



HAL
open science

Étude de l'évolution des contacts moules / pains de mie au cours de la cuisson en fonction des propriétés de surface des moules

Lucie Huault

► **To cite this version:**

Lucie Huault. Étude de l'évolution des contacts moules / pains de mie au cours de la cuisson en fonction des propriétés de surface des moules. Génie des procédés. AgroParisTech, 2016. Français. NNT : 2016AGPT0038 . tel-02932258

HAL Id: tel-02932258

<https://pastel.hal.science/tel-02932258>

Submitted on 7 Sep 2020

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

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

N°: 2016 AGPT 0038

Doctorat AgroParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (AgroParisTech)

Spécialité : Génie des Aliments

présentée et soutenue publiquement par

Lucie HUAULT

Le 23 Juin 2016

Suivi de l'adhésion de pains de mie au cours du vieillissement de moules de cuisson et impact sur la production de néoformés

Directeur de thèse : **Pierre GIAMPAOLI**
Co-Directrice de thèse : **Sophie BISTAC**
Co-Encadrement de la thèse : **Véronique BOSC**

Jury

M. Eric PAPON, Professeur, LCPO, Université de Bordeaux
M. Frédéric TESSIER, Professeur, INSERM-LIRIC, Université de Lille 2
Mme Dominique CHAMPION, Professeur, UMR PAM, AgroSupDijon
M. Richard ROCCA-POLIMENI, Ingénieur de Recherche, UMR GENIAL, AgroParisTech
M. Pierre GIAMPAOLI, Professeur, UMR GENIAL, AgroParisTech
Mme Véronique BOSC, Maître de conférences, UMR GENIAL, AgroParisTech
Mme Sophie BISTAC, Professeur, LPIM, Université de Haute-Alsace
M. Alain LEBAIL, Professeur, GEPEA, ONIRIS

Rapporteur
Rapporteur
Présidente de Jury
Examineur
Directeur de thèse
Co-Encadrante
Invitée Co-Directrice de thèse
Invité

Table des matières

Table des matières	1
Tables des Figures	7
Liste des Tableaux.....	15
Abréviations et Nomenclature.....	17
Introduction.....	19
Première partie : Travaux antérieurs.....	23
Chapitre 1 Elaboration et caractéristiques des pâtes et pains.....	25
I Rôle des ingrédients	25
<i>I. 1. Farine</i>	25
I. 1. 1. Les protéines	27
I. 1. 2. L'amidon	29
<i>I. 2. L'Eau</i>	30
<i>I. 3. Les fibres</i>	30
<i>I. 4. Les lipides</i>	31
<i>I. 5. Les émulsifiants</i>	32
<i>I. 6. Le saccharose</i>	33
II Rôle des étapes de fabrication.....	35
<i>II. 1. Effet du pétrissage</i>	35
<i>II. 2. Etape de boulage</i>	37
<i>II. 3. Effet du façonnage</i>	37
<i>II. 4. Influence de la fermentation</i>	37
<i>II. 5. Effet de la cuisson : transformation de la pâte en pain</i>	38
II. 5. 1. Transferts thermiques et de matières	38
II. 5. 1. 1. Transferts thermiques.....	38
II. 5. 1. 2. Transferts de matière	40
II. 5. 2. Transformations physico-chimiques	41
II. 5. 2. 1. Transformation des protéines du gluten	41
II. 5. 2. 1. 1. Dépliection des protéines	41
II. 5. 2. 1. 2. Coagulation des protéines du gluten	41
II. 5. 2. 2. Transformation thermique de l'amidon.....	42
II. 5. 2. 3. Transformations physico-chimiques dans la pâte et la mie	43
II. 5. 2. 4. Transformations physico-chimiques de la croûte.....	44

Chapitre 2 Réactivité chimique	47
I Trois exemples de néoformés.....	48
I. 1. Disponibilité des substrats dans le pain.....	48
I. 2. Mécanismes réactionnels et conditions.....	49
I. 2. 1. Acrylamide	51
I. 2. 2. Nε-(Carboxyméthyl)lysine (CML).....	52
I. 2. 3. Furane.....	53
II Méthodes de mesure	55
II. 1. Mesures globales.....	55
II. 1. 1. Mesure de couleur	55
II. 1. 2. Spectroscopie de fluorescence	56
II. 2. Mesures spécifiques : cas du furane.....	57
Chapitre 3 Phénomènes d'adhésion et caractérisations	61
I Les théories de l'adhésion	62
I. 1. Théorie thermodynamique	62
I. 2. Théorie de l'ancrage mécanique.....	64
II Propriétés adhésives de produits sensibles à la pression	65
II. 1. Les Adhésifs Sensibles à la Pression (ASP)	65
II. 2. Implication de chacune des deux contributions.....	66
II. 2. 1. Influence des propriétés de surface du substrat.....	66
II. 2. 2. Influence des propriétés de l'adhésif.....	67
II. 2. 2. 1. Effet de la composition	68
II. 2. 2. 2. Effet du procédé	69
III Caractérisation de l'adhérence	71
III. 1. Différentes méthodes utilisées.....	71
III. 2. Grandeurs caractéristiques des courbes d'adhérence	73
III. 3. Les paramètres influençant les mesures d'adhérence	74
III. 4. Les modes de rupture	76
 Deuxième partie Etude expérimentale.....	 79
Stratégie de la thèse	81
Matériels et méthodes	85
Chapitre 1 Fabrication et caractérisations de pâte et pain de mie	87
I Formules des pâtes à pain	87
II Préparation des pâtes.....	88
II. 1. Pâte destinée aux tests d'adhérence (rhéomètre).....	88
II. 2. Pâte destinée à la fabrication de pain.....	89
III Cuisson des pains.....	90
IV Caractérisation des produits céréaliers.....	92

IV. 1. Caractérisation des pâtes	92
IV. 1. 1. Mesures de propriétés rhéologiques de la pâte	92
IV. 1. 1. 1. Propriétés viscoélastiques en dynamique	92
IV. 1. 1. 2. Propriétés rhéologiques aux grandes déformations	93
IV. 1. 2. Observations par microscopie optique en lumière polarisée	94
IV. 1. 3. Détermination de teneur en eau	94
IV. 1. 4. Mesure des énergies de surface	95
IV. 2. Caractérisation physique et physico-chimique des pains	96
IV. 2. 1. Détermination de la teneur en eau dans la croûte de pain	96
IV. 2. 2. Détermination du volume des pains	97
IV. 3. Caractérisation de la réactivité sur les pains (étude de la croûte)	97
IV. 3. 1. Quantification du furane	97
IV. 3. 1. 1. Préparation des échantillons	97
IV. 3. 1. 1. 1. Préparation des solutions standards	97
IV. 3. 1. 1. 2. Echantillonnage du pain	98
IV. 3. 1. 2. Description de la méthode d'analyse du furane	98
IV. 3. 1. 2. 1. Paramètre GC/MS	98
IV. 3. 1. 2. 2. Paramètres d'extraction par HS-statique et HS-trap	99
IV. 3. 2. Quantification de l'acrylamide dans la croûte de pain	99
IV. 3. 3. Quantification de la Carboxyméthyl lysine (CML)	99
IV. 3. 4. Détermination de la couleur	99
IV. 3. 5. Analyse des pains par fluorescence	100
IV. 4. Caractérisation de l'adhésion : Mesures de force de démoulage et Tests d'adhérence	102
IV. 4. 1. Méthodologie de mesure de force de démoulage	102
IV. 4. 2. Tests d'adhérence	105
IV. 4. 2. 1. Description du dispositif pour les tests d'adhérence (systèmes modèles)	105
IV. 4. 2. 2. Différentes étapes du test d'adhérence	105
IV. 4. 2. 3. Grandeurs extraites des mesures	106
Chapitre 2 Surfaces étudiées	109
I Etude des moules	109
I. 1. Moules de cuisson et plaquettes revêtues	109
I. 2. Description des vieillissements en usine des moules industriels	111
I. 3. Outils de caractérisation des surfaces	112
I. 3. 1. Mesure de rugosité	112
I. 3. 2. Microscopie optique	112
I. 3. 3. Mesure d'angles de contact	112
I. 3. 4. Analyse en ATR-IR	112
I. 3. 5. Mesure de fluorescence	112
II Surfaces modèles en verre	113
II. 1. Description des surfaces	113
II. 2. Protocole de greffage	113
Résultats et Interprétations	115

Chapitre 1 Vieillessement des moules de cuisson industriels.....	117
I Evolution globale des moules	117
II Evolution des surfaces des revêtements des moules	118
II. 1. Evolution des propriétés physiques	119
II. 2. Evolution des propriétés chimiques et physicochimiques des surfaces.....	121
II. 2. 1. Analyses de mouillabilité	121
II. 2. 2. Effet du vieillissement sur les signaux de fluorescence	123
III Bilan des résultats sur le vieillissement des surfaces.....	124
Chapitre 2 Effet du vieillissement des moules industriels sur les forces de démoulage	125
I Mise au point d'une méthode de quantification des forces nécessaires au démoulage.....	125
II Effet du vieillissement des surfaces des moules industriels sur le démoulage	127
II. 1. Effet des propriétés des revêtements	127
II. 2. Influence de la formule	129
Chapitre 3 Evolution des forces de démoulage au cours de la cuisson	133
I Evolution de la force de démoulage au cours de la cuisson du produit de référence.....	134
II Effet de la formule sur l'évolution des forces de démoulage au cours de la cuisson	136
II. 1. Effet de la nature de la matière grasse	136
II. 2. Effet de la présence des fibres.....	137
Chapitre 4 Evolution de l'adhésion de la pâte à pain au cours de la cuisson : Tests d'adhérence sur rhéomètre.....	141
I Optimisation des paramètres du test d'adhérence d'une pâte référence au contact d'une surface de verre hydrophobe.....	142
I. 1. Rappel du principe du test d'adhérence	142
I. 2. Paramètres de mise au contact	142
I. 3. Conditions de montée en température et caractéristiques physiques des pâtes	143
I. 4. Durée de conservation de la pâte.....	144
II Evolution de l'adhésion d'une pâte à pain au cours de la cuisson au contact d'une surface modèle	145
II. 1. Propriétés d'adhésion de la formule Réf.....	146
II. 1. 1. Evolution de l'adhérence au contact d'une surface de faible énergie.....	146
II. 1. 2. Adhérence au regard des propriétés rhéologiques	149
II. 1. 2. 1. Evaluation des qualités d'adhésif sensible à la pression de la pâte au cours du chauffage	149
II. 1. 2. 2. Evolution des propriétés rhéologiques de la pâte Réf au cours du chauffage	150
II. 1. 2. 2. 1. Caractéristiques viscoélastiques	150
II. 1. 2. 2. 2. Caractéristiques rhéologiques aux grandes déformations	152
II. 1. 2. 3. Relation entre les propriétés rhéologiques et les propriétés d'adhérence	153
II. 1. 2. 4. Evolution de l'énergie de surface de la pâte au cours du chauffage.....	155
II. 1. 3. Evolution de l'adhérence de la pâte au contact d'une surface de haute énergie.....	156
II. 2. Effet de la formule sur l'adhérence des pâtes au cours du chauffage	158
II. 2. 1. Effet de la nature et de l'état de la matière grasse	158

II. 2. 1. 1. Effet sur les propriétés viscoélastiques de la pâte	158
II. 2. 1. 2. Effet de la nature et de l'état de la matière grasse sur les propriétés d'adhérence	158
II. 2. 1. 2. 1. Adhérence au contact d'une surface de faible énergie	159
II. 2. 1. 2. 2. Influence du contact avec une surface de haute énergie	160
II. 2. 2. Effet de l'ajout de fibres	161
II. 2. 2. 1. Effet de l'ajout de fibres sur les propriétés viscoélastiques	161
II. 2. 2. 2. Effet de l'ajout de fibres sur les propriétés d'adhérence de la pâte	162
III Effet du vieillissement des moules sur l'adhérence de la pâte au cours de la cuisson	164
Chapitre 5 Réactivité chimique à l'interface	167
I Choix des marqueurs de la réactivité chimique du pain	168
<i>I. 1. Mise au point de la méthode de quantification du furane</i>	<i>168</i>
I. 1. 1. Etude de faisabilité de l'utilisation de HS-trap pour la quantification du furane	168
I. 1. 2. Validation de la méthode sur des échantillons de pain	169
<i>I. 2. Choix des marqueurs chimiques</i>	<i>170</i>
I. 2. 1. Etude sur la formule Réf (à base de farine raffinée)	170
I. 2. 2. Effet formule sur la réactivité	171
II Effet du vieillissement sur la réactivité chimique du pain	173
III Effet sur le signal de fluorescence et utilisation et validation du modèle mathématique	175
<i>III. 1. Validité de prédiction d'acrylamide et de CML dans des pains, en fonction du vieillissement</i>	<i>175</i>
<i>III. 2. Effet formule</i>	<i>177</i>
Discussion générale et Conclusion	181
Annexes	189
Références bibliographiques	193

Tables des Figures

Figure 1 : Schéma d'un grain de blé (Surget & Barron 2005; Barron et al. 2012)	26
Figure 2 : Composition des protéines de la farine. Schéma issu du rapprochement des classifications d'Osborne et Shewry (Feillet 2000). Les protéines fonctionnelles sont solubles dans l'eau alors que les autres protéines ne sont pas solubles dans l'eau	27
Figure 3 : Image obtenue par microscopie électronique à balayage de granules d'amidon de blé (Li et al. 2011).....	29
Figure 4 : Image obtenue par microscopie confocale de la structure interne d'un granule d'amidon (A), Schéma de cette structure interne (B) et grossissement d'une zone semi-cristalline (C)(Tester & Morrison 1990; Donald et al. 2001; Schirmer et al. 2013).	29
Figure 5 : Structure des polymères d'amylose et d'amylopectine (Tester & Morrison 1990)	30
Figure 6 : Lipides endogènes de la farine de blé (Bram Pareyt et al. 2011).....	32
Figure 7 : molécules de stéaroyl lactilate de sodium (SSL) et esters mono- et diacétyltartriques de monoglycérides (DATEM).....	33
Figure 8 : Structure chimique du saccharose.....	34
Figure 9: Diagramme de fabrication du pain (adapté de (Feillet 2000))	35
Figure 10 : Schéma de l'action du pétrissage sur la formation et l'orientation du réseau de gluten. Début de pétrissage où le réseau n'est pas formé (A) et état optimal de développement du réseau (B) (Létang et al. 1999).....	36
Figure 11 : Schéma des transferts thermiques et des transferts de matière au cours de la cuisson de pain (Thorvaldsson & Skjoldebrand 1998; Wagner 2005; Sakin et al. 2007; Nicolas et al. 2014)	39
Figure 12 : Profil de températures au cours de la cuisson en moule d'un pain. (a) Surface supérieure du pain, (b) base du pain, (c) bord du pain, (d) 1 cm au-dessus de la base du pain, (e) 6,8 cm de la base du pain, (f) centre du pain ou 4,6 cm de la base du pain et (g) 3,5 cm de la base du pain (Hauteur totale = 9 cm) (Thorvaldsson & Skjoldebrand 1998).....	40
Figure 13 : Etat de l'amidon sous l'effet de la température (adapté de Goesaert et al., 2008).....	42
Figure 14 : Evolution de la viscosité complexe de pâtes de farine en fonction de la température (Vanin et al. 2013).....	43
Figure 15 : Images de microscopie électronique à balayage environnemental (MEBe) de croûte de pain cuit en moule à 240 °C avec injection de vapeur (Besbes et al. 2013).....	45
Figure 16 : voies de synthèse de l'acrylamide (Zyzak et al. 2003)	51
Figure 17 : Voies de synthèse de la CML à partir de résidus lysine liée à une protéine	53

Figure 18 : Principales voies de synthèse des furanes à partir des acides aminés, de sucres, de l'acide ascorbique et des PUFA (Perez Locas & Yaylayan 2004)	54
Figure 19 : Système colorimétrique CIE L* a* b*	56
Figure 20 : Représentation schématique d'une goutte de solvant déposée sur la surface d'un substrat où γ_{sl} est la tension à l'interface solide-liquide, γ_{lv} est la tension à l'interface liquide-vapeur et γ_{sv} est la tension à l'interface solide-vapeur.	63
Figure 21 : Représentation schématique de l'effet de la rugosité sur l'angle de contact.	64
Figure 22 : Travail d'adhésion d'échantillons de beurre de cacao (carrés vides) et de chocolat noir (carrés pleins noirs) à 15 °C après 60 min de contact avec des surfaces présentant des énergies différentes (Keijbets et al. 2009)	66
Figure 23 : Formules chimiques des deux polymères perfluorés, le polytetrafluoroéthylène (PTFE) et le perfluoroalkyl (PFA) (Ebnesajjad 2011)	67
Figure 24 : Evolution d'énergie de séparation en fonction du module élastique (G') et de la teneur en eau (47% 45% et 43%) pour deux farines différentes (SR et OR)(Ghorbel & Launay 2014).	69
Figure 25 : Evolution de l'adhérence (énergie et force) et du module élastique (G') en fonction de la température pour une pâte de farine en contact avec une surface en cuivre (Heddleson et al. 1993) .	71
Figure 26 : Test par pelage (180 °C) entre une bande de pâte (soutenue par une bande Velcro) et un substrat flexible (Dobraszczyk 1996).....	72
Figure 27 : Système de mesure d'adhérence de pâte de farine avec système d'extrusion (Chen & Hosoney 1995)	72
Figure 28 : Déformation d'une pâte à bagel (farine, eau, sel) au cours de la séparation (surface circulaire en plexiglass) au regard de l'évolution de la force. Adapté de (Couch & Binding 2003)	73
Figure 29 : Evolution de l'énergie de séparation en fonction de la vitesse de retrait du mobile pour une pâte de farine contenant 45% d'eau (surface au contact (PMMA) (adapté de (Ghorbel & Launay 2014))	74
Figure 30 : Evolution de l'énergie de séparation (test de pelage) en fonction de l'épaisseur de pâte	75
Figure 31 : Comportement des ASP au cours de l'étape de séparation (Aymonier-Marçais 2001)	77
Figure 32 : Diagramme de fabrication des pains de 500 g (gauche) et des pains de 50 g (droite).	90
Figure 33 : Moule industriel instrumenté avec deux capteurs de température fixés sur les faces extérieures du moule. Un capteur est placé sur le fond du moule alors que le second est placé sur un côté (A) et profils de montée en température pour les moules de format industriel et de petit format (B) (n=3).	91
Figure 34 : Schéma de principe du rhéomètre MCR1 (Anton Paar, Autriche) pour un test dynamique en oscillation, où R est le rayon du mobile et h l'entrefer	92

<i>Figure 35 : Exemple de courbe pour les relevées de pente (module) et de valeurs de contrainte pour des déformations de 10% et 35%.</i>	<i>94</i>
<i>Figure 36 : Représentation graphique du modèle d'Owens-Wendt.....</i>	<i>96</i>
<i>Figure 37 : Système colorimétrique CIE L* a* b*</i>	<i>100</i>
<i>Figure 38 : Zones de mesure de la couleur. 3 répétitions de mesures ont été faites dans chaque zone (sur un bord et sur le fond).....</i>	<i>100</i>
<i>Figure 39 : Système de démoulage à 8 tiges pour pains industriels</i>	<i>102</i>
<i>Figure 40 : Schéma en vue transversale des 4 étapes de mesure de force de démoulage : Positionnement du moule sur le texturomètre (A), abaissement du texturomètre et du système de démoulage au niveau du pain (B), positionnement manuel des tiges dans le pain à travers le système de démoulage (C) et démoulage du pain avec mesure de forces en fonction du déplacement du système de mesure (D).</i>	<i>102</i>
<i>Figure 41 : Dispositif de mesures de force de démoulage des pains de petit format et différentes étapes de mesures : Positionnement du moule sur le texturomètre (A et B), insertion du système de retrait pilotée par le texturomètre à 4 mm.s⁻¹ (C) et démoulage du pain avec mesure de forces en fonction du déplacement du système de mesure (D).</i>	<i>103</i>
<i>Figure 42 : Exemples de profil de force de démoulage de pains de format industriel pour des comportements au démoulage différents (A) : — démoulage sans résistance ; - - - démoulage avec résistance ; - - - démoulage impossible. Grandeurs caractéristiques lors de démoulages avec résistance (B) : force maximale de démoulage (F_{max}) et énergie de démoulage.....</i>	<i>104</i>
<i>Figure 43 : Schéma du dispositif de mesure d'adhérence couplé à un rhéomètre</i>	<i>105</i>
<i>Figure 44 : Schéma du test d'adhérence en trois étapes.....</i>	<i>106</i>
<i>Figure 45 : Profil de force d'adhérence en fonction de la distance de déplacement du mobile.....</i>	<i>107</i>
<i>Figure 46 : Structure chimique des PFA.....</i>	<i>109</i>
<i>Figure 47 : Plaquettes découpées dans les moules de modalité SIL 810 (A) et SIL 890 (B).....</i>	<i>110</i>
<i>Figure 48 : Photographies des moules de format industriel (A) et de petit format (B) et leurs dimensions.</i>	<i>110</i>
<i>Figure 49 : Schéma de la découpe des plaquettes.....</i>	<i>111</i>
<i>Figure 50 : Représentation d'une molécule d'hexadécyltriméthoxysilane.....</i>	<i>113</i>
<i>Figure 51 : Moules ayant subi 800 cycles de vieillissement.....</i>	<i>118</i>
<i>Figure 52 : Schéma de découpe des plaquettes dans un moule</i>	<i>119</i>
<i>Figure 53 : Images de microscopie optique de plaquettes issues des zones périphériques des bords des moules pour les trois types (SIL 810 Référence, SIL 810 Rugueux et SIL 890) et trois niveaux de vieillessement (0, 600 et 800 cycles). Les valeurs de rugosité Ra et Rz sont données en μm.</i>	<i>120</i>

Figure 54 : Image de microscopie optique de plaquettes issues des zones périphériques du fond des moules pour les trois revêtements (SIL 810 Référence, SIL 810 Rugueux et SIL 890) et différents niveaux de vieillissement (0 et 800 cycles). Les valeurs de rugosité sont données en μm	121
Figure 55 : Exemples de profil de force de démoulage pour des comportements au démoulage différents (A) : — démoulage sans résistance ; - - - démoulage avec résistance ; - - - démoulage impossible. Grandeurs caractéristiques lors de démoulanges avec résistance (B) : force maximale de démoulage (F_{max}) et énergie de démoulage.	125
Figure 56 : Représentation descriptive de l'effet de la vitesse de démoulage ($2,5$ 10 et $20 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) et du temps entre la sortie du four et le démoulage sur la résistance au démoulage (énergie et force de démoulage) pour des pains de petit format et sous-cuits (5 min à 200°C).....	127
Figure 57 : Fréquence des pains démoulés sans résistance (vert), fréquence des pains démoulés avec une résistance (Orange) et fréquence des pains impossibles à démouler (rouge) pour chacun des trois revêtements (SIL810 Référence, SIL810 Rugueux et SIL890) ayant subi des niveaux de vieillissement différents (0, 600 et 800 cycles).	128
Figure 58: Énergie de démoulage pour les 3 types de moules (SIL 810 référence, SIL 810 rugueux et SIL 890). Les valeurs sont données uniquement pour les pains démoulés avec une résistance.	128
Figure 59 : Fréquence des pains démoulés sans résistance (vert) et fréquence des pains démoulés avec une résistance (Orange) pour 4 formules (Réf, Marga, Fibr1 et Indus) ayant subi 0 cycle (A) et 600 cycles (B) de vieillissement ($n=3$ sauf pour Réf-0 cycle où $n=9$).	130
Figure 60 : Énergie de démoulage des pains pour différentes formules et par niveau de vieillissement. 0 cycle (A) et 600 cycles (B). Les valeurs sont données uniquement pour les pains démoulés avec une résistance.	130
Figure 61 : Effet de la température sur le volume des pains (A), sur la teneur en eau de croûte prélevée sur les bords (B) et sur de la couleur (L^*) de la croûte prélevée sur les bords (C).	134
Figure 62 : Image de pain non démoulé mettant en évidence une zone où la croûte est restée collée au moule.....	135
Figure 63 : Evolution de l'énergie de démoulage en fonction de la température (A) et de la teneur en eau de la croûte prélevée au niveau des bords (B).	135
Figure 64 : Evolution de l'énergie de démoulage en fonction de la teneur en eau pour les formules Réf (losanges noirs) et Marga (losanges gris).	137
Figure 65 : Evolution de l'énergie de démoulage en fonction de la teneur en eau pour la formule Fibr1 (triangles gris) et pour la formule Réf (losanges noirs).	137
Figure 66 : Profil de force d'adhérence en fonction de la distance de déplacement du mobile.....	142
Figure 67 : Aspect de 3 bandes de pâte après séparation à 35°C selon que le contact avec la surface solide est homogène ou hétérogène avec une pression de $0,5 \text{ N}$ ou de 2 N sur la pâte.	143

<i>Figure 68 : Propriétés viscoélastiques de la pâte crue en fonction du temps de conservation (20, 40, 60 et 100 min) dans un flacon hermétique à 20 °C. Valeurs de G' et de G'' données en fonction de la fréquence d'oscillation.</i>	145
<i>Figure 69 : Exemples de profil de force d'adhérence obtenus pour la formule Réf aux températures lors de la séparation d'une surface de faible énergie.</i>	146
<i>Figure 70 : Effet de la température sur l'adhérence de la pâte à pain (énergie et force maximale) en contact avec une surface hydrophobe (n=3)</i>	147
<i>Figure 71 : Etape de séparation à 35 °C entre une pâte de formule Réf et une surface de faible énergie (et hydrophobe)</i>	148
<i>Figure 72: Energie d'adhérence de la pâte de formule Réf à 35 °C, 66 °C et 83 °C en fonction de la force de compression avant séparation</i>	149
<i>Figure 73: Effets de la température sur les propriétés viscoélastiques (module élastique : points noirs et tan δ : formes vides) de la pâte à pain (formule Réf)</i>	150
<i>Figure 74 : Images de microscopie en lumière polarisée de granules d'amidon en solution dans l'eau et extraits d'échantillons de pâte ayant subi un chauffage à différentes températures (échelle : 100 μm).</i>	151
<i>Figure 75 : Effet de la température sur l'énergie d'adhérence, le module élastique (graphique de gauche) ainsi que sur la force maximale (graphique de droite).</i>	153
<i>Figure 76 : Effet de la température sur l'énergie d'adhérence et la valeur de tan δ</i>	154
<i>Figure 77 : Comparaison des effets de la température sur l'énergie de séparation de la pâte Référence avec deux surfaces différentes, l'une hydrophobe et la second hydrophile. Les barres pleines correspondent aux ruptures adhésives, les barres avec avec losanges à une rupture adhésive/cohésive pour au moins 1 des 3 répétitions.</i>	156
<i>Figure 78 : Images des bandes de pâte (bas) et du mobile (haut) après séparation à 66°C, 72°C et 83 °C pour la formule Réf et la surface de haute énergie (à 66 °C :1 rupture adhésive/cohésive sur 3, à 72 °C 3 ruptures adhésives/cohésives sur 3 et à 83 °C : 2 ruptures adhésives/cohésives sur 3)</i>	157
<i>Figure 79 : Comparaison de l'effet de la température sur les modules élastiques et les tan δ des pâtes Réf (formes pleines) et Marga (croix et losanges vides).</i>	158
<i>Figure 80 : Effet de la température sur l'energie totale de séparation (graphique de gauche) et sur la force maximale (graphique de droite) pour deux formules : Référence (carrés vides) et Margarine (croix). Les marques rouges correspondent à un mode de rupture mixte contrairement aux autres marques (rupture adhésive).</i>	159
<i>Figure 81 : Images des bandes de pâte (bas) et du mobile (haut) après séparation pour deux répétitions à 66°C et 72°C et pour la formule margarine et la surface de faible énergie.</i>	159

Figure 82 : Effet de la formule (Réf en noir et Marga en gris) sur l'énergie de séparation en fonction de la surface au contact, l'une hydrophobe et la second hydrophile pour deux températures différentes (35 °C et 57 °C).....	161
Figure 83 : Comparaison de l'effet de la température sur les modules élastiques et les $\tan \delta$ des pâtes Réf (formes noires) et Fibr2 (formes grises).	162
Figure 84 : Effet de la température sur l'adhérence (Energie totale d'adhérence (graphique de gauche) et Force maximale (graphique de droite)). Les formes noirs vides et pleins correspondent à la formule Référence alors que les formes grises correspondent à la formule Fibr2.	163
Figure 85 : Evolution de l'énergie d'adhérence en fonction de la température et du niveau de vieillissement des revêtements SIL 810 Référence (A) et SIL 890 (B) (n=3 sauf à 97 °C où n=1)	164
Figure 86 : Droite d'ajouts dosés du furane (68 m/z) obtenue par l'analyse en HS-static GC/MS (losange) et en HS-Trap GC/MS (croix).....	168
Figure 87 : Exemple de droite d'ajouts dosés pour la quantification du furane dans un échantillon de croûte de pain	169
Figure 88 : Quantité de furane (rapport à la mat. sec), acrylamide (par rapport à la mat. Tot) et CML (par rapport à la mat. Tot.) dans la croûte de pain de formule Réf et cuit en moule 0 cycle.....	171
Figure 89 : Quantités de furane, d'acrylamide et de CML en fonction de la formule (moule 0 cycle de cuisson) Echantillons prélevés sur les bords.	172
Figure 90 : Effet du vieillissement (0 et 800 cycles) sur la production de Furane, d'acrylamide et de CML au niveau de la croûte prélevée sur le fond des pains de formule Réf.....	173
Figure 91 : Effet du vieillissement (0 et 800 cycles) sur la production de Furane, d'acrylamide et de CML au niveau de la croûte prélevée sur les bords des pains de formule Réf	173
Figure 92 : Comparaisons des données d'acrylamide issues d'analyses chimiques conventionnelles (formes pleines) et les données issues de la prédiction (formes striées) obtenue à partir du modèle mathématique associé au traitement des données de fluorescence pour des échantillons de croûte prélevés sur le fond (A) et les bords (B) de pains préparés à partir de la formule Réf et cuits dans les moules SIL 810 référence.	176
Figure 93 : Comparaison des données de CML issues d'analyses chimiques conventionnelles (formes pleines) et les données issues de la prédiction (formes striées) obtenue à partir du modèle mathématique associé au traitement des données de fluorescence pour des échantillons de croûte prélevés sur le fond (A) et les bords (B) de pains préparés à partir de la formule Réf et cuits dans les moules SIL 810 référence (valeurs de CML par rapport à mat. Tot.)	176
Figure 94 : Quantité d'Acrylamide (A) et de CML (B) en fonction des valeurs prédites.	178

Figure 95 : Données prédites en fonction des valeurs mesurées par analyses conventionnelles pour l'acrylamide (A) et la CML (B). Données ayant servi à la calibration (losanges noirs) et données ayant servi à la validation (carrés vides) (Données fournies par Spectralys Innovation) 179

Figure 96 : Représentation schématique d'un diagramme d'état « température-teneur en eau » des deux composants principaux d'une farine de blé, où T_g correspond aux températures de transition vitreuse et $T_{g\text{élat}}$ aux températures de gélatinisation de l'amidon en noir (Cuq et al. 2003). Les points correspondant aux cuissons de la formule Réf ont été placés sur le schéma (en couleur). 183

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Distribution histologique des principaux constituants du grain de blé. T % correspond au pourcentage dans le tissu en question alors que G % correspond au pourcentage total dans le grain de blé (Feillet 2000).	26
Tableau 2 : Répartition des protéines dans une farine raffinée et dans le son (% de protéines totales) (Feillet 2000).....	27
Tableau 3 : Pourcentage de résidus totaux protéiques (%) (Feillet 2000).	28
Tableau 4 : Teneur en eau en fin de cuisson de différentes zones de pains cuits en moules ouverts	40
Tableau 5 : Toxicité humaine, dose limite et occurrence dans le pain (International Agency for Research on Cancer 1995; Birlouez-Aragon et al. 2010; Joint FAO/WHO expert committee on food additives 2010; EFSA 2015).....	47
Tableau 6 : Pourcentage de résidus totaux protéiques (%) (Feillet 2000).	48
Tableau 7 : Répartition des protéines dans une farine raffinée et dans le son (% de protéines totales) (Feillet 2000).....	49
Tableau 8 : Niveaux de néoformés quantifiés dans des échantillons de pain en fonction des conditions de fabrication.....	50
Tableau 9 : Effet du temps de contact sur l'énergie d'auto-adhésion de rubans adhésifs (Gent & Kim 1990).....	75
Tableau 10 : Détails des formules utilisées dans le cadre de cette étude (valeurs en g pour 100 g de farine ou farine + prémix céréales)	87
Tableau 11 : Détails des trois étapes du test de viscoélasticité réalisés sur le rhéomètre en dynamique.	93
Tableau 12 : Tensions superficielles des liquides utilisés pour les mesures d'angles de contact	95
Tableau 13 : Modalités de revêtement utilisées en fonction des géométries étudiées.....	111
Tableau 14 : Valeurs d'angles de contact de l'eau (en °) sur les trois types de surfaces avant vieillissement (n=20 et deux plaquettes analysées). Les valeurs à $\pm 1^\circ$ près.....	122
Tableau 15 : Energie de surface (mJ.m^{-2}) des surfaces prélevées au niveau de zones périphériques des bords et du fond des moules pour les trois revêtements et les trois niveaux de vieillissement (n=20 gouttes et 2 plaquettes sont analysées). Les valeurs sont données à $\pm 2 \text{ mJ.m}^{-2}$	123
Tableau 16 : Matrice des corrélations. Les valeurs de corrélation en gras sont significatives (seuil de 5%).....	126

<i>Tableau 17 : Températures du bord d'un moule maximales atteintes après différents temps de cuisson dans un four à 200 °C.....</i>	<i>134</i>
<i>Tableau 18 : Propriétés de la pâte pendant les tests d'adhérence avant arrachement: température à l'interface entre la pâte et le mobile (ligne1), différence de température entre l'interface pâte-mobile et l'interface entre la plaque protectrice et la pâte (ligne 2), teneur en eau par rapport à la matière totale (Variation 2% max) (ligne 3) et expansion du volume de la pâte sous le mobile (n=3) (ligne 4).....</i>	<i>144</i>
<i>Tableau 19 : Angle de contact avec l'eau et tension superficielle des surfaces de verre non greffées et greffées avec des chaînes alkyl silane-CH₃.</i>	<i>146</i>
<i>Tableau 20 : Effet de la température sur les ratios d'énergies et de distances obtenus pour la formule Réf en contact de la surface hydrophobe en verre.....</i>	<i>147</i>
<i>Tableau 21 : Effet de la température sur les propriétés rhéologiques aux grandes déformations de la pâte à base d'huile de colza). A 35% de déformation, le seuil de plasticité est dépassé pour toutes les températures.</i>	<i>152</i>
<i>Tableau 22 : Energie de surface des échantillons de pâte de formule Réf non chauffée (ND) et chauffée (C) à 72 °C (mJ.m⁻²) et composantes polaire et dispersive.....</i>	<i>155</i>
<i>Tableau 23 : Energies de surfaces des échantillons de pâte non chauffée en fonction de leur formule (mN.m⁻¹).....</i>	<i>160</i>

Abréviations et Nomenclature

ACP : Analyse en composante principale
ASP : Adhésifs sensibles à la pression
ATR-IR : Spectroscopie Infrarouge à réflectance totale atténuée
CML : Carboxyméthyllysine
GC/MS : Chromatographie en phase gazeuse / Spectrométrie de masse
LD : Limite de détection
LQ : Limite de quantification
PARAFAC : Analyse de facteurs parallèles
PFA : Perfluoroalkoxy

Propriétés d'adhésion :

F_{\max} (N) : Force maximale d'adhérence
 W_0 (mJ.m⁻²) : Travail thermodynamique d'adhésion

Propriétés de surface :

R_a (μm) : Rugosité – Ecart moyen arithmétique
 R_z (μm) : Rugosité – Amplitude maximale du profil
 γ_s (mN.m⁻¹) : Energie de surface
 γ_s^p (mN.m⁻¹) : Composante polaire de l'énergie de surface
 γ_s^d (mN.m⁻¹) : Composante apolaire de l'énergie de surface

Propriétés rhéologiques :

G' (Pa) : Module élastique ou conservatif
 G'' (Pa) : Module visqueux ou dissipatif
 G (Pa) : Module
 δ (°) : Angle de perte
 γ (%) : Déformation de cisaillement
 σ (Pa) : Contrainte de cisaillement

Introduction

Les revêtements anti-adhésifs ont été développés dans le but de limiter les problèmes de démoulage. Dans l'industrie agroalimentaire, ils permettent dans certains cas d'éliminer totalement l'utilisation d'agent de démoulage tel que les huiles. Les revêtements perfluorés utilisés comme anti-adhésifs dans de nombreux ustensiles en contact avec les aliments, font l'objet de diverses interrogations. En effet, au cours des cycles successifs d'utilisation, ces revêtements sont soupçonnés d'être dégradés au cours de la cuisson à haute température. Ce phénomène entrainerait potentiellement la vaporisation de composés délétères, ainsi que la migration de composés endogènes de type acide perfluorooctanoïque (PFOA) et acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) vers les aliments en question. De plus, au cours des cycles d'utilisation, le vieillissement des revêtements est suspecté de conduire à la formation accrue de composés néoformés lors de la cuisson des aliments, présentant donc un risque pour la santé des consommateurs.

Des industriels de la panification ont identifié des problèmes de démoulage des pains de mie liés à l'usure progressive des moules de cuisson utilisés sur les lignes de production. Ainsi, ces problèmes se produisant de façon aléatoire, occasionnent une réduction du rythme de la production. Certaines formules de pains de mie favoriseraient par ailleurs la survenue des problèmes de démoulage, notamment des formules « cleanLabel », à savoir des formules sans additif. Le démoulage est influencé par les interactions entre le revêtement et le pain, qui dépendent des propriétés de chacun d'eux.

Au cours des fabrications successives de pains, les revêtements perfluorés subissent des contraintes d'humidité (fermentation à 80% d'humidité) et des contraintes thermiques importantes (cuissons jusqu'à 230 °C) pouvant altérer leurs propriétés. De plus, ces contraintes sont subies au contact d'aliments, eux-mêmes étant le siège de transformations physiques et chimiques au cours de la cuisson. Et par ailleurs, des chocs mécaniques peuvent également endommager les revêtements.

Dans ce contexte, le projet « Satin -11-ALID-0004 », financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), réunit 10 partenaires académiques et industriels autour de la problématique du vieillissement de revêtements perfluorés (PFA). Le consortium avait pour objectif de fournir des connaissances et des technologies liées à la fabrication de pain de mie et de biscottes en moule, pour un meilleur contrôle des risques chimiques associés aux revêtements perfluorés, et une meilleure connaissance des interactions à l'interface moule/pain de mie.

Ces objectifs ciblaient le développement d'un dispositif de cuisson à basse température et sous vide, limitant les risques de dégradations des revêtements dans le but d'améliorer leur durée de vie. Le développement de revêtements innovants plus durables était également prévu. Par ailleurs, le projet prévoyait de fournir aux industriels des outils d'identification de l'avancée du vieillissement. Les technologies pressenties étaient des capteurs basés sur des mesures de fluorescence frontale

(détection de néoformés sur le pain) et sur des mesures optiques (sur moule), l'intérêt étant que ces mesures sont non destructives et facilement mises en œuvre en usine.

Dans un premier temps, les différents acteurs du projet Satin se sont concentrés sur la mise en évidence et la quantification des conséquences du vieillissement des revêtements en termes de risques chimiques, de conséquences sur le démoulage et sur les propriétés des pains. Pour cela, des vieillissements en conditions réelles d'utilisation ont été réalisés avec des moules identiques à ceux utilisés en usine, mais spécifiquement fabriqués et identifiés pour le déroulement du projet Satin. Tous les 200 cycles de fabrication correspondant à environ 3 à 6 mois de production, une série de moules était sortie de la ligne de production de pains de mie, pour des caractérisations physiques des revêtements, et l'étude des propriétés au cours de la cuisson à l'échelle laboratoire. Les fréquences d'utilisation des moules en industrie limitent cependant l'obtention de moules vieillis à l'échelle de temps du projet. Dans le but d'obtenir plus rapidement des moules vieillis (à savoir 200 cycles de cuisson en 2 semaines contre 3 à 6 mois en industrie), un automate de fabrication de pains en continu devait être conçu. Pour les besoins spécifiques de cet automate, des moules de petits formats ont été fabriqués et revêtus des mêmes revêtements antiadhésifs. Néanmoins, des retards de conception et de montage de l'automate, du fait de la complexité des opérations à reproduire et piloter, n'ont pas permis d'étudier les petits moules vieillis. Ainsi, la totalité des tests de vieillissement a été effectuée sur des moules de format industriel.

Dans ce contexte, la thèse a plus particulièrement porté, dans un premier temps sur l'étude des modifications des propriétés de surface des revêtements en fonction du vieillissement. Le deuxième axe de recherche de la thèse a consisté à étudier l'évolution de phénomènes d'adhésion entre le pain et le moule, relative au vieillissement de ces moules. De plus, afin de comprendre les mécanismes liés à ces phénomènes, une étude de systèmes modèles a été menée dans le but de déterminer l'influence, au cours de la cuisson, des propriétés des surfaces ainsi que des propriétés de la pâte. Le défi était ici d'être capable de caractériser les propriétés d'adhésion en cours de chauffage pouvant être mise en relation ensuite avec les difficultés de démoulage d'un produit dont les propriétés rhéologiques et de surface évoluent simultanément. Ainsi, notre intérêt s'est plus particulièrement porté sur la formation de la croûte des pains en contact avec les moules, c'est-à-dire la croûte située sur les bords et au niveau de la base des pains. Le troisième axe a été consacré à l'étude des conséquences de ce vieillissement en termes de production de néoformés pendant la cuisson.

Le présent document s'articule en trois parties. La première partie dresse un état de l'art sur le procédé de panification, avec un accent tout particulier sur la réactivité se produisant lors de la cuisson pour terminer par un chapitre sur les propriétés d'adhésion des produits céréaliers. La deuxième partie du manuscrit présente les matériels et méthodes développés et utilisés au cours de ce travail de thèse. La troisième partie du document est consacrée d'une part à l'identification des propriétés des revêtements affectées par le vieillissement, et d'autre part à la mise en évidence de l'effet de ce vieillissement sur les forces de démoulage et les mesures d'adhérence entre le pain et le moule ainsi que sur la production

de néoformés. Les effets des différentes formules de pain de mie en termes d'adhésion et de réactivité sont également discutés dans cette troisième partie.

Première partie :

Travaux antérieurs

Chapitre 1 Elaboration et caractéristiques des pâtes et pains

En sa qualité de produit alimentaire de grande consommation, le pain a fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs dizaines d'années. Selon certains écrits, la fabrication du pain « levé » remonte à quelques milliers d'années. Aujourd'hui, bien que sa fabrication reste pour partie artisanale, elle s'est également très largement industrialisée. Dans les deux cas, les techniques ont évolué et l'introduction de machines a nécessité le développement d'importantes connaissances quant au rôle et au choix des ingrédients, de façon à adapter et à maîtriser ces nouveaux procédés de fabrication. En effet, de nouvelles problématiques sont nées de l'utilisation de pétrins, de convoyeurs sur lignes de production mais également de moules de cuisson, avec deux enjeux majeurs, l'un lié aux objectifs de qualité du produit et le second aux enjeux de productivité. Un état des connaissances sur les ingrédients, leur rôle ainsi que sur le procédé qui conduit à la structuration de la pâte puis à la fabrication du pain est dressé dans ce chapitre. Notre intérêt s'est plus particulièrement porté sur la fabrication du pain de mie, dont la particularité est l'ajout de lipides et de sucres dans la formule, contrairement à la formule courante du pain français. Le second point de différence entre la fabrication de pain français et de pain de mie est la conduite de la cuisson en moule.

Dans le but de comprendre le rôle de la farine dans la structuration des pâtes puis du pain, il est indispensable de remonter à ses constituants moléculaires. La farine couramment utilisée en panification est issue du grain de blé, qui est constitué d'un empilement d'enveloppes (Figure 1) dont la composition varie en fonction de leur rôle dans la maturation du grain (Tableau 1). Les caractéristiques des farines dépendent des fragments recueillis lors de la mouture du blé, albumen amylicée pour la farine raffinée ou albumen et fragments d'enveloppes pour les farines complètes.

I Rôle des ingrédients

I. 1. *Farine*

Les farines raffinées sont riches en amidon et en protéines de réserve telles que les protéines de gluten. Une farine T55 panifiable, caractérisée par un taux de cendres proche de 0,55 %, contient 13% de

protéines et 80 à 82% d'amidon dont 5 à 12% sont endommagés. L'effet des granules endommagés est précisé dans le paragraphe I. 1. 2. Ce type de farine comprend également une faible quantité de lipides (1 à 2%), de sucres (1,5 à 2%) et de polysaccharides non amylicés (1,5 à 2%).

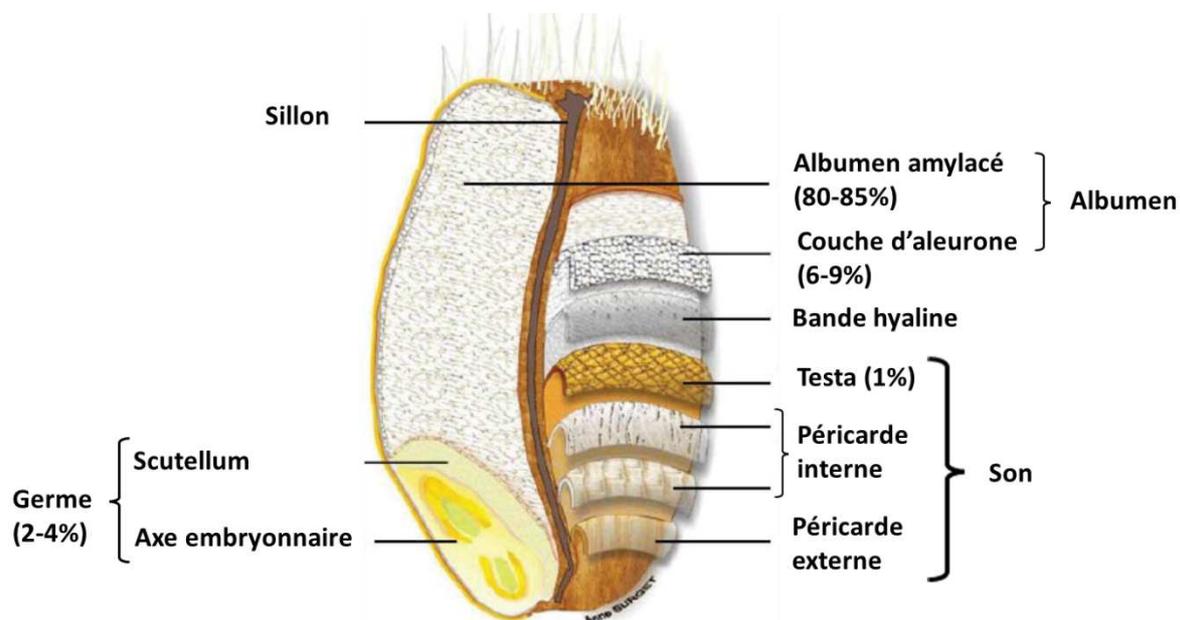


Figure 1 : Schéma d'un grain de blé (Barron et al., 2012; Surget & Barron, 2005)

Les farines complètes sont riches en son et en remoulage. Alors que le premier est constitué de fragments d'enveloppes exempts d'albumen, le second est composé de fines particules d'enveloppes auxquelles adhèrent des particules d'albumen (Feillet, 2000). Ces farines renferment ainsi des quantités plus importantes de polysaccharides non amidonnés tels que pentosanes et cellulose, considérés comme fibres alimentaires (Schmiele, Jaekel, Patricio, Steel, & Chang, 2012).

Tableau 1 : Distribution histologique des principaux constituants du grain de blé. T % correspond au pourcentage dans le tissu en question alors que G % correspond au pourcentage total dans le grain de blé (Feillet, 2000).

	Grain % G	Péricarpe T %	Couche d'Aleurone T %	Albumen amylicé T %
Protéines	10-15	10	30	12 - 13
Lipides	2-3	0	9	2
Amidon	67-71	0	0	82
Sucres	2-3	0	0	1,8
Pentosanes	8-10	43	46	1,5-2
Cellulose	2-4	40	3	0,1
Minéraux	1,5-2	7	12	0,5-0,6

Les critères de choix d'une farine dépendent de son utilisation et nécessitent la connaissance du rôle des différents polymères constitutifs dans l'élaboration de produits céréaliers transformés tels que le pain.

I. 1. 1. Les protéines

Les protéines constituent une part importante des composants de la farine et sont réparties en différentes classes, chacune jouant un rôle particulier dans la structuration d'une pâte à pain ou d'une pâte de farine (non levurée).

Les différents groupes de protéines recensés se distinguent par leur solubilité selon la classification d'Osborne. Quatre classes se dessinent ainsi, à savoir les albumines, les globulines, les gliadines et les gluténines. Une seconde classification, celle de Shewry en 1986, a par ailleurs été établie, et est basée sur le degré de polymérisation et la teneur en acides aminés sulfurés des protéines insolubles. Le schéma de la Figure 2 présente un organigramme issu des deux représentations.

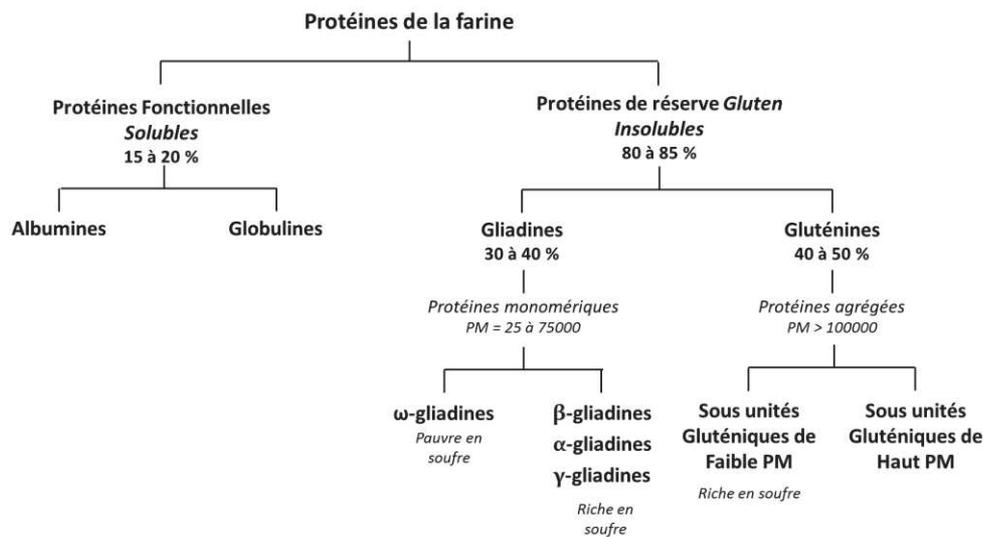


Figure 2 : Composition des protéines de la farine. Schéma issu du rapprochement des classifications d'Osborne et Shewry (Feillet, 2000). Les protéines fonctionnelles sont solubles dans l'eau alors que les autres protéines ne sont pas solubles dans l'eau

Des protéines aux propriétés fonctionnelles très variées sont regroupées sous les appellations d'albumines et de globulines. Alors que les premières contiennent 50% des groupements thiols et disulfures de la farine, les secondes en contiennent 20%. Les deux autres classes de protéines, les gliadines et les gluténines qui représentent respectivement 34% et 48 % des protéines totales de la farine, ont un rôle primordial dans les caractéristiques viscoélastiques des pâtes. Les différentes classes de protéines sont réparties différemment dans la farine raffinée et dans le son (Tableau 2).

Tableau 2 : Répartition des protéines dans une farine raffinée et dans le son (% de protéines totales) (Feillet, 2000)

	Gluténines HPM	Gluténines FPM	Gliadines	Albumines	Globulines
Farine raffinée	25 - 35%	15 - 20%	30 - 40%	15%	5%
Son	25 - 35%	19 - 26%	9 - 18%	18-22%	12 - 16%

Il a été établi que le son contenait une quantité de protéines solubles (albumines et globulines) plus importante que dans la farine raffinée. Au contraire, un taux moins important en gliadines et en gluténines HPM a été mis en évidence ce qui impacte les propriétés rhéologiques des pâtes.

Les gluténines sont des molécules polymériques dont une partie des sous-unités présente un poids moléculaire compris entre 30 et 50 kDa, sous-unités de faible poids moléculaire (FPM), et une seconde partie ont un poids moléculaire compris entre 65 à 90 kDa, sous-unités de haut poids moléculaire (HPM). Ces sous-unités ont la capacité de former des liaisons intermoléculaires de types ponts disulfures, se présentant ainsi sous forme de gros agrégats protéiques dont la taille dépasse 10^6 kDa (Feillet, 2000).

Les gluténines et les gliadines sont identifiées comme les protéines du gluten ayant la capacité de former un réseau viscoélastique. Les conditions nécessaires à la formation de ce réseau sont détaillées dans le paragraphe II. 1. Il a été établi depuis de nombreuses années que les gluténines sont responsables des propriétés élastiques et de ténacité des pâtes. Au contraire, les gliadines gouvernent leurs propriétés visqueuses, d'extensibilité et de plasticité. Ces dernières, de taille plus modeste (30 à 50 kDa), se présentent sous formes de monomères au sein desquels des liaisons de types ponts disulfures sont formées. De plus, les gliadines sont capables d'engager des liaisons intermoléculaires de type liaisons hydrogènes et interactions hydrophobes. Les gliadines sont réparties en quatre catégories, les α -, β -, γ -gliadines dont la composition en acides aminés est proche, et les ω -gliadines qui se distinguent des trois autres classes par l'absence de groupement soufré dans leur composition et par une stabilité à température plus élevée que leurs homologues (Schofield, Bottomley, Timms, & Booth, 1983). En effet, ces auteurs ont montré que les trois premières catégories de gliadines commencent à se déplier à partir de 75 °C en solution, alors que les ω -gliadines ne paraissent toujours pas affectées à 100 °C.

Les gluténines et les gliadines apportent les mêmes acides aminés, toutefois la proportion apportée par chacune d'elle diffère. En effet, les gluténines possèdent davantage de lysine, glycine et tryptophane mais également un peu plus d'arginine, de tyrosine, d'asparagine et d'acide aspartique, ainsi que de sérine et d'alanine. Au contraire, les gliadines sont composées d'une plus grande quantité de proline, d'acide glutamique et de glutamine, de cystéine, de phénylalanine et d'isoleucine, alors que les autres acides aminés semblent présents au sein des gliadines et des gluténines en quantités similaires (Ewart, 1967). De la même façon, la composition en certains acides aminés est présentée Tableau 3. Cette composition gouverne leurs propriétés structurales, leur capacité d'interaction et intervient lors de la cuisson dans la réactivité impliquant la réaction de Maillard notamment. L'implication des différents acides aminés dans la réaction de Maillard est développée dans le chapitre 2.

Tableau 3 : Pourcentage de résidus totaux protéiques (%) (Feillet, 2000).

Résidus d'acides aminés	Farine raffinée	Gluténines	Gliadines	Albumines	Globulines
Lysine	1,9	1,5	0,5	3,2	5,9
Acide aspartique	3,7	2,7	1,9	5,8	7
Thréonine	2,4	2,4	2,4	3,1	3,3
Alanine	2,6	2,3	1,5	4,3	4,9
Sérine	4,4	4,7	3,8	4,5	4,8
Cystéine	2,8	2,2	2,7	6,2	5,4
Tryptophane	1,5	2,2	0,7	1,1	1,1

I. 1. 2. L'amidon

Représentant 80 à 82%, l'amidon est le constituant majoritaire de la farine de blé. Il se présente sous la forme de granules dont la taille varie entre 15 et 35 μm pour les granules de la première population (Type-A) et entre 2 et 10 μm pour la seconde population (Type-B) (Figure 3).

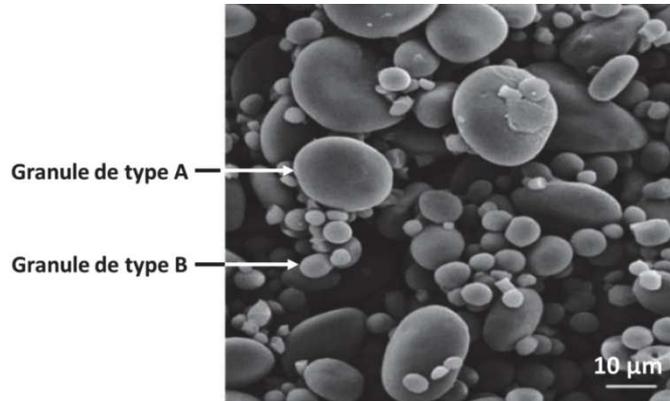


Figure 3 : Image obtenue par microscopie électronique à balayage de granules d'amidon de blé (Li et al., 2011).

Ces granules sont organisés en une superposition de lamelles qui se caractérisent par une alternance de zones amorphes et de zones semi-cristallines, elles-mêmes constituées par une alternance de zones amorphes et cristallines (Figure 4).

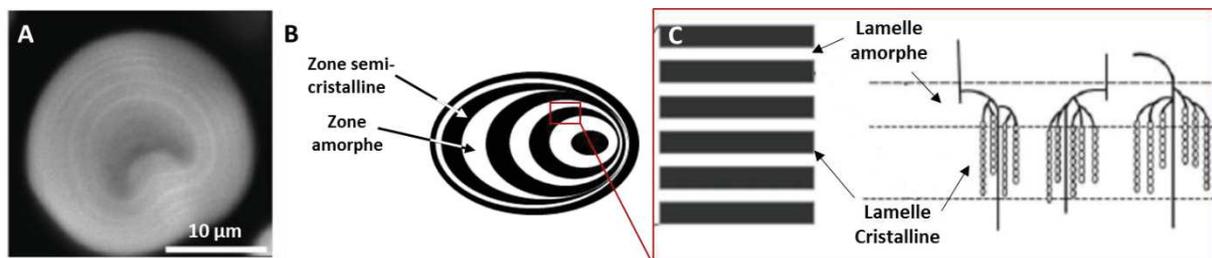


Figure 4 : Image obtenue par microscopie confocale de la structure interne d'un granule d'amidon (A), Schéma de cette structure interne (B) et grossissement d'une zone semi-cristalline (C) (Donald, Kato, Perry, & Waigh, 2001; Schirmer, Höchstötter, Jekle, Arendt, & Becker, 2013; Tester & Morrison, 1990a).

Les polysaccharides constitutifs de l'amidon sont partagés en deux classes, l'amylose qui représente 26 à 28% de ces polymères et l'amylopectine qui représente 72 à 74% (Buléon, Colonna, Planchot, & Ball, 1998; Ermis, Farnish, Berry, & Bradley, 2011; Schirmer et al., 2013). Ces deux molécules se distinguent l'une de l'autre par leur structure. L'amylose est un polymère linéaire de 500 à 6000 unités D-glucosyl reliées majoritairement par des liaisons α -(1,4) alors que l'amylopectine est un polymère dont les unités sont reliées entre elles par des liaisons α -(1,4) et des liaisons α -(1,6) formant ainsi un polymère ramifié (Figure 5). Le poids moléculaire des polymères d'amylopectine est d'environ 10^5 kDa.

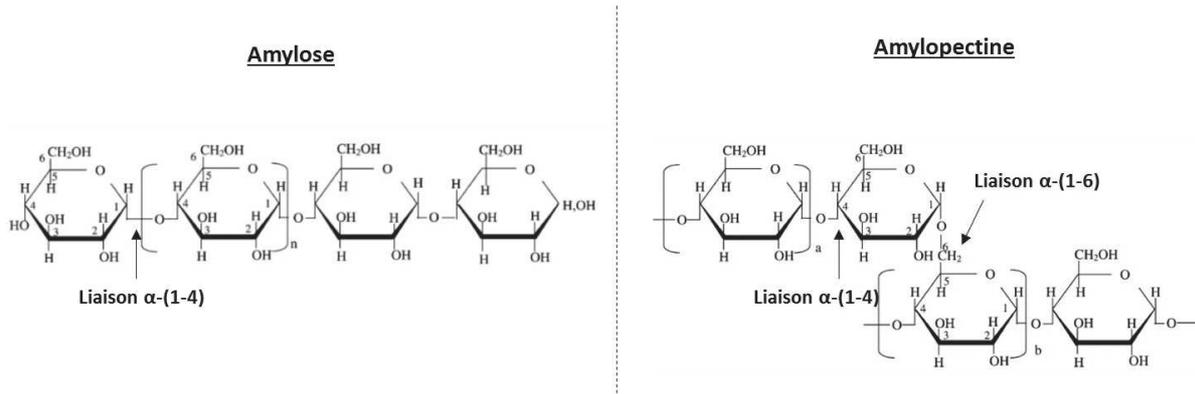


Figure 5 : Structure des polymères d'amylose et d'amylopectine (Tester & Morrison, 1990a)

La structure en double hélice de l'amylopectine contribue à la formation des zones cristallines dans l'amidon. A l'inverse, l'amylose ayant une structure en hélice stabilisée par des liaisons hydrogène, forme majoritairement les zones amorphes au sein desquelles l'eau va être localisée.

I. 2. L'Eau

L'eau joue un rôle important dans la fonctionnalisation des protéines et de l'amidon. Elle peut représenter 14% des farines mais peut également être ajoutée à raison de 60 g en moyenne pour 100 g de farine (matière totale). L'eau peut donc représenter jusqu'à 74% de la masse d'une pâte à pain, notamment dans les pâtes à pain de mie industriel où ce niveau d'hydratation augmente les rendements (Feillet, 2000). Dans une pâte, l'eau se présente majoritairement sous deux formes, libre et liée. La phase liquide de la pâte, qui représente 19% de sa masse, est composée à 86% d'eau dite libre. Les constituants hydrosolubles sont dilués au sein de cette phase dans laquelle des gouttelettes lipidiques sont dispersées.

Par ailleurs, la portion d'eau dite liée est majoritairement fixée aux macromolécules de protéines par leurs groupements NH_3^+ et COO^- et aux polymères de l'amidon par des liaisons hydrogène avec les groupements OH. D'un point de vue rhéologique, cette portion d'eau est considérée comme plastifiante. Ce caractère plastifiant a été démontré dans les travaux de Jekle et Becker (2011) par la diminution des propriétés viscoélastiques conjointement à l'augmentation de la quantité d'eau. La faible masse moléculaire de l'eau serait à l'origine de ce processus et permettrait l'augmentation de la mobilité moléculaire (Jekle & Becker, 2011). D'autres auteurs sont parvenus à une conclusion similaire en montrant une viscosité d'autant plus faible que la quantité d'eau ajoutée était importante (Berland and Launay, 1995; Levine and Slade, 1990). Les propriétés d'extensibilité des pâtes sont également sensibles à la quantité d'eau (Zaidel, Chin, Yusof, Rahman, & Karim, 2009), ces propriétés étant indispensables à l'augmentation du volume de la pâte lors de la fermentation.

I. 3. Les fibres

Les fibres sont essentiellement apportées par les farines dites complètes, du fait de leur présence en grandes quantités dans les enveloppes du grain de blé. Ces quantités sont beaucoup plus faibles dans

l'albumen amylicé (Tableau 1). Les fibres sont majoritairement représentées dans le blé par des polysaccharides non amylicés de types pentosanes et celluloses, qui constituent la paroi des végétaux. Les pentosanes regroupent deux catégories de polysaccharides qui sont fonction de leur solubilité dans l'eau. Un quart à un tiers des pentosanes sont hydrosolubles, parmi lesquels se trouvent les arabinoxylanes et les arabinogalactanes. Les pentosanes non hydrosolubles sont essentiellement représentés par les celluloses. Une seconde classification est basée sur la composition de leur squelette en unités D-xylose ou D-galactose. Ainsi, on distingue les arabinoxylanes linéaires des arabinogalactanes ramifiés (Feillet, 2000; Izydorczyk, Biliaderis, & Bushuk, 1991).

Des changements dans l'isotherme de sorption de la farine avec ajout de son par rapport à une farine raffinée avaient déjà permis de mettre en lumière une compétition entre le gluten et le son (Cadden, 1988). Les pentosanes sont en effet les composés les plus hydrophiles de la pâte. La capacité d'absorption d'eau d'une pâte est d'autant plus importante que la quantité de son est importante.

Le Bleis et al. (2015) ont montré très récemment que la viscosité élongationnelle était augmentée du fait de la diminution de la formation du réseau de gluten (Le Bleis, Chaunier, Chiron, Della Valle, & Saulnier, 2015). Ces auteurs ont également montré une perte de stabilité de la pâte, qu'ils ont attribuée à la déstabilisation du film séparant les alvéoles gazeuses du fait de l'encombrement des particules de son. Ces deux facteurs peuvent donc affecter les propriétés finales du pain. Plus récemment, il a été montré que la structure secondaire des protéines du gluten était modifiée par l'ajout de son sans une pâte (Bock & Damodaran, 2013). En effet, l'eau, préférentiellement absorbée par les fibres, devient moins disponible pour les protéines du gluten, influençant ainsi la conformation des protéines et donc la structuration du réseau de gluten.

I. 4. Les lipides

D'un point de vue général, les lipides agissent sur la machinabilité de la pâte et sur les qualités sensorielles en influençant les propriétés rhéologiques de la pâte (plastifiant et lubrifiant) et en jouant sur la pousse et le volume final du pain (Bram Pareyt, Finnie, Putseys, & Delcour, 2011). Le mode d'action de ces lipides est dépendant de leur nature. Dans la fabrication du pain, il y a 2 sources de lipides, les lipides endogènes de la farine (Figure 6) qui représentent 2 à 2,5% de la farine (et 4 à 6% du son) et les lipides ajoutés (Feillet, 2000).

Au cours du pétrissage dès que la farine est hydratée, des lipides endogènes libres polaires vont s'associer avec les protéines du gluten. Plus de 60% des lipides endogènes sont donc liés aux protéines du gluten en fin de pétrissage (B. Pareyt, Finnie, Putseys, & Delcour, 2011).

Les lipides ajoutés le sont couramment sous forme d'huile liquide, d'émulsion liquide ou sous forme concrète (de 0,5 g à quelques grammes pour 100 g de farine). L'état des matières grasses ajoutées dépend de leur composition en acides gras. A titre d'exemple, l'huile de palme est composée en majorité d'acides palmitique, oléique et linoléique (Leray, 2013) alors que l'huile de colza contient majoritairement des acides oléique, linoléique et linoléique (Ucciani, 1995). Des étapes de

d'hydrogénation permettent d'augmenter le point de fusion des triglycérides de façon à obtenir une huile concrète.

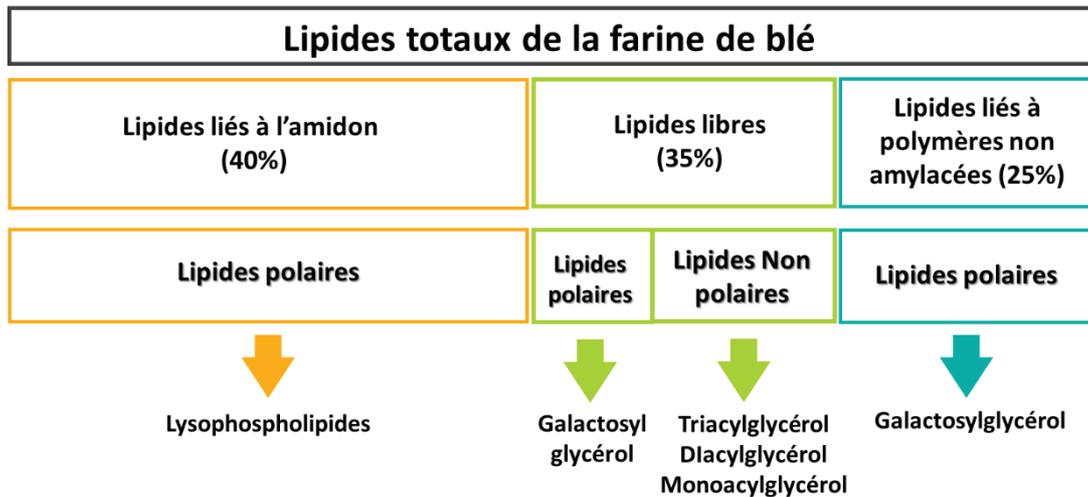


Figure 6 : Lipides endogènes de la farine de blé (Bram Pareyt et al., 2011)

A la fin du pétrissage, les lipides sont uniformément dispersés sous forme de gouttelettes ou de cristaux dans le cas de matière grasse concrète dans le réseau de gluten et entre les granules d'amidon, augmentant ainsi les propriétés d'extension de la pâte. Les lipides polaires jouent également un rôle dans la stabilisation des alvéoles en se mettant à l'interface gaz/lipides (Bram Pareyt et al., 2011). Sous forme de cristaux lors du pétrissage, les matières grasses concrètes constituent une source de lipides supplémentaire destinée à la surface des bulles d'air pour éviter les ruptures tout en privilégiant la formation de nombreuses bulles d'air plus petites (Bram Pareyt et al., 2011).

I. 5. Les émulsifiants

Un émulsifiant est un composé amphiphile, comportant une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Cette structure lui permet de se concentrer au niveau des interfaces de façon à en réduire la tension interfaciale pour les stabiliser (Bram Pareyt et al., 2011). Les émulsifiants les plus courants en panification sont les mono et diglycérides d'acide gras (MAG et DAG), l'ester d'acide diacyl tartarique de monoglyceride (DATEM) et le Stéaroyl lactylate de sodium (SSL) (Figure 7).

En panification, les émulsifiants peuvent agir dans la pâte sur le réseau protéique, à l'image du SSL et DATEM, ou dans la mie, sur les polymères de l'amidon après cuisson pour retarder le rassissement, comme les MAG et DAG. Les MAG et DAG forment des complexes avec l'amidon permettant ainsi de ralentir de rassissement du pain. Ces émulsifiants jouent un rôle essentiellement sur le produit après cuisson.

SSL et DATEM jouent un rôle sur la force et les propriétés rhéologiques de la pâte en agissant sur les protéines (Bram Pareyt et al., 2011). Notamment, le SSL agit sur la structure secondaire des protéines du gluten en favorisant une conformation en hélice- α plus ordonnée au détriment d'une conformation en feuillet- β (Gómez, Ferrer, Añón, & Puppo, 2013). Une plus grande formation de ponts de disulfures

a été observée en présence d'émulsifiant de SSL ou DATEM. La partie lipophile du SSL (anionique) se lie avec les régions hydrophobes des protéines du gluten incorporant ainsi des charges négatives au complexe lipide/protéine. Ce mécanisme favorise le dépliement des protéines (Gómez et al., 2013).

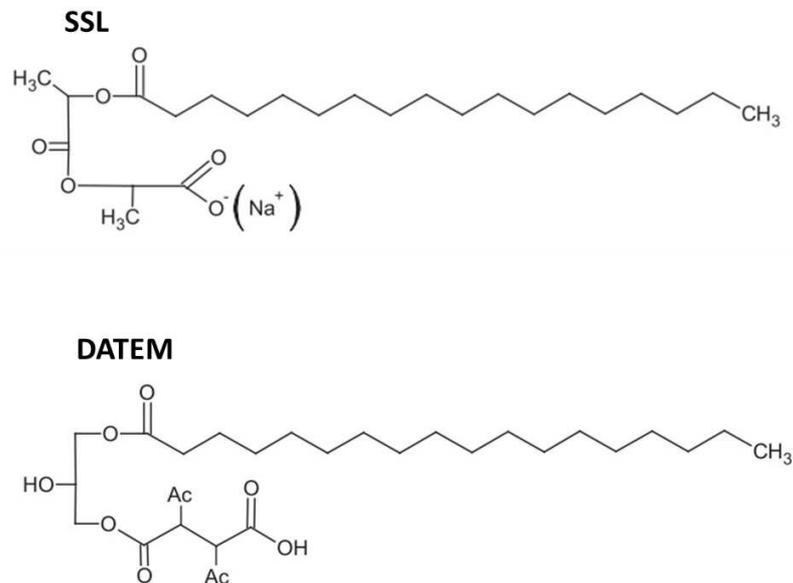


Figure 7 : Molécules de stéaroyl lactilate de sodium (SSL) et esters mono- et diacétyltartriques de monoglycérides (DATEM)

I. 6. Le saccharose

L'ajout de saccharose a une influence sur les propriétés physico-chimiques des pâtes en induisant une diminution de la disponibilité en eau pour les polymères fonctionnels (Olkkut, 1978; Spies & Hosney, 1982). Le saccharose intervient ainsi sur les propriétés rhéologiques en induisant une diminution de la consistance de la pâte et une augmentation de l'extensibilité. De plus, l'ajout de saccharose dans une pâte peut également augmenter le caractère collant des pâtes (Salvador, Sanz, & Fiszman, 2006). Toutefois, un tel effet a été observé pour une quantité de sucres supérieure à 10% de la masse de la pâte, ce qui est au-delà des quantités utilisées en panification et dont le but est de contribuer notamment à la synthèse d'arômes. En effet, les formules de pains de mie intègrent généralement une quantité de saccharose de l'ordre de 2 à 6 g pour 100 g de farine (Feillet, 2000).

Outre son influence sur les propriétés rhéologiques des pâtes, le saccharose peut intervenir dans la réactivité au cours de la cuisson. Ce n'est pas un sucre réducteur mais il est constitué de sous-unités, glucose et fructose, reliées entre elles par une liaison $\alpha(1,2)\beta$. Ses sous-unités sont toutes deux réductrices (Figure 8).

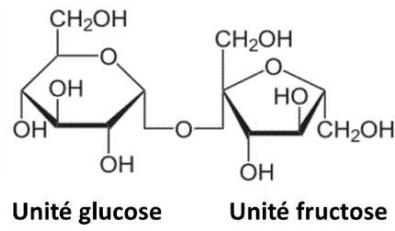


Figure 8 : Structure chimique du saccharose

D'autres ingrédients tels que levures et enzymes entrent également dans la composition du pain de mie. Toutefois, leur rôle est présenté dans la suite du document en même temps que leur utilisation dans les différentes étapes de fabrications.

II Rôle des étapes de fabrication

Le pain est le résultat d'un enchaînement de transformations (Figure 9) qui permet la structuration d'un produit solide alvéolé. Les transformations de natures physiques, chimiques et biologiques qui conduisent à l'élaboration de produits intermédiaires, pâte pétrie et pâte fermentée sont décrites dans un premier temps. Les mécanismes qui gouvernent la transformation de la pâte en pain sont explicités dans un second temps.

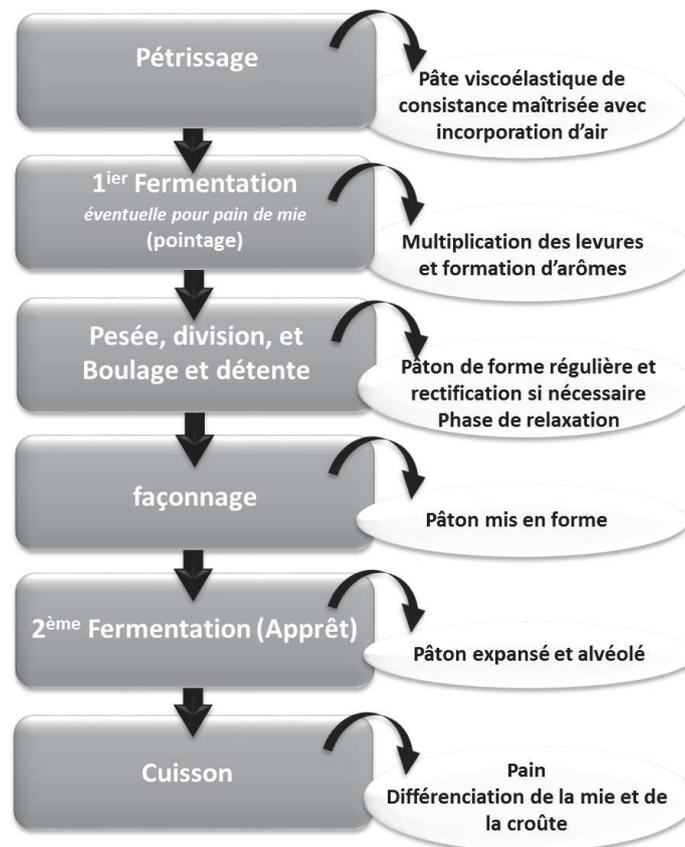


Figure 9: Diagramme de fabrication du pain (adapté de (Feillet, 2000))

II. 1. Effet du pétrissage

L'étape de pétrissage doit conduire à la formation d'une pâte lisse aux propriétés viscoélastiques permettant une manipulation optimale. Dans ce sens, la pâte doit également être suffisamment cohésive et peu collante. Par ailleurs, la pâte doit admettre une capacité d'extensibilité qui est une des clés, avec une bonne capacité de rétention des gaz, de la levée du pain. Une part importante de ces propriétés est dépendante des caractéristiques du réseau protéique et de son développement lors du pétrissage.

Le réseau protéique, ou réseau de gluten, est le résultat de l'hydratation des protéines qui le constituent, couplée à une action mécanique. Ainsi, lors du pétrissage, les protéines hydratées subissent des contraintes de cisaillement, de compression et d'extension, qui conduisent à un échange de liaisons covalentes intra et intermoléculaires, où sont rompus des ponts disulfures pendant que d'autres se

créent. Un échange de liaisons disulfures et de groupements thiols se produit. Il en résulte un réseau orienté (Figure 10).

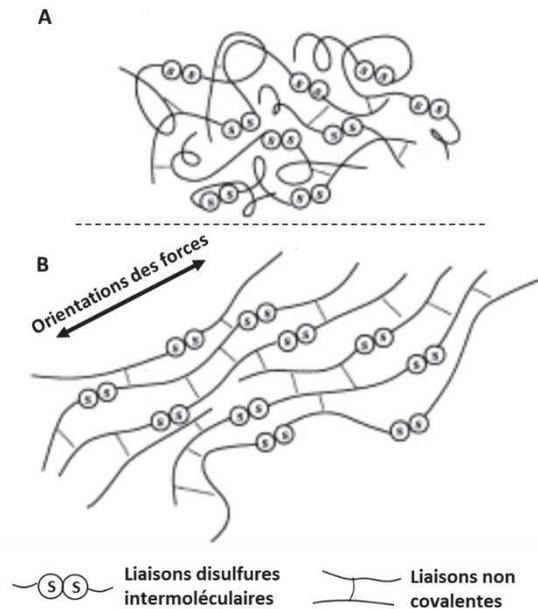


Figure 10 : Schéma de l'action du pétrissage sur la formation et l'orientation du réseau de gluten. Début de pétrissage où le réseau n'est pas formé (A) et état optimal de développement du réseau (B) (Létang, Piau, & Verdier, 1999)

Outre des liaisons covalentes, les protéines du réseau sont capables d'engager des interactions intermoléculaires de types hydrogène, liaisons ioniques ou encore des interactions hydrophobes (Feillet, 2000). Les protéines sont donc capables de s'associer entre elles mais également avec les autres constituants de la pâte, amidon, fibres, lipides, sel et eau.

Le pétrissage conduit à la formation d'un matériau viscoélastique dans lequel les gluténines de haut poids moléculaire (HPM) confèrent ses propriétés élastiques à la pâte et les gliadines ses propriétés visqueuses. Cette étape apporte également un caractère collant à la pâte qui devient excessif lors de surpétrissage.

Le pétrissage permet par ailleurs l'incorporation d'air, essentielle à la formation de nucléi gazeux. Ils sont en effet indispensables à la mise en place d'une structure alvéolée lors de l'étape de fermentation. Le matériau ainsi formé est constitué de trois phases majoritaires :

- une phase solide et continue constituée par le réseau protéique au sein duquel les granules d'amidon sont enchâssés
- une phase aqueuse dans laquelle se trouvent les gouttelettes lipidiques, et les molécules hydrosolubles, telles que le sucre.
- une troisième phase gazeuse

Des enzymes peuvent être ajoutées afin de renforcer le réseau de gluten. Ainsi, la farine de fève, riche en lipoxygénase a la capacité d'oxyder les groupements thiols par un mécanisme indirect. Cette enzyme catalyse l'oxydation des acides gras de type acide linoléique et acide linoléique ainsi que des

monoglycérides conduisant à la production de mono hydroperoxydes. Ces hydroperoxydes vont contribuer à l'oxydation des groupements thiols et parallèlement à la co-oxydation des caroténoïdes. Les groupements thiols seront donc plus à même de former des ponts disulfures au niveau des protéines, renforçant ainsi le réseau gluten.

Le L-acide ascorbique est également utilisé pour renforcer le réseau de gluten. Il est tout d'abord oxydé en L-dehydro-ascorbique. Ce dernier, en présence de l'enzyme, la déhydroascorbate réductase, va à son tour oxyder les groupements thiol favorisant ainsi la formation de ponts disulfures et renforçant le réseau de gluten.

II. 2. Etape de boulage

L'étape de boulage a pour but de donner une forme régulière mais également de corriger la force de la pâte si nécessaire. Cette étape va engendrer des contraintes au sein de la pâte, nécessitant ensuite un temps de repos. Pendant ce temps, la pâte va relâcher, et les propriétés rhéologiques vont continuer à évoluer (Feillet, 2000).

II. 3. Effet du façonnage

Le rôle du façonnage est de mettre en forme le produit et d'assurer une certaine homogénéité de l'avéolation lorsque cette dernière est requise, comme c'est le cas pour le pain de mie. Cette opération est divisée en trois étapes, le laminage, l'enroulement du pâton puis son élongation. Ces actions génèrent des contraintes au sein de la pâte qui réorientent le réseau de gluten notamment.

II. 4. Influence de la fermentation

En panification, deux fermentations sont couramment appliquées. La première, également appelée pointage, est nécessaire à la multiplication des levures *Saccharomyces cerevisiae*, et permet la synthèse d'aldéhydes, d'esters et d'acides organique conférant à la pâte une partie de ses caractéristiques aromatiques. Cette étape est généralement réalisée avant l'étape de boulage. Le pointage n'est pas toujours suivie dans la fabrication des pains de mie, la flaveur étant davantage liée à l'ajout de matière grasse et de saccharose (Feillet, 2000). La seconde fermentation s'opère après le façonnage. Son rôle principal est la levée de la pâte, formant ainsi un matériau alvéolé. Les nucléi formés par l'incorporation d'air lors du pétrissage grossissent du fait la production de CO₂ sous l'action des levures en anaérobiose. Les substrats essentiels à la fermentation sont produits par l'action d'enzymes présentes dans la farine ou ajoutées au moment du pétrissage. Il existe différents types d'enzymes qui se distinguent par leur mode d'action. Ainsi, les α -amylases hydrolysent de façon aléatoire les liaisons $\alpha(1,4)$ de l'amidon et du maltose permettant d'obtenir du glucose, les β -amylases hydrolysent pas à pas les mêmes liaisons générant ainsi des résidus maltose, eux-mêmes transformés en glucose sous l'action d'autres enzymes présentes dans les cellules de levures (Howling, 1989). Une autre enzyme est couramment utilisée dans les formules à base de farine complète, l'hémicellulase dont le rôle est de dégrader les pentosanes.

Ainsi, une partie du glucose est ensuite utilisée à la formation de CO₂ et d'éthanol, selon la réaction présentée par l'équation 1.



La totalité de l'amidon hydrolysé n'est pas utilisée pour la fermentation, des résidus libres tels que maltose ou glucose sont ainsi disponibles dans le milieu pour des réactions ultérieures telles que la réaction de Maillard ou la caramélisation.

II. 5. Effet de la cuisson : transformation de la pâte en pain

La cuisson est un procédé thermique qui transforme la pâte en pain. Les paragraphes précédents décrivent la pâte comme un matériau complexe dans lequel différentes phases coexistent. Au cours de la cuisson, ces phases sont le siège de transformations physiques, chimiques et biochimiques qui aboutissent à la formation d'un produit solide alvéolé, présentant une structure différenciée en surface et à cœur (croûte/mie) et des caractéristiques de couleur et de flaveur. Ainsi, différents auteurs ont recensé plusieurs phénomènes majeurs résultant de la cuisson, des transferts thermiques et de matière, l'expansion du volume du produit, des transformations physico-chimiques telles que la coagulation des protéines et la gélatinisation de l'amidon, et en troisième lieu une réactivité chimique participant à la mise en place des caractéristiques de la croûte (Purlis & Salvadori, 2009b; Vanin, Lucas, & Trystram, 2009; Zaroni, Peri, & Pierucci, 1993). La pâte n'est plus considérée comme telle et devient pain dans une gamme comprise entre 55 °C et 70 °C ce qui coïncide avec le volume maximal du pain. En effet, dans les premières minutes de cuisson, les gaz, piégés au sein de la pâte, s'expansent entraînant ainsi une augmentation rapide du volume du produit. Cette expansion n'est possible qu'avant la rigidification de la surface du produit formant ainsi structure externe figée : la croûte (Feillet, 2000). Wagner et al. (2005) précisent toutefois que l'expansion du produit ne résulte pas d'un mécanisme physique en particulier mais de la somme de plusieurs phénomènes interdépendants de transferts de chaleur et de matière.

II. 5. 1. Transferts thermiques et de matières

Les différentes transformations et réactions chimiques sont gouvernées par les transferts thermiques et transports de matière au sein du produit, ainsi que par les échanges ayant lieu entre le produit, le moule et le four (Figure 11).

Alors que le produit présente trois phases, solide, liquide et gaz, les phénomènes se produisant lors de la cuisson sont complexes et le sont d'autant plus qu'ils sont liés les uns aux autres.

II. 5. 1. 1. Transferts thermiques

Trois modes de transferts thermiques sont impliqués dans la cuisson du pain en moule (Figure 11) :

- **Transferts par radiations** émises par les parois du four sur la surface supérieure du pain.

- **Transferts par convection**, qui sont des flux de chaleur véhiculés par un fluide en mouvement tel que l'air (sec ou humide).
- **Transferts par conduction** : transferts de chaleur d'une surface solide à la surface du produit à cuire. Les flux dépendent des températures respectives du produit et de la surface solide au contact mais également de la qualité des contacts entre les deux surfaces.

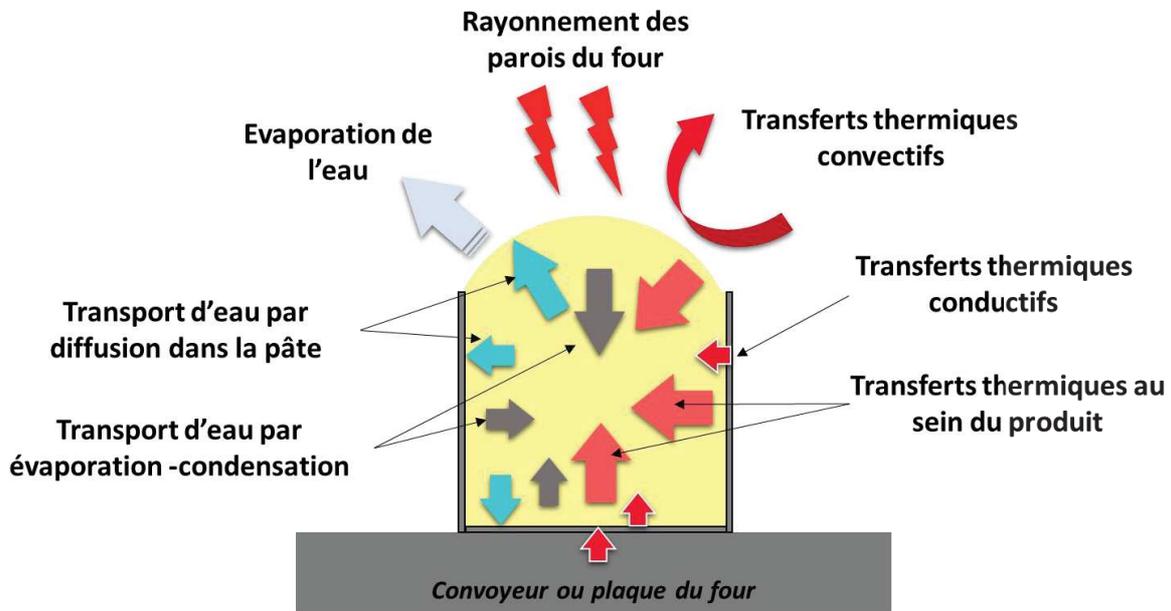


Figure 11 : Schéma des transferts thermiques et des transferts de matière au cours de la cuisson de pain (Nicolas et al., 2014; Sakin, Kaymak-Ertekin, & Ilicali, 2007; Thorvaldsson & Skjoldebrand, 1998; Wagner, 2005)

La température de la surface du produit atteint rapidement 100 °C, car elle est directement exposée à l'air chaud et sec du four. La température continue à augmenter en tendant à atteindre celle du four. En fin cuisson, des températures de l'ordre de 140 °C – 160°C sont enregistrées au niveau de la croûte supérieure du pain pour des températures de consigne comprises entre 180 et 225 °C (convection forcée ou non) (Purlis & Salvadori, 2009a; Thorvaldsson & Skjoldebrand, 1998; Zanoni et al., 1993). Ces auteurs ont montré que l'évolution de la température de la surface supérieure du pain et celle du fond des moules était la même, avec toutefois une valeur inférieure de 20 °C au niveau de la base du pain.

En effet, le fond n'est pas exposé directement à l'atmosphère du four sur ces zones. Thorvaldsson et Skjoldebrand (1998) ont également mis en évidence une différence de températures entre la surface et les zones en contact avec le moule (Figure 12). La température relevée était 20 °C plus élevée au niveau de la base du pain qu'au niveau des bords liée au fait du chauffage du fond du moule par conduction. Ces valeurs ont été données pour une cuisson dans un four à 225 ± 3 °C.

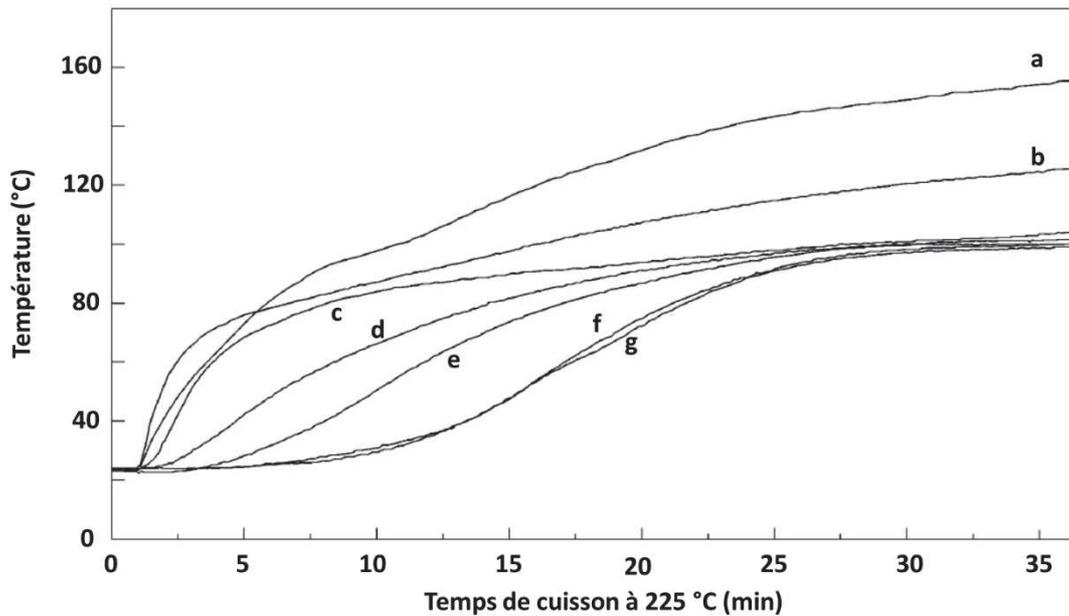


Figure 12 : Profil de températures au cours de la cuisson en moule d'un pain. (a) Surface supérieure du pain, (b) base du pain, (c) bord du pain, (d) 1 cm au-dessus de la base du pain, (e) 6,8 cm de la base du pain, (f) centre du pain ou 4,6 cm de la base du pain et (g) 3,5 cm de la base du pain (Hauteur totale = 9 cm) (Thorvaldsson & Skjoldebrand, 1998)

II. 5. 1. 2. Transferts de matière

Le transport d'eau se fait selon deux directions, du centre vers la surface du produit, mais également des zones chaudes vers le centre, plus froid (Figure 11). Lorsque la pâte en moule est mise au four, l'eau s'évapore des zones qui atteignent rapidement 100 °C, à savoir la surface de la pâte, conduisant ainsi à son dessèchement (Thorvaldsson & Skjoldebrand, 1998; Wagner, Lucas, Le Ray, & Trystram, 2007). Par la mise en place d'un gradient de concentration, un phénomène de diffusion d'eau dans la pâte se met alors en place du centre vers la surface.

Par ailleurs, le processus d'évaporation-condensation-diffusion va induire un transport d'eau des extrémités chaudes vers les extrémités froides des alvéoles, conduisant à un transfert de matière en direction du centre du pain (Thorvaldsson & Skjoldebrand, 1998; Wagner et al., 2007; Zanoni et al., 1993). Il en résulte qu'au cœur de la mie, la teneur en eau demeure proche de celle de la pâte, alors que la teneur en eau de la surface est proche de 0 (Tableau 4) (Thorvaldsson & Skjoldebrand, 1998).

Tableau 4 : Teneur en eau en fin de cuisson de différentes zones de pains cuits en moules ouverts

	% Eau/échantillon 41% eau <small>initiale</small> (Thorvaldsson & Skjoldebrand, 1998)	% Eau/échantillon 44% eau <small>initiale</small> (Zanoni et al., 1993)
Croûte supérieure	0 ± 2	15
Centre du pain	50 ± 5	44
Croûte inférieure	0,3 ± 1,5	12

La littérature recense des valeurs différentes du fait de la variabilité des zones de prélèvements. En effet, Zanoni et al. 1993 ont relevé des teneurs en eau plus importantes que les auteurs précédemment cités (Tableau 4). Toutefois, dans un cas, seule la surface extrême est analysée (par mesure fibre optique moyen IR) alors que dans le second cas, il s'agit d'une épaisseur de produit plus importante.

Par ailleurs, Thorvaldsson et Skjoldebrand (1998) précisent que lorsque le pain est cuit, ses bords ne sont plus en contact avec le moule, expliquant ainsi que l'eau a pu s'évaporer du pain. Au contraire, au niveau des zones en contact avec le moule, l'eau ne peut pas diffuser dans l'air. Il est alors probable, selon ces auteurs, que cette eau migre des zones chaudes vers des zones plus froides du pain, c'est-à-dire vers le centre. La présence d'un moule lors de la cuisson a donc des conséquences en termes de température de certaines zones du produit et en termes d'humidité. De plus, la surface de contact entre produit et surface de cuisson peut plus faible avec des surfaces rugueuses. Ainsi, de la vapeur d'eau peut se former au niveau des aspérités de la surface solide sous le produit pendant la cuisson (Zosel, 1998), ce qui pourrait influencer les transferts de matière et thermiques.

II. 5. 2. Transformations physico-chimiques

Les conditions de température et d'humidité au niveau du cœur et des surfaces du produit en contact ou non avec un moule de cuisson, vont gouverner les réactions chimiques et physico-chimiques se produisant à différents niveaux du pain. La variabilité des conditions est à l'origine des différences de transformations. Les réactions physico-chimiques sont détaillées dans ce chapitre. En revanche, la réactivité chimique se produisant au niveau de la périphérie du pain (formation de la croûte) est détaillée dans le chapitre 3.

II. 5. 2. 1. Transformation des protéines du gluten

II. 5. 2. 1. 1. Dépliage des protéines

Au cours de la cuisson, les protéines subissent deux types de transformations consécutives conduisant à une évolution de leur structure tridimensionnelle. La première étape est appelée dénaturation des protéines et consiste au dépliage des polymères qui, par conséquent, perdent leur structure tridimensionnelle. Cette étape réversible entraîne l'exposition des domaines hydrophobes et riches en groupements thiols (Mann, Schiedt, Baumann, Conde-Petit, & Vilgis, 2014). Des températures de dénaturation différentes caractérisent chaque type de protéines. Ainsi, les gluténines peuvent commencer à se déplier dès 45°C (Stathopoulos, Tsiami, David Schofield, & Dobraszczyk, 2008), alors que la gamme de dénaturation des gliadines peut s'étendre entre 50 °C et 75 °C, excepté pour les ω -gliadines, très stables thermiquement. Ce phénomène thermo-dépendant est également gouverné par le pH et la force ionique du milieu, mais aussi par le niveau d'hydratation (Schofield et al., 1983).

II. 5. 2. 1. 2. Coagulation des protéines du gluten

Lorsque la température continue à augmenter, les protéines coagulent, stabilisant ainsi la structure protéique de façon irréversible (Schofield et al., 1983; Singh, 2005). Les protéines du gluten, gluténines

et gliadines, ne sont pas affectées aux mêmes températures et la formation d'agrégats de gluténines opère à partir de 55 °C pour les moins stables (formation de ponts disulfures). La coagulation gluténines entraîne la rigidification du réseau de gluten dans une gamme de températures proche de 60 – 70 °C (Rouillé, Chiron, Colonna, Della Valle, & Lourdin, 2010). En revanche, la transformation des gliadines, au travers d'échanges de groupements thiols et disulfures, se produit quant à elle à partir de 70 °C (Singh, 2005). Toutefois, une classe de gliadines, les ω -gliadines, n'a pas la capacité de coaguler du fait de l'absence de résidu cystéine au sein de leur structure (Schofield et al., 1983).

Les transformations des protéines du gluten entraînent une diminution de leur hydrophobicité de surface. En effet, les protéines du gluten présentent une hydrophobicité de surface en milieu aqueux et des travaux ont montré que cette hydrophobicité des protéines du gluten diminuait à partir de 45 °C (Schofield et al., 1983; Stathopoulos et al., 2008).

II. 5. 2. 2. Transformation thermique de l'amidon

La cuisson induit également des changements de l'organisation de l'amidon conduisant à sa gélatinisation (Figure 13). Lors du pétrissage, les granules d'amidon sont hydratés, ce qui initie leur gonflement et la transition d'un état vitreux à un état caoutchouteux (Cuq, Abecassis, & Guilbert, 2003).

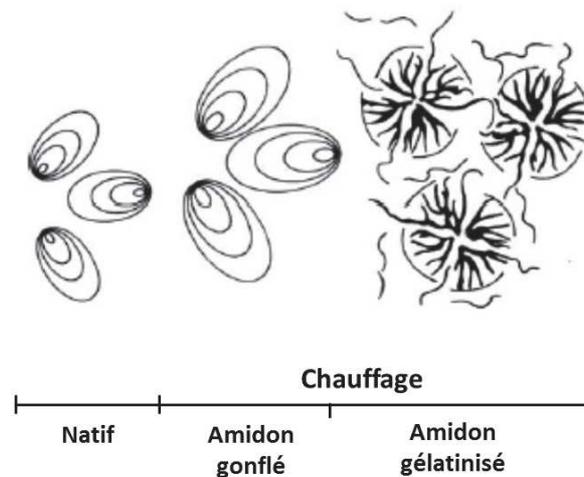


Figure 13 : Etat de l'amidon sous l'effet de la température (adapté de Goesaert et al., 2008)

Une diminution du caractère cristallin de l'amidon au profit d'une structure plus amorphe, couplée à une augmentation de la température, conduit à une mobilité moléculaire plus élevée. Ainsi, l'eau atteint plus facilement les zones cristallines conduisant à la perte de la structure en hélice des polymères de l'amidon (Tester & Morrison, 1990a). A l'état natif, l'amidon est insoluble et ses propriétés cristallines lui confèrent la capacité de dévier la lumière polarisée et de révéler une croix de Malte en microscopie. La perte des propriétés cristallines de l'amidon le rend incapable de dévier la lumière polarisée.

Le gonflement des granules d'amidon qui initie la gélatinisation de l'amidon contribue à l'augmentation de la viscosité du milieu (Bloksma, 1980). Il semblerait, en revanche, que l'amylopectine ne soit pas

libérée et reste à l'intérieur des granules non endommagés. De manière générale, les mécanismes qui conduisent à la gélatinisation de l'amidon sont dépendants de la disponibilité de l'eau. Ainsi, l'ajout de saccharose ou de fibres, mobilisant une partie de l'eau du milieu, impacte la température de gélatinisation (Bock & Damodaran, 2013; Olkkut, 1978; Spies & Hosney, 1982). En effet, Schirmer et al. (2004) ont montré que la température de gélatinisation augmentait avec la diminution du ratio eau/amidon (Schirmer, Zeller, Krause, Jekle, & Becker, 2014). Dans des conditions plus extrêmes comme c'est le cas pour la croûte de pain, il a été démontré que l'amidon ne gélatinisait pas systématiquement (Besbes, Jury, Monteau, & Le Bail, 2013; Primo-Martín et al., 2006). Mais ce point est davantage développé dans le paragraphe II.5.2.4.

II. 5. 2. 3. Transformations physico-chimiques dans la pâte et la mie

D'après le travail de référencement de Vanin et al. (2013), plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que la viscosité complexe de pâtes de farine évolue avec la température (Bloksma, 1980; Dreese, Faubion, & Hosney, 1988; Lassoued-Oualdi, 2005; Vanin, Michon, Trystram, & Lucas, 2010). Cependant, les propriétés viscoélastiques des pâtes céréalières n'évoluent pas de façon linéaire avec l'augmentation de températures, tout au moins entre 25 °C et 100 °C (Figure 14).

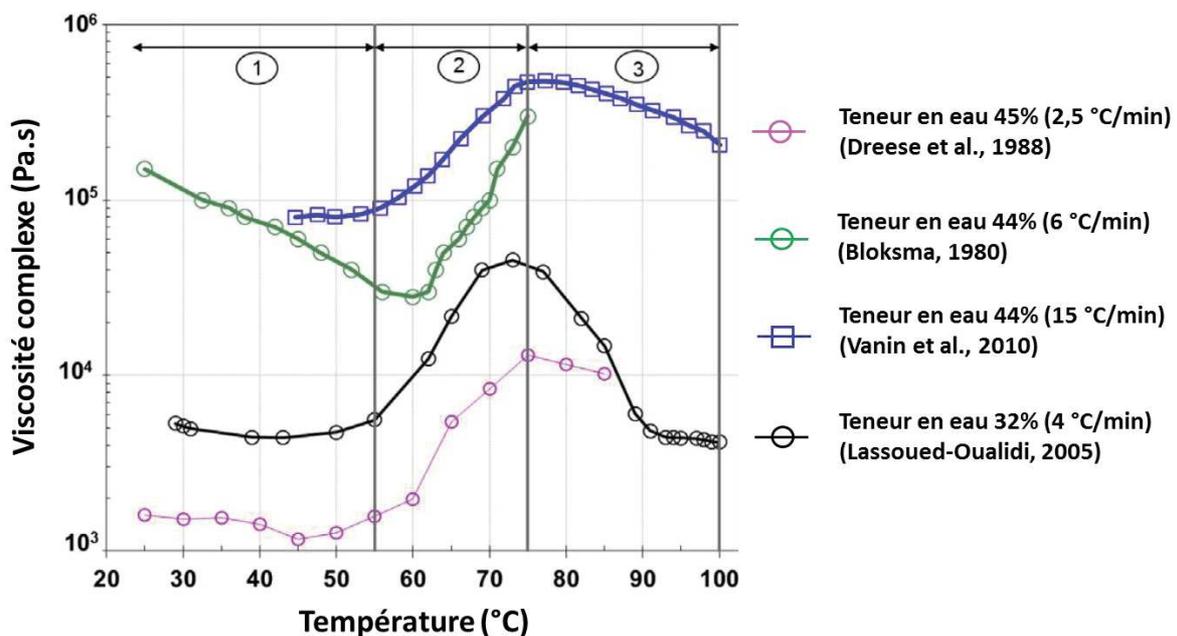


Figure 14 : Evolution de la viscosité complexe de pâtes de farine en fonction de la température (Vanin, Michon, & Lucas, 2013)

Globalement, jusqu'à 55 °C (Figure 14 (1)), la viscosité complexe évolue peu ou bien tend à diminuer. Puis entre 55 °C et 75 °C (Figure 14 (2)), la viscosité complexe augmente très significativement pour diminuer de nouveau à partir de 75 °C dans une moindre mesure (Figure 14 (3)). La faible évolution de la première phase a été attribuée à l'augmentation de la mobilité moléculaire liée à l'augmentation de température. La seconde phase correspond à la gamme de températures de gélatinisation (gonflement des granules) de l'amidon et de la dénaturation des protéines. Toutefois, cette augmentation de viscosité complexe a essentiellement été attribuée au gonflement des granules d'amidon (Dreese et al.,

1988). Ces derniers, enchâssés dans le réseau de gluten, agissent sur l'encombrement du milieu (Ghorbel, 1998). Au-delà de 75 °C, les auteurs mettent en avant d'autres mécanismes tels que le ramollissement des granules d'amidon (Lassoued-Oualdi, 2005) ou encore l'expansion des gaz dispersés dans les échantillons de pâte (Vanin et al., 2010). L'expansion des gaz observée sur des pâtes non levurées lors des mesures de propriétés viscoélastiques, est encore plus importante quand il s'agit de produits réels levurés. Les modules élastiques (G') et visqueux (G'') évoluent dans le même sens que la viscosité complexe et Lassoued-Oualdi (2005) a montré que la valeur de $\tan \delta$ (G''/G') atteint son maximum à 62 °C.

Ces réactions peuvent se produire uniquement dans les conditions d'humidité et de température de la mie. En effet, les conditions dans lesquelles se forme la croûte de pain ne sont pas optimales pour induire la gélatinisation de l'amidon.

II. 5. 2. 4. *Transformations physico-chimiques de la croûte*

La différenciation croûte/mie intervient du fait du dessèchement de la surface du produit au cours de la cuisson. La gélatinisation de l'amidon nécessite une grande quantité d'eau, souvent insuffisante au niveau de la croûte, rendant cette étape incomplète (Primo-Martín, van Nieuwenhuijzen, Hamer, & van Vliet, 2007; Vanin et al., 2009). Toutefois, lors de la cuisson en moule, les transferts de matière du pain en contact avec la paroi d'un moule et la zone du pain exposée à l'atmosphère du four sont différents. La Figure 15 montre trois échantillons de croûte prélevés à différents endroits d'un pain et analysés par microscopie électronique à balayage environnemental (MEBe) (Besbes et al., 2013). Alors que la croûte supérieure présente des granules non gélatinisés ou peu gélatinisés, la croûte de bord et de fond montre au contraire une gélatinisation plus avancée des granules. Les teneurs en eau respectives des échantillons sont 13,5%, 25% et 26% environ. Il semble donc que 13,5% d'humidité paraissent trop faible pour permettre à l'amidon de gonfler et gélatiniser (Besbes et al., 2013). Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus par Primo-Martin et al. (2007). De plus, pour une cuisson à 220 °C, donnant une teneur en eau de 18,5%, la croûte supérieure (exposée à l'atmosphère du four) présente un état d'avancement de la gélatinisation beaucoup plus important qu'à une température de 240 °C de consigne. Toutefois, ces auteurs ne précisent pas dans quelle mesure la qualité du contact entre moule et produit intervient dans les propriétés de la croûte. Il semblerait cependant que la gélatinisation de l'amidon soit également affectée par la disponibilité de l'espace pour les grains d'amidon (Schirmer et al., 2014). Il est donc envisageable que l'état de l'amidon en contact avec le moule soit également influencé par ce paramètre.

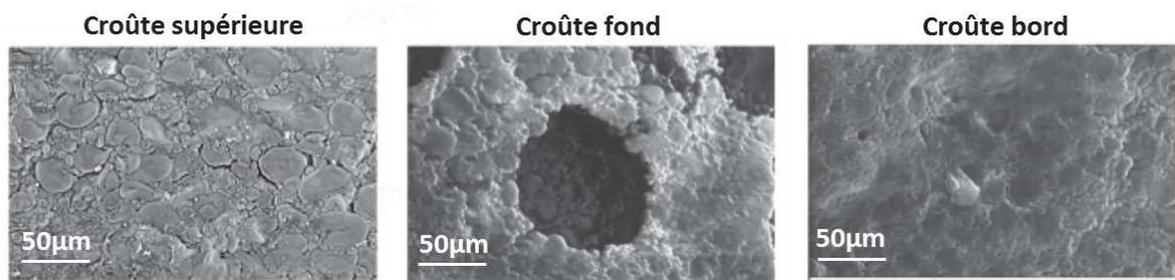


Figure 15 : Images de microscopie électronique à balayage environnemental (MEBe) de croûte de pain cuit en moule à 240 °C avec injection de vapeur (Besbes et al., 2013)

Une faible teneur en eau ainsi qu'une température élevée, font de la surface du pain le siège de réactions telles que les réactions de Maillard et de caramélisation, qui conduisent à la formation de la croûte du pain. La croûte de pain se caractérise par sa couleur, qui est le critère le plus couramment utilisé pour distinguer rapidement la croûte de la mie (Ahrné, Andersson, Floberg, Rosén, & Lingnert, 2007; Hirte, Hamer, Meinders, & Primo-Martín, 2010; Mohd Jusoh, Chin, Yusof, & Abdul Rahman, 2009; Purlis & Salvadori, 2007; Zanoni, Peri, & Bruno, 1995), par sa microstructure (Besbes et al., 2013; Primo-Martín et al., 2007), par sa texture ainsi que par ses propriétés aromatiques. Deux réactions majoritaires surviennent simultanément, ce qui rend difficile l'étude dissociée de ces deux réactions sur des produits complexes tel que le pain et qui explique que de nombreuses études portent sur le brunissement qui rend compte de la réactivité globale (Purlis & Salvadori, 2007, 2009b; Ramirez-Jiménez, Guerra-Hernandez, & García-Villanova, 2000; Zanoni et al., 1995). Les processus réactionnels se produisant au niveau de la croûte de pain sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 2 Réactivité chimique

Dans le pain, alors que la température de la mie ne dépasse pas 100 °C (Ahrné et al., 2007; Thorvaldsson & Skjoldebrand, 1998; Zanoni et al., 1993) du fait d'une teneur en eau comprise entre 40% et 60%, la température de la surface du produit tend à atteindre celle du four, souvent proche de 200 °C. Ces dernières conditions sont favorables à des réactions de type Maillard ou caramélisation, même si les premières sont également très dépendantes de la teneur en eau qui peut devenir un facteur limitant dans la croûte. Ces réactions sont à l'origine du développement des propriétés sensorielles telles que la flaveur (ex : production de pyrazines), mais elles sont également à l'origine du brunissement de la croûte par la formation de mélanoidines. De plus, les réactions de Maillard impliquant les acides aminés, contribuent à la perte nutritionnelle des aliments, lorsque des acides aminés essentiels sont dégradés (ex : lysine). Les réactions de Maillard et de caramélisation sont également à l'origine de la formation de composés indésirables. Ces derniers font l'objet d'une attention particulière depuis plusieurs années du fait de leurs propriétés délétères chez l'homme.

Tableau 5 : Toxicité humaine, dose limite et occurrence dans le pain (Birlouez-Aragon et al., 2010; EFSA, 2015; International Agency for Research on Cancer, 1995; Joint FAO/WHO expert committee on food additives, 2010)

	Furane	Acrylamide	R-CML
Effets délétères	Probable carcinogène chez l'homme	Neurotoxique – carcinogène pour les animaux et probable carcinogène chez l'homme	Augmentation du risque de diabète de type 2 et de maladies cardiovasculaires
Classification	Groupe 2B	Groupe 2A	-
Dose limite mg/kg pc/j*	0,96	0,17	-
Apport journalier mg/kg pc/j*	0,001 (moyenne)	0,001 (moyenne) 0,3 à 0,6 Pain mou et croustillant 23 à 25 %	-

* mg/kg pc/j : milligramme/kg d'aliment par poids corporel par jour

La grande variabilité des substrats et des voies de synthèse explique l'importante diversité des composés formés lors de la cuisson du pain (ex : pyrazines, furanes, imidazoles ou encore amines hétérocycliques). Ce chapitre détaille plus particulièrement les mécanismes réactionnels conduisant à la formation de l'acrylamide et de la N-(carboxyméthyl)lysine (CML), spécifiques de la réaction de Maillard, et du furane, résultant notamment des réactions de Maillard et de caramélisation. Outre leurs propriétés potentiellement toxiques chez l'homme (Tableau 5), ces composés peuvent être considérés comme marqueurs de la réactivité, et sont représentatifs de différentes voies réactionnelles ayant lieu au niveau de la croûte de pain.

I Trois exemples de néoformés

Alors que l'acrylamide et la CML sont formées exclusivement par réaction de Maillard, le furane peut être produit à partir de nombreux précurseurs engagés dans 5 voies de synthèse différentes. Notons tout d'abord que contrairement aux deux autres, la CML n'est pas présente à l'état libre dans le pain mais liée aux protéines. Toutefois, la formation de la croûte du pain s'accompagne essentiellement des réactions de Maillard et de caramélisation. Très généralement, la première consiste en une série de réactions successives et parallèles, mettant en jeu des acides aminés, libres ou non, et sucres réducteurs. La caramélisation est une dégradation thermique de saccharides.

I. 1. Disponibilité des substrats dans le pain

Dans le pain, les résidus d'acides aminés proviennent des gluténines et gliadines, ainsi que des albumines et des globulines. La répartition, au sein de chaque protéine de blé, des principaux acides aminés impliqués dans la réactivité est présentée dans le Tableau 6. Selon qu'il s'agisse de l'acrylamide, du furane ou de la CML, les acides aminés sollicités ne sont pas les mêmes. Ainsi, l'acrylamide est formée à partir de l'asparagine libre alors la production de CML est uniquement dépendante de la présence de lysine. Le furane peut au contraire être produit à partir d'acides aminés plus nombreux.

Tableau 6 : Pourcentage de résidus totaux protéiques (%) (Feillet, 2000).

Résidus d'acides aminés	Farine raffinée	Gluténines	Gliadines	Albumines	Globulines
Lysine	1,9	1,5	0,5	3,2	5,9
Acide aspartique	3,7	2,7	1,9	5,8	7
Thréonine	2,4	2,4	2,4	3,1	3,3
Alanine	2,6	2,3	1,5	4,3	4,9
Sérine	4,4	4,7	3,8	4,5	4,8
Cystéine	2,8	2,2	2,7	6,2	5,4
Tryptophane	1,5	2,2	0,7	1,1	1,1

Le nombre de résidus totaux d'asparagine par kg de farine est de 108 ± 26 mg/kg pour la farine raffinée, de 226 ± 46 mg/kg pour la farine complète et de 655 ± 79 mg/kg pour le son fin. De plus, le Tableau 7 recense la composition en protéines du son et de la farine raffinée.

Tableau 7 : Répartition des protéines dans une farine raffinée et dans le son (% de protéines totales) (Feillet, 2000)

	Gluténines HPM	Gluténines FPM	Gliadines	Albumines	Globulines
Farine raffinée	25 - 35%	15 – 20%	30 – 40%	15%	5%
Son	25 - 35%	19 – 26%	9 – 18%	18-22%	12 – 16%

Par ailleurs, tous les sucres peuvent être engagés dans la réaction de caramélisation alors que seuls des sucres réducteurs peuvent être impliqués dans la réaction de Maillard au côté des acides aminés. Les saccharides engagés dans ces deux réactions sont apportés par l'ajout de saccharose dans la formule mais également par des résidus issus de l'hydrolyse de l'amidon, des pentosanes et de la cellulose présents dans la farine. La formule a donc un rôle primordial pour prédire la réactivité d'un produit en fonction de l'évolution des ingrédients au cours de la fabrication.

I. 2. Mécanismes réactionnels et conditions

Caramélisation et réaction de Maillard sont dépendantes de la nature des substrats, mais également du temps, de la température, de l'humidité et du pH liés aux ingrédients.

La grande variabilité des facteurs influençant ces réactions font quasiment de chaque étude un cas particulier. Aussi, le Tableau 8 recense les niveaux de néoformés dans des échantillons de pains, ainsi que les conditions qui ont conduit à leur synthèse. D'un point de vue général, la réaction de caramélisation requiert des conditions plus extrêmes en termes de température et d'humidité que la réaction de Maillard, et débute donc plus tardivement au cours de la cuisson. Dans une étude considérant des courbes de brunissement de croûte de pain (farine raffinée) au cours de la cuisson, 4 phases ont été mises en évidence : une phase de préchauffage où la température de la surface du produit est inférieure à 110 °C, une phase où la réaction de Maillard est majoritaire (entre 110 °C et 150 °C), une autre où la caramélisation est majoritaire (entre 150 °C et 200 °C) et une phase de sur-cuisson où la température de surface dépasse 200 °C (Onishi, Inoue, Araki, Iwabuchi, & Sagara, 2011). La réaction de Maillard peut également se produire à faible température, mais la cinétique est dans ce cas très lente. D'après certains auteurs, la cinétique de réaction doublerait à chaque augmentation de température de 10 °C (Martins, Jongen, & Van Boekel, 2000; Stamp & Labuza, 1983). La teneur en eau et son activité sont également des paramètres influençant très fortement ces deux réactions. La réaction de Maillard est optimale pour une activité d'eau comprise entre 0,55 et 0,8. Au contraire, une faible quantité d'eau est essentielle à la caramélisation.

Tableau 8 : Niveaux de néoformés quantifiés dans des échantillons de pain en fonction des conditions de fabrication.

Auteurs	Composés Technique de dosage	Quantité	Produit (Type de farine)	Conditions cuisson	Propriétés produits
(Fredriksson et al., 2004)	Acrylamide LC/ESI-MS-MS	Fm ¹ : 30 min : 180 µg/kg mt ² Fm ² : 6h : 24 µg/kg mt	Crouste de Pain (Farine complète)	Four 270 °C/15 min	nr*
(Surdyk et al., 2004)	Acrylamide LC/ESI-MS-MS	80 µg/kg ms ³ 0 µg/kg ms 0 µg/kg ms	Crouste de pain (Farine raffinée 5 mm d'épaisseur)	Four + Moule 270 °C/15 min 230 °C/18 min 200 °C/30 min	0, 017 g asp/100g farine
(Claus et al., 2006)	Acrylamide LC/ESI-MS-MS	28 µg/kg mt 21 µg/kg mt	Crouste de pain (Farine raffinée)	Four 230 °C/30 min	0,011 g asp/100g farine 0,009 g asp/100g farine
(Przygodzka et al., 2015)	Acrylamide LC/ESI-MS-MS	21 µg/kg ms 11 µg/kg ms	Crouste de pain (Farine complète)	Four 240 °C/30 min 200 °C/35 min	nr
(Ahrné et al., 2007a)	Acrylamide LC/ESI-MS-MS	0 µg/kg mt 115 ± 10 µg/kg mt 50 ± 10 µg/kg mt	Crouste de pain CRI (1 ^{er} mm d'épaisseur) CRI (1 ^{er} mm d'épaisseur) CRII (2 ^{ème} mm d'épaisseur)	Four ventilé 200 °C/5 min 200 °C/20 min 200 °C/20 min	120-130 °C et 10-12 %eau CRI : 160 °C (6% eau) CRII : 150 °C (9 ± 1% eau)
(Zoller et al., 2007)	Furane HS auto/GC-MS	30 µg/kg mt < 7 µg/kg mt 11 µg/kg mt 193 µg/kg mt	Produits issus du commerce Pain (Farine complète-eau-levure-levain-malt) Pain (farine complète-eau-levure-levain-sel-enzymes-gluten) Baguette (farine raffinée-eau-levure-sel-malt-huile de tournesol) Crouste de baguette	nr	nr
(Mariotti et al., 2012)	Furane HS auto/GC-MS	0 µg/kg mt 15 µg/kg mt 50 µg/kg mt	Pâte de farine cuite (farine raffinée – eau) (2 à 2,3 mm d'épaisseur et de 40 mm de diamètre)	Four-200 °C 5 min 7 min 9 min	% eau-(L* ; a*)- pH 7 16%-(80 ; 0) 12%-(77 ; 1) 6%-(75 ; 3)
(Assar et al., 2009)	CML	4,4 mg/kg mt 46 mg/kg mt 2,6 mg/kg mt 37 mg/kg mt	Produits du commerce Pain complet - Mie Pain complet - Crouste Pain (farine raffinée) – Mie Pain (farine raffinée) - Crouste	nr	nr
(Hull et al., 2012)	CML	0,8 à 61 mg/kg mt	Pains et biscuits du commerce	nr	nr
(Palermo et al., 2012)	CML	2,7 mg/kg mt	Pain grillé du commerce	nr	6,6 %eau (lors de l'analyse de CML)

* Non renseigné; ¹ fermentation; ² matière totale et ³ matière sèche

I. 2. 1. Acrylamide

Zyzak et al. (2003) ont identifié la première étape de la voie de synthèse de l'acrylamide comme étant la formation d'une base de Schiff qui, sous l'effet de la température va être décarboxylée pour former un précurseur de l'acrylamide lui-même à l'origine de deux voies réactionnelles possibles : il peut en effet être hydrolysé pour former du 3-aminopropionamide qui va ensuite aboutir à l'acrylamide par un départ d'ammonium. Ce précurseur peut également conduire directement à la formation d'acrylamide par l'élimination d'un groupement imine (Figure 16).

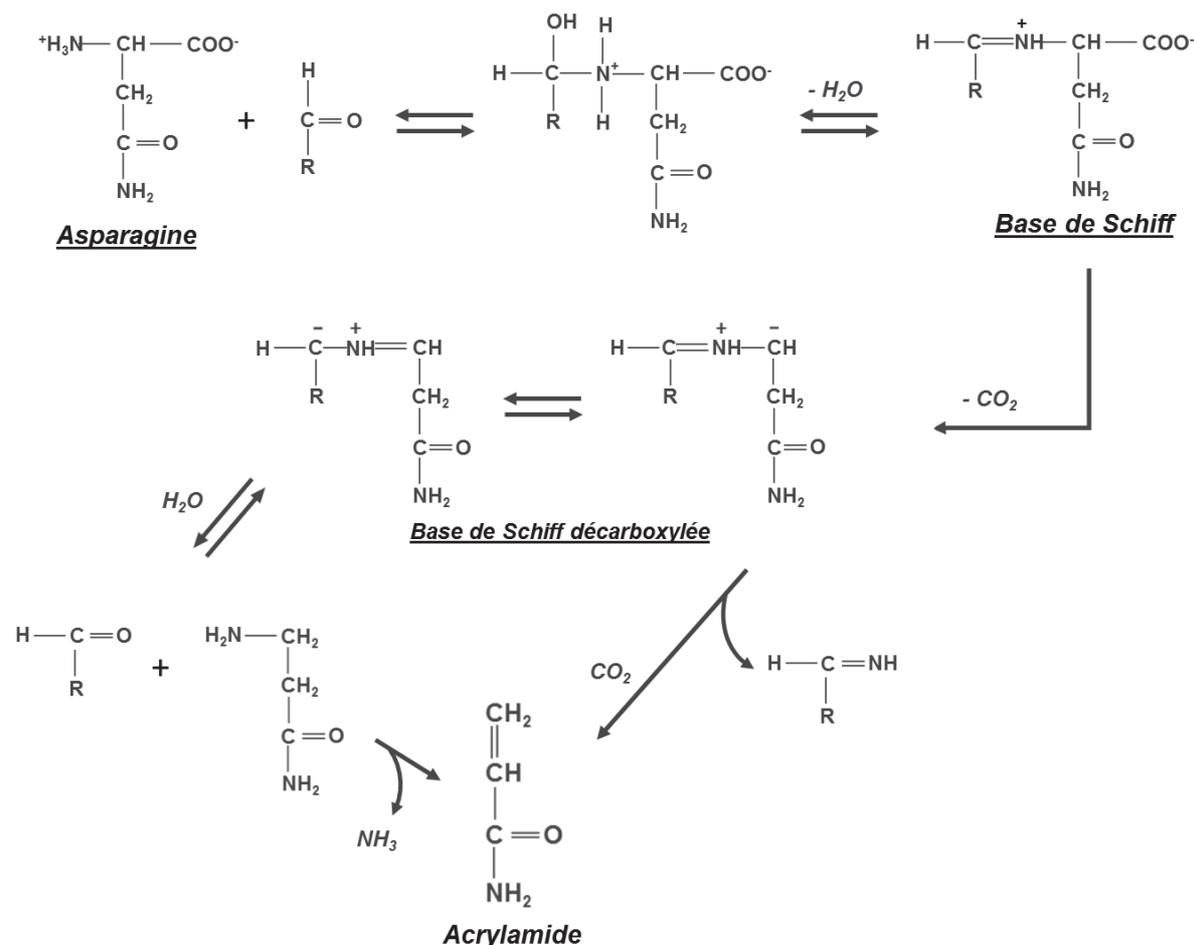


Figure 16 : Voies de synthèse de l'acrylamide (Zyzak et al., 2003)

L'acrylamide est formée dans les produits céréaliers, notamment le pain, par la mise en jeu de sucres réducteurs et d'asparagine principalement (Claus et al., 2006). Selon ces auteurs, la quantité d'acrylamide est dépendante de la quantité en asparagine libre de la farine. L'asparagine semble donc être dans le cas du pain le composé limitant de la réaction. Mais plus récemment, d'autres auteurs ont montré que la formation d'acrylamide n'était pas dépendante de la quantité d'asparagine libre uniquement, mais davantage du ratio sucres réducteurs/asparagine (Mesías, Holgado, Márquez-Ruiz, & Morales, 2016). Par ailleurs, il a été montré que les composés carbonés capables de former de l'acrylamide au contact de l'asparagine sont de diverses natures (Zyzak et al., 2003), bien que tous les précurseurs n'ont pas la même capacité à former l'acrylamide. Ainsi, le choix de la formule, et

notamment de la farine a un rôle direct sur la formation d'acrylamide. Capuano et al. (2009) ont mis en évidence, à traitement thermique similaire, que la quantité d'acrylamide était plus importante pour une formule préparée à partir de farine complète (T80) qu'à partir d'une farine raffinée (T55) du fait d'une teneur en asparagine plus importante. Les quantités mesurées étaient respectivement de 291 µg/kg de pain et de 262 µg/kg de pain (Capuano et al., 2009).

Outre la formule, la température ou plutôt le couple temps/température est également un facteur primordial quant à la cinétique de réaction. Capuano et al. (2009) ont d'une part vérifié l'absence d'acrylamide (quantité non détectable) sur une tranche de pain non toastée ou grillée à 140 °C. Ils ont ensuite mis en évidence l'effet du couple temps/température avec des températures de grillage de 160 °C et de 180 °C. Ils ont décrit que pour obtenir une quantité d'acrylamide dans les échantillons de 100 µg d'acrylamide/kg de pain, la durée du grillage était de 30 min pour la première température alors que 18 min suffisait à la seconde pour une formule identique à base de farine raffinée.

I. 2. 2. Nε-(Carboxyméthyl)lysine (CML)

Deux voies de synthèse majoritaires ont été identifiées quant à la formation de la CML. Dans les aliments, il s'agit de la voie de la glycation et de celle de la glycoxydation (Ahmed, Thorpe, & Baynes, 1986; Fan, 2005; Fu et al., 1996; Thorpe & Baynes, 2002; Troise, Fiore, Wiltafsky, & Fogliano, 2015). Contrairement à la formation de l'acrylamide, la formation de la CML fait partie des étapes précoces de la réaction de Maillard rendant donc le suivi de ce marqueur représentatif de l'avancée des premières étapes de cette réaction. C'est un produit stable de la dégradation du produit d'Amadori, qui ne se trouve pas sous forme libre in vivo ou dans les aliments mais lié aux protéines.

Dans les aliments, la formation de la CML est influencée par la teneur en sucres réducteurs et en acides aminés, notamment la lysine. Les sucres réducteurs sont impliqués dans la voie de la glycation mais peuvent également être source de glyoxal qui permet la formation de la CML par la voie de la glycoxydation. La CML est présente dans des produits céréaliers (Assar, Moloney, Lima, Magee, & Ames, 2009; Hull, Woodside, Ames, & Cuskelly, 2012; Peng et al., 2010) avec un effet de la formule semblable à celui sur l'acrylamide. Ainsi, le choix de la farine et notamment de son degré de raffinage va jouer un rôle sur la quantité de CML dans les produits finaux (Assar et al., 2009). La composition en acides aminés et en sucres réducteurs a donc également un effet sur les premières étapes de la réaction de Maillard.

Les acides gras peuvent également être précurseurs de CML (Niquet-Léridon et al., 2015). Il a été montré que la CML pouvait en effet être formée à partir de l'oxydation des lipides conduisant à la formation de glyoxal, lui-même précurseur de CML (Fu et al., 1996). Depuis, des travaux ont mis en évidence la formation de CML à partir de lipides dans des aliments tels que le lait entier pasteurisé (Assar et al., 2009). Mais ces auteurs n'ont pas détaillé l'effet de la nature des lipides ou de leur quantité. Plus récemment, Srey et al. (2010) ont étudié l'effet de la source de lipide ajouté à des formules de gâteau (farine de blé raffinée, œufs et saccharose). Ces auteurs ont ainsi mis en évidence que la concentration en CML était trois fois plus faible avec l'utilisation de margarine qu'avec l'utilisation d'huile et notamment l'huile de colza, et ce en présence ou non de saccharose (Srey et al., 2010). Ils ont d'une

part montré que la voie de la formation de Base de Schiff à partir de saccharose n'était pas privilégiée par rapport à la voie de glycoxydation en présence de lipides dans ce type de matrice. D'autre part les lipides ne semblent pas tous avoir la même capacité à former de la CML. En effet, les formules à base de margarine contiennent moins de CML après cuisson que les formules à base d'huile. Les auteurs font trois hypothèses quant à l'origine de ces différences. D'une part, la margarine contient généralement de l'eau ce qui réduit la quantité de lipides ajoutés. La composition en lipides pourrait être un paramètre non négligeable dans la formation de la CML dans des produits céréaliers tels que des gâteaux. Toutefois, la quantité de lipides ajoutés dans ces formules est importante (20% m/m) et il semblerait qu'aucune étude n'ait montré l'effet des lipides sur la formation de CML dans des matrices tels que le pain.

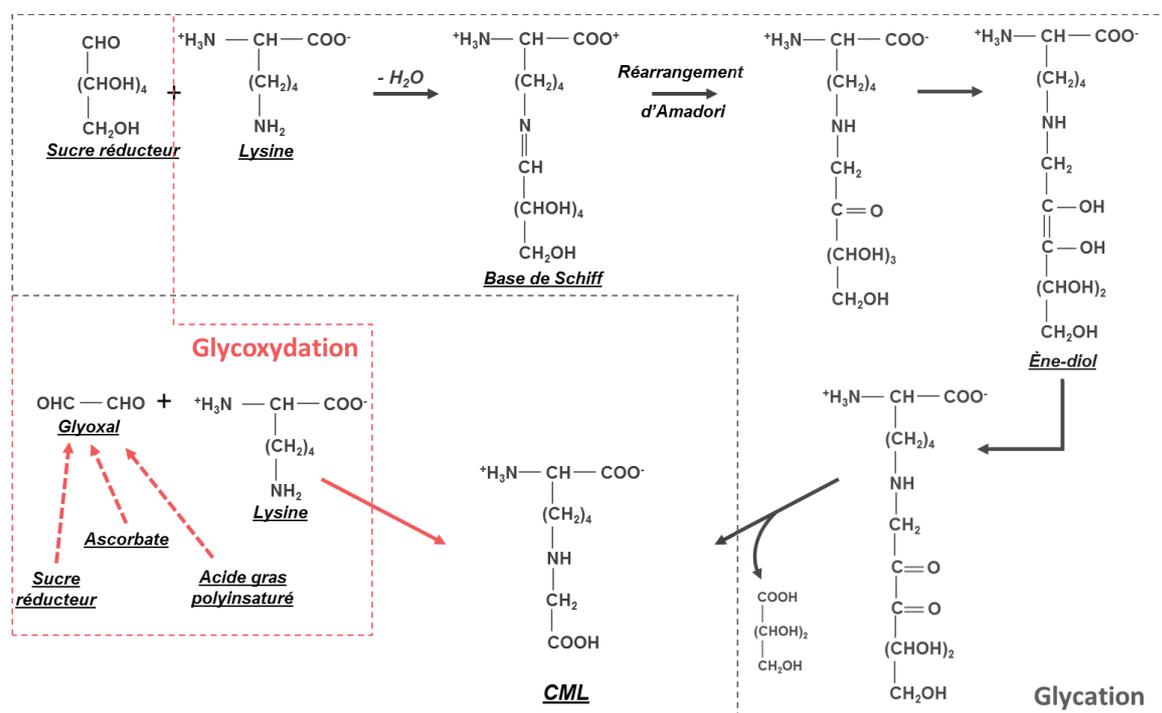


Figure 17 : Voies de synthèse de la CML à partir de résidus lysine liés à une protéine

I. 2. 3. Furane

Les voies de synthèse conduisant à la formation du furane sont multiples de par la diversité de ses précurseurs ainsi que des conditions de synthèse. Le furane peut être formé à partir de 5 voies de synthèse majeures, que sont : la réaction de Maillard, la dégradation d'acides aminés spécifiques et celle de l'acide ascorbique, mais également la caramélisation et la peroxydation d'acides gras polyinsaturés (Figure 18).

Toutefois, parmi ces voies de synthèse, les réactions de Maillard et de caramélisation sont majoritaires lors de la cuisson du pain (Perez Locas and Yaylayan 2004). L'acide ascorbique peut également jouer le rôle du sucre réducteur dans la réaction de Maillard et donc être à l'origine de furane par cette voie de synthèse (Perez Locas and Yaylayan 2004). Mais la quantité d'acide ascorbique ajouté dans la pâte à pain est faible comparée à la teneur en sucre réduisant ainsi son action dans la formation du furane.

La formation du furane est dépendante du couple temps/température. Selon Anese et al. (2013), la quantité de furane était multipliée par 3 dans des aliments modèles semi-solides à base d'amidon lorsque la température passait de 110 °C à 130 °C. La production de furane dépend du pH mais également du mode de cuisson. Ainsi, selon que la cuisson est faite par chauffage convectif, par friture ou par grillage, les quantités de furane formées vont varier (Anese & Suman, 2013; Fan, 2005; Owczarek-Fendor et al., 2012). Mariotti et al. (2012) ont montré un effet temps de cuisson / teneur en eau / quantité de furane. L'étude qui a été effectuée sur la cuisson de pâte de farine sans levure, a montré qu'aucune trace de furane n'est détectée quand le produit à une teneur en eau de 16%. La concentration en furane est ensuite de 15 µg/kg produit pour une teneur en eau de 12% et de 50 µg/kg pour une teneur en eau de 6%. L'évolution de ces deux paramètres n'est pas linéaire.

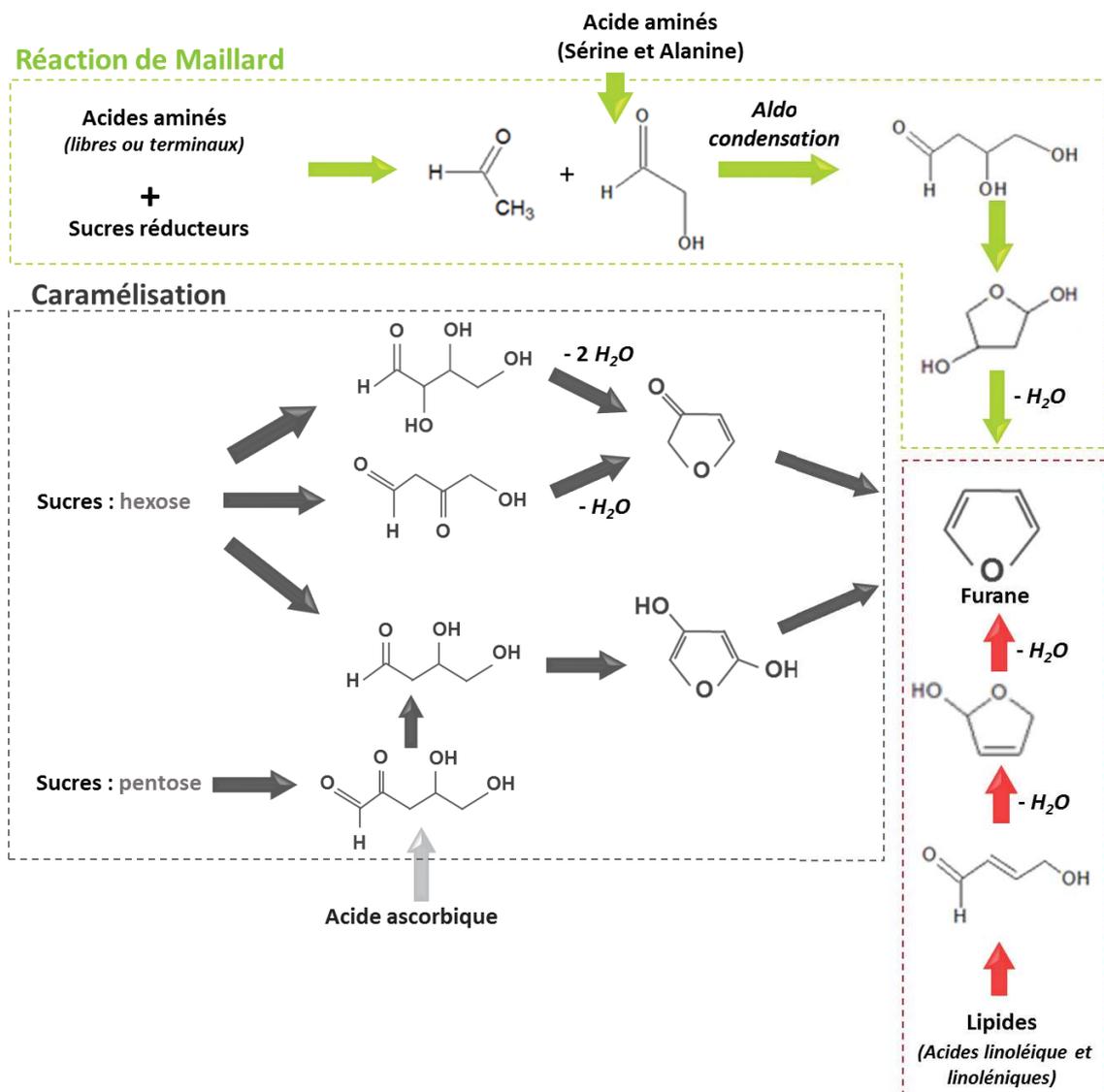


Figure 18 : Principales voies de synthèse des furanes à partir des acides aminés, de sucres, de l'acide ascorbique et des PUFA (Perez Locas & Yaylayan, 2004)

Outre ces paramètres propres aux réactions de Maillard et de caramélisation, le comportement du furane au sein d'une matrice alimentaire après sa formation est également dépendant de plusieurs

paramètres. C'est un composé très volatil, avec une température d'évaporation proche de 31 °C. Ainsi, cette propriété peut dans un cas être utilisée pour limiter la quantité de furane dans les aliments, mais elle doit également être prise en compte dans la mise au point de méthode de quantification. En effet, il s'agit de ne pas sous-estimer la quantité réelle de furane dans les échantillons. Par ailleurs, sa forte affinité avec les lipides et le pouvoir de rétention plus ou moins important en fonction des matrices doivent également être pris en compte.

Dans ce contexte, la plupart des études sur la production de furane dans les aliments s'intéressent aux conditions et aux modes de cuisson mais très peu à la formule. L'effet de l'acide ascorbique a toutefois largement été étudié ainsi que l'effet des lipides mais il semblerait qu'aucune information ne porte sur l'effet du type de farine.

II Méthodes de mesure

Il est indispensable d'avoir des outils permettant le suivi de la réactivité et de rendre compte de la qualité générale. Dans cette partie sont décrites différentes méthodes permettant un suivi global de la cuisson, c'est-à-dire la couleur ainsi que la fluorescence. Dans un second temps, un bilan des méthodes couramment utilisées pour doser le furane est présenté. Les méthodes de mesures de la CML et de l'acrylamide n'ayant pas fait l'objet de mise au point dans le cadre de cette thèse ne sont pas abordées dans cette partie mais sont décrites dans la partie *Matériels et méthodes*.

II. 1. Mesures globales

Les réactions de Maillard et de caramélisation conduisent toutes deux au brunissement de la croûte du pain. La mesure de ce brunissement permet d'obtenir une information globale de l'avancée de la réaction mais ne permet pas de distinguer la contribution de chacune des voies de réaction dans ce phénomène. Ainsi la couleur est couramment utilisée comme indicateur de l'avancement de la réactivité au cours de la cuisson. Par ailleurs, il a été démontré que les composés responsables de la couleur ne sont pas synthétisés dans les premiers stades de la réaction de Maillard alors que certains de ces composés précoces sont fluorescents. Cette seconde méthode présente également une plus grande sensibilité. Les mesures globales présentent l'avantage de ne pas être destructives contrairement à des méthodes conventionnelles de dosages chimiques et sont facilement mises en place en usine.

II. 1. 1. Mesure de couleur

L'évolution de la couleur au cours de la cuisson est l'indicateur d'avancement de la réactivité le plus accessible. L'évolution des mélanoidines, responsables de la couleur, peut être suivie par des mesures d'absorbance dans le visible à 420 nm, ce qui nécessite une extraction (Ramirez-Jiménez, Garciánda-Villanova, & Guerra-Hernandez, 2001). Toutefois, la couleur de la croûte de pain est couramment évaluée par mesures colorimétriques dans le système CIE Lab, qui est le système le plus utilisé en sciences des aliments.

Dans ce système, une couleur est définie par trois coordonnées qui sont la luminance ou clarté (L^*), sur une échelle de 0 à 100, et deux coordonnées (a^* et b^*) caractérisant la gamme chromatique. Ainsi, a^* et b^* dont les limites sont comprises entre -120 et 120, représentent la gamme de couleurs s'étendant respectivement du vert au rouge et du bleu au jaune (Figure 19).

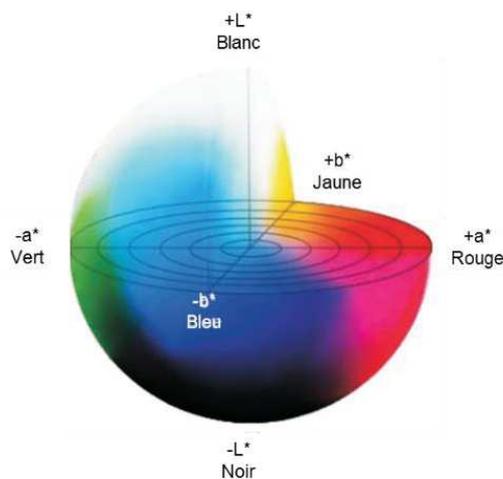


Figure 19 : Système colorimétrique CIE $L^* a^* b^*$

Des modèles descriptifs et prédictifs ont permis de relier la couleur à des propriétés de température et de teneur en eau du produit (Broyart, Trystram, & Duquenoy, 1998; Therdthai, Zhou, & Adamczak, 2002; Zanoni et al., 1995). Plus récemment, des corrélations moins directement ont été faites entre des composés synthétisés au cours de la cuisson et la couleur. Ainsi, les cinétiques réactionnelles conduisant à la formation de furane et de l'acrylamide sont mises en relation avec le développement de la couleur par plusieurs auteurs (Ahrné et al., 2007; Isleroglu et al., 2012; Mariotti et al., 2012; Rufian-Henares, Delgado-Andrade, & Morales, 2006). Au contraire, les résultats de Claus et al. (2006) n'avaient permis de conclure qu'à une corrélation entre la luminance et les quantités d'acrylamide mais pas avec la gamme chromatique. Ces auteurs ont émis l'hypothèse que les mesures pouvaient être affectées par l'absence de planéité de la surface du produit (Claus et al., 2006). Par ailleurs, des travaux avaient également montré qu'une corrélation entre concentration en acrylamide et paramètres de couleur n'avait de sens que pour une formule donnée (Surdyk, Rosén, Andersson, & Åman, 2004). En effet, la quantité d'acrylamide, ou de furane, n'est pas reliée à la couleur par une relation directe, ces deux composés étant incolores. Les modèles ainsi développés mettent en évidence des corrélations entre les cinétiques de formation de furane et d'acrylamide et les composés avancés de réaction à l'origine de la couleur.

Toutefois, les mesures de couleur restent un bon indicateur de l'avancement de la réactivité.

II. 1. 2. Spectroscopie de fluorescence

Le brunissement de croûte de pain se produit au cours de la caramélisation et au cours des étapes tardives de la réaction de Maillard. Toutefois, ses premières étapes sont responsables notamment de la

synthèse de composés fluorescents. La fluorescence peut alors être mesurée dans le but de suivre l'avancement de ces réactions.

En effet, la fluorescence a été très étudiée sur des matrices telles que le lait dans le but d'évaluer les effets de traitements thermiques de stérilisation (Birlouez-Aragon et al., 1998; Tessier, Gadonna-Widehem, & Laguerre, 2006). Le principe était basé sur l'évaluation de la dénaturation protéique par le suivi de la fluorescence du tryptophane ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}} = 340 \text{ nm}$) et sur l'apparition de composés fluorescents issus des étapes précoces de la réaction de Maillard ($\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$). La synthèse de tels composés a également été corrélée avec la dégradation de la lysine (Leclère & Birlouez-Aragon, 2001).

Plus tard, des études se sont intéressées à l'utilisation de la fluorescence comme indicateur de la présence de contaminants issus de la réactivité, eux-mêmes non fluorescents. Il s'agit dans ce cas de calibrer un modèle avec des données issues d'analyses conventionnelles et des données obtenues par fluorescence frontale sur les mêmes échantillons. Rizkallah et al. (2008) ont développé un modèle prédictif de la quantité de CML, d'hydroxyméthylfurfural et d'acrylamide dans des cookies. Pour ce faire, ces auteurs ont enregistré les spectres d'excitation entre 280 et 550 nm et d'émission entre 280 et 700 nm. Les spectres ont alors été traités par une décomposition PARAFAC (Bro, 1997) conduisant à la calibration des différentes données et à un modèle prédictif validé (Rizkallah et al., 2008). Tout comme s'était le cas pour la couleur, ces auteurs ont mis en évidence l'intérêt de développer un modèle par formule, car les composés étudiés ne sont pas forcément fluorescents, à l'instar de la CML ou de l'acrylamide. D'autres auteurs ont également appliqué cette méthode avec succès à la prédiction de la concentration de furane dans des produits de type aliments pour bébé semi-solides sur des produits de type aliments pour bébé semi-solides (Acharid et al., 2012). Cette étude s'intéressait à la prédiction de la concentration de furane.

II. 2. Mesures spécifiques : cas du furane

Des analyses chimiques conventionnelles sont couramment utilisées pour la quantification de composés spécifiques. Ces méthodes présentent l'intérêt de ne pas être basées sur des corrélations mais sur la quantification directe des composés présents dans le milieu. Les méthodes pour doser acrylamide et CML sur des échantillons de pain sont déjà bien établies et font l'objet de normes, ce qui n'est pas le cas du furane. Le furane a été peu étudié jusqu'à présent sur des échantillons de pain. Ainsi, une attention particulière a été donnée dans cette partie à détailler les différentes méthodes de quantification du furane utilisées sur diverses matrices et les clés qui pourraient conduire à une amélioration de la sensibilité dont nous avons besoin dans le cadre de la problématique de la thèse.

La méthode la plus couramment utilisée pour quantifier le furane est la chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée avec la spectroscopie de masse (SM) à ionisation électronique. De fait de sa haute volatilité, l'extraction du furane des aliments est basée sur des techniques d'headspace. La micro-extraction sur phase solide (HS-SPME) et la technique par headspace statique sont classiquement utilisées (HS). Selon plusieurs auteurs, la première méthode est plus sensible que la seconde pour doser

le furane dans des aliments liquides ou semi-solides (F. Bianchi, Careri, Chiavaro, Musci, & Vittadini, 2008)(Adams, Van Lancker, De Meulenaer, Owczarek-Fendor, & De Kimpe, 2012; Federica Bianchi, Careri, Mangia, & Musci, 2006). Toutefois, d'autres auteurs ont précisé que la pré-sélection des fibres SPME rendait cette technique chronophage (Federica Bianchi et al., 2006; Sarafraz-Yazdi, Abbasian, & Amiri, 2012). De plus, des travaux ont montré que du furane pouvait être produit lors de la désorption de la fibre à haute température, conduisant à une surestimation de la quantité de furane (Adams et al., 2012). Ainsi, selon ces auteurs, la méthode HS est donc une bonne alternative à la HS-SPME puisque le transfert des composés volatils entre le vial contenant le produit, et la colonne CPG se fait par une différence de pression.

Toutefois, l'extraction du furane de la matrice alimentaire se fait par une augmentation de la température favorisant la libération du furane dans l'espace gazeux du vial, tous comme c'est le cas avec la méthode HS-SPME. Ainsi, les conditions de thermostatisation (temps/température) vont être fondamentales quant à l'efficacité de l'extraction. Un travail de recensement des différentes conditions appliquées mentionne que la température de thermostatisation varie selon les études entre 40 °C et 80 °C avec une durée s'étendant de 15 à 60 min (Fromberg, Sisse, & Granby, 2014; Mariotti et al., 2012; Morehouse, Nyman, McNeal, Dinovi, & Perfetti, 2008; Vranová, Bednáriková, & Ciesarová, 2007; Zoller, Sager, & Reinhard, 2007). Toutefois, des auteurs ont mis en évidence que certaines de ces conditions induisaient des artefacts avec la méthode HS également (Senyuva & Gökmen, 2005). Ces auteurs montrent en effet que certaines de ces conditions d'extraction peuvent favoriser la formation de furane supplémentaire. D'après une étude effectuée sur des grains de café verts, a permis de mettre en évidence qu'une thermostatisation à 70 °C pendant 5 min permettait la formation de furane exogène mais qu'en dessous 30 min à 40 °C la totalité du furane de l'échantillon n'était pas extraite. Dans ce contexte, l'administration des aliments et du médicament aux Etats-Unis (US-FDA) ainsi que d'autres auteurs ont opté pour des conditions intermédiaires, 50 °C pendant 30 min (Becalski et al., 2005; Roberts, Crews, Grundy, Mills, & Matthews, 2008; U.S. Food and Drug Administration (FDA), 2006).

Il semble donc possible de réduire les risques d'artefact au cours de l'analyse en contrôlant les conditions de thermostatisation en HS-CG-MS d'une part, mais cette méthode a été décrite comme étant moins sensible que la méthode HS-SPME-CG-MS. Or, la sensibilité est un paramètre fondamental quand il s'agit de composés comportant un risque sur la santé des consommateurs. Aussi, la méthode HS-trap pourrait être une alternative pour remplacer la méthode HS. En effet, cette méthode consiste une étape d'extraction des composés volatils tout comme la précédente méthode et en une seconde étape de piégeage de ces composés sur une phase adsorbante. La répétition de ces deux phases consécutives permet une concentration des composés volatils présents initialement dans l'espace gazeux sur le piège. Puis la dernière étape de cette technique est la désorption du piège à travers la colonne de transfert. Le système HS-trap a été breveté par Perkin Elmer en 2004 (Tipler & Mazza, 2004). Ainsi, alors que la méthode HS-statique est limitée par le volume prélevé qui ne peut être trop important au risque d'une perte de résolution chromatographique, le système HS-trap permet le prélèvement d'un volume plus gazeux plus important sans toutefois perdre en résolution. Cette technique a été utilisée avec succès pour doser des composés volatils mais n'a jamais été utilisée pour quantifier le furane.

Bilan Chapitre 2 : Réactivité

***Furane* produit par Réactions de Maillard et de caramélisation**

- ✓ Précurseurs multiples
- ✓ Corrélation avec couleur

***Acrylamide* produit par Réaction de Maillard**

- ✓ Précurseurs : Asparagine
 - Farine complète :  Asparagine donc Acrylamide
- ✓ Corrélation avec couleur

***Carboxyméthyl-lysine* par Réaction de Maillard**

- ✓ Précurseurs : Lysine
 - Farine complète :  Lysine et CML
- ✓ Corrélation avec Fluorescence

Chapitre 3 Phénomènes d'adhésion et caractérisations

L'adhésion est définie comme l'ensemble des interactions entre deux surfaces en contact et se caractérise par la formation d'une interface entre deux matériaux. Elle est la plupart du temps caractérisée par des mesures de ruptures de l'interface, les termes adhérence et adhésivité sont alors plus communément utilisés.

L'adhésion est un phénomène largement répandu dans le domaine agro-alimentaire. Elle concerne aussi bien des aliments liquides ou semi-liquides tels des produits laitiers, que des aliments solides ou semi-solides de type poudres ou pâtes. L'adhésion intervient donc à différents niveaux, depuis l'adhésion recherchée au sein d'un aliment multicomposite de type nugget par exemple (notion de cohésion au sein d'un aliment) (Albert et al., 2009; Hsia H. Y., Smith D. M., 1992), jusqu'à l'adhésion recherchée ou non, d'un produit aux surfaces solides inertes au cours des procédés de transformation ou de conservation comme les emballages. Alors que l'adhésion d'aliments aux emballages n'est souvent pas souhaitée, il apparaît au contraire nécessaire que les produits malaxés ou pétris adhèrent, dans une certaine mesure, aux surfaces des mélangeurs ou pétrins. Le but est alors d'apporter des contraintes de type élongation, nécessaires à la structuration de certains aliments. En revanche, les phénomènes d'adhésion pourraient également être responsables de ralentissement de lignes de production du fait d'un encrassage pouvant conduire, dans certains cas extrêmes, à une incrustation du produit sur le support, ainsi responsable de son altération.

Dans ce contexte, ce chapitre porte uniquement sur les phénomènes gouvernant l'adhésion d'un matériau viscoélastique à une surface solide. Ainsi, les différentes théories de l'adhésion sont brièvement présentées de façon à détailler dans un second temps les théories spécifiquement impliquées dans les mécanismes d'adhésion d'aliments aux propriétés viscoélastiques. Enfin, le dernier point s'attache à présenter les méthodes de caractérisation de l'adhérence. En effet alors que l'adhésion caractérise des interactions, le terme adhérence est employé pour désigner la rupture de ces interactions qui est souvent mesurée. Quant au terme adhésivité, il concerne davantage une évaluation qu'une mesure proprement dite.

I Les théories de l'adhésion

Plusieurs auteurs ont présenté les six théories les plus utilisées pour caractériser l'adhésion (Aufray, 2005; D. Ghorbel & Launay, 1998; Michalski, Desobry, & Hardy, 1997) :

- la théorie électrique, développée par Deryadin en 1948 et basée sur la formation de charges électrostatiques entre deux matériaux.
- la théorie de la diffusion expliquée par Voyustkii en 1963 et dans laquelle un des polymères en contact diffuse dans le second, formant ainsi une interphase continue. Cela nécessite une miscibilité ou une compatibilité des polymères.
- la théorie chimique impliquant la formation de liaisons ioniques ou covalentes. Ce sont des liaisons fortes mais qui nécessitent un bon mouillage du substrat du fait de la faible distance d'action de ces liaisons. De plus, un tel collage est favorisé par l'absence d'impureté à l'interface (exemple sur le riz).
- la théorie thermodynamique ou de mouillage, qui attribue l'adhésion à des interactions moléculaires de type Van der Waals et liaisons hydrogène.
- la théorie mécanique, décrite en premier par Mc Bain (1926), qui est relative à l'ancrage mécanique nécessitant la pénétration de l'adhésif dans les anfractuosités du substrat, impliquant que seuls les substrats rugueux ou poreux sont concernés.

Parmi ces différentes théories, certaines sont plus appropriées que d'autres pour décrire les mécanismes d'adhésion des aliments. Les théories relatives aux propriétés de mouillage et à l'ancrage mécanique sont développées avec davantage de détails dans ce chapitre.

I. 1. *Théorie thermodynamique*

Dans le cas d'une interface solide-liquide, on parle de mouillage. Ainsi, lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur un solide, elle peut conserver sa forme, et dans ce cas le liquide ne mouille pas la surface. Mais cette gouttelette peut également s'étaler de façon à obtenir un film mince, et dans ce cas le liquide mouille la surface. Un excellent mouillage correspond donc à un étalement complet du liquide sur la surface. L'angle de contact entre la surface solide et le liquide est nul. On parle alors d'attraction intermoléculaire entre deux matériaux. Ce type d'attraction est caractérisé par le travail d'adhésion (W_0) qui va dépendre des énergies libres de surface de chacun des matériaux. Cette relation est représentée par l'équation de Dupré (Equ. 1):

$$W_0 = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad \text{Equ. 1}$$

où γ_s est l'énergie de surface du solide, γ_l est tension superficielle du liquide et γ_{sl} la tension à l'interface.

L'énergie de surface d'un solide est déterminée indirectement au travers de mesures d'angles de contact (θ) entre la surface en question et des liquides de nature connue (méthode en goutte posée). A l'équilibre, l'angle dépend des interactions intermoléculaires entre le solvant, l'air et la surface (Figure

20). Si l'angle (θ) est égal à 0° alors le mouillage est total. Au contraire, si l'angle (θ) est égal à 180° , le liquide ne mouille pas du tout la surface, indiquant qu'aucune interaction n'est mise en jeu entre les deux matériaux en question. Il existe toutefois des cas de figures intermédiaires où le mouillage est partiel (Dupeyrat, 1989).

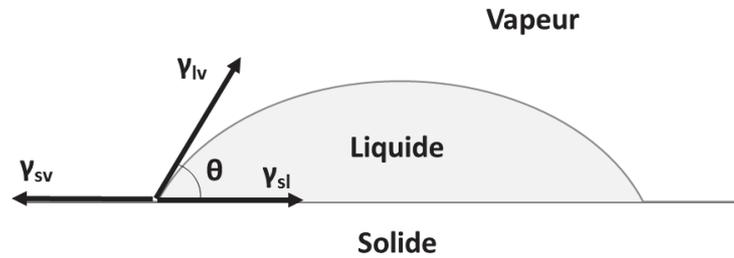


Figure 20 : Représentation schématique d'une goutte de solvant déposée sur la surface d'un substrat où γ_{sl} est la tension à l'interface solide-liquide, γ_{lv} est la tension à l'interface liquide-vapeur et γ_{sv} est la tension à l'interface solide-vapeur.

Plusieurs modèles permettent de déterminer l'énergie de surface d'un solide. Le modèle de Young, qui n'est valable que pour des angles à l'équilibre, relie les valeurs de tension à l'interface et l'angle de contact par l'équation présentée ci-dessous (Equ. 2):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad \text{Equ. 2}$$

où γ_{sv} est la tension à l'interface solide-vapeur, γ_{lv} est la tension à l'interface liquide-vapeur, γ_{sl} est la tension à l'interface solide-liquide et θ l'angle de contact solide-liquide.

Par ailleurs, l'énergie de surface (γ_s) d'un solide relève de la contribution de différentes natures. Deux composantes, l'une polaire (γ_s^p) et l'autre apolaire (γ_s^d) peuvent être définies. La première découle des interactions polaires telles que acide-base de Lewis alors que la seconde est due aux forces de Van der Waals (selon Fowkes dans (Good & Chaudhury, 1991)). L'énergie de surface (γ_s) est alors égale à :

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad \text{Equ. 3}$$

Le modèle d'Owens-Wendt est une approche étendue de celle de Fowkes. Il permet également de séparer l'énergie de surface en deux composantes polaire et dispersive (Owens & Wendt, 1969). Le modèle est décrit par l'équation Equ. 4,

$$\gamma_l (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + 2 \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \quad \text{Equ. 4}$$

L'énergie de la surface solide ainsi que ses composantes peuvent être déterminées graphiquement à partir des angles de contact mesurés pour deux liquides connus.

Les mesures d'angles de contact dépendent des propriétés chimiques de surface, mais également des propriétés physiques, telles que la rugosité. Dans ce cas, le calcul peut se faire à partir des modèles de Wenzel ou de Cassie. Lorsque l'échelle d'observation de la rugosité est grande au regard de la goutte posée, l'angle de contact est biaisé (Figure 21) Par exemple, Meiron et al. (2004) trouvaient une variation de l'angle de contact de 3° entre des surfaces présentant respectivement des rugosités (R_a) de 1,3 et 11,2 μm pour une goutte d'eau du même ordre de grandeur (Meiron, Marmur, & Saguy, 2004).

Les deux modèles décrivent chacun un mode de mouillage différent. En effet, le modèle de Wenzel est appliqué lorsque le liquide s'insère dans les anfractuosités de la surface. Dans ce cas, un facteur de rugosité (ratio de la surface de contact sur la projection plate de la surface) est utilisé dans le modèle. Au contraire, le modèle de Cassie est appliqué lorsque des poches d'air se forment dans ces anfractuosités. Le liquide mouille donc moins la surface solide dans le deuxième cas (Nosonovsky & Bhushan, 2008). L'interface est considérée comme deux interfaces de natures différentes : interface liquide/solide et interface liquide/vapeur, avec chacune des surfaces de contact.

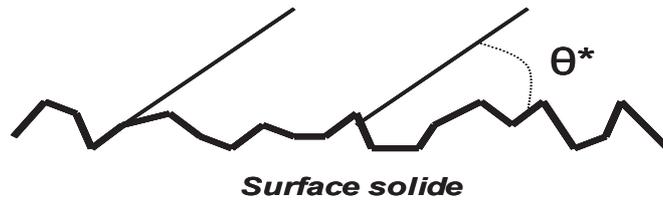


Figure 21 : Représentation schématique de l'effet de la rugosité sur l'angle de contact.

Outre l'influence des propriétés de rugosités sur la capacité de mouillage du produit, la rugosité peut également jouer un rôle sur les propriétés d'ancrage.

I. 2. Théorie de l'ancrage mécanique

L'ancrage mécanique est une des conséquences de la présence d'aspérités à la surface d'un substrat. En effet, la porosité ou la rugosité de surface peut conduire à deux cas de figure. Dans un cas, elle permet d'augmenter la surface de contact, et dans l'autre cas elle la réduit. Ainsi, Ashokumar et Adler-Nissen (2011) ont montré une adhésion plus importante pour la surface de cuisson la plus lisse lors de la cuisson de pancake, R_a variant entre 0,3 et 0,7 μm (Ashokkumar & Adler-Nissen, 2011). Ces auteurs sont ainsi parvenus à la même conclusion que (Zosel, 1998). Ils ont également avancé le fait que de la vapeur d'eau se formait au niveau des aspérités de la surface solide sous le produit pendant la cuisson, ce qui participait également à diminuer la surface de contact.

Au contraire, l'ancrage mécanique est relatif au premier cas de figure, qui conduit à une augmentation des liaisons intermoléculaires et donc à une augmentation de l'adhésion. Ces considérations sont relatives aux propriétés rhéologiques de l'adhésif (Peykova et al., 2010). En effet, l'ancrage mécanique est gouverné simultanément par les propriétés de rugosités/porosités du substrat et par les propriétés rhéologiques de l'adhésif, comme l'indique (Michalski et al., 1997) dans une revue bibliographique. Cette théorie, décrite pour la première fois par Mc Bain en 1926, nécessite que le matériau mouille de façon efficace la surface rugueuse.

L'adhésion est donc induite par une plus grande surface de contact conduisant à davantage d'interactions mais, les forces de séparation sont également plus élevées du fait de la génération de forces de frottement entre le produit et les aspérités plus importantes.

II Propriétés adhésives de produits sensibles à la pression

II. 1. Les Adhésifs Sensibles à la Pression (ASP)

Un ASP est couramment caractérisé par sa capacité à créer des interactions moléculaires avec la surface d'un autre matériau, de façon instantanée par l'application d'une faible pression (Hammond, 1989). Pour permettre de telles interactions, un ASP doit également avoir la capacité de mouiller la surface avec laquelle il est en contact. Ainsi, ce type de matériau présente à la fois les propriétés cohésives d'un solide et les propriétés de mouillage d'un liquide. Les ASP sont des matériaux viscoélastiques dont les propriétés sont décrites par l'intermédiaire de tests de séparation détaillés dans le paragraphe III. 1. La définition des ASP provient du domaine des polymères mais il a été montré qu'elle s'appliquait également à la pâte de farine crue (Dobraszczyk, 1996; Dorra Ghorbel & Launay, 2014; Heddleson, Hamann, Lineback, & Slade, 1994). Une pâte de farine se comporte en effet comme un système élastomère-résine dans lequel les protéines du gluten de haut poids moléculaire jouent le rôle d'élastomère conférant ainsi aux pâtes leur caractère cohésif. En revanche, les protéines du gluten de faible poids moléculaire, telles que les gliadines, jouent un rôle dans les propriétés adhésives (Hammond, 1989; Levine & Slade, 1990). Jusqu'à présent une seule étude a considéré les propriétés de pâtes de farine cuites (Heddleson, Hamann, & Lineback, 1993) et ces auteurs ont mis en évidence que la pâte cuite à 80 °C se comportait comme un ASP.

Les propriétés d'adhésion d'un matériau ASP peuvent être évaluées de façon indirecte uniquement, au cours d'une séparation interfaciale entre ce matériau et la surface solide mise en contact avec ce dernier. De cette rupture d'interface, il en ressort les notions d'adhérence et d'adhésivité qui rendent compte de plusieurs paramètres relatifs au matériau en question mais également à la surface en contact. La théorie de Gent et Schultz décrit les propriétés adhésives d'ASP dans ce contexte (A. N. Gent & Schultz, 1972) par l'équation 5,

$$G = W_0 (1 + \varphi(v, T)) \quad (\text{Equ. 5})$$

Où G est l'énergie d'adhérence ou de séparation, W_0 le travail thermodynamique et φ la dissipation viscoélastique qui dépend de la vitesse de propagation de la rupture (v), et de la température (T). En d'autres termes, l'énergie nécessaire à la rupture de l'interface est dépendante de deux contributions : une contribution thermodynamique liée à W_0 , qui rend compte des interactions moléculaires interfaciales, et une contribution rhéologique relative à l'énergie dissipée du fait de la déformation du matériau au cours de la séparation. Une différence majeure existe toutefois entre les aliments et des polymères monophasiques. En effet, de par leur complexité, il est impossible d'accéder facilement aux propriétés de surface des aliments et notamment des pâtes céréaliers. De plus, l'étude des propriétés adhésives des pâtes céréaliers doit faire face à une seconde problématique relative à l'évolution non linéaire des propriétés rhéologiques en fonction de la température, du fait de modifications physiques mais également physicochimiques et biochimiques.

II. 2. Implication de chacune des deux contributions

Les paramètres influençant les propriétés de surface, jouent simultanément un rôle sur les propriétés rhéologiques des adhésifs et inversement. Ils sont donc décrits conjointement dans cette partie. L'influence des propriétés de surface du substrat est toutefois détaillée dans un premier temps.

II. 2. 1. Influence des propriétés de surface du substrat

Les propriétés chimiques des surfaces solides gouvernent en partie les interactions intermoléculaires avec le produit au contact et les propriétés adhésives.

Ainsi, l'adhérence d'une pâte de farine est influencée par les propriétés de la surface au contact. Notamment, Ghorbel (1998) a observé des énergies de séparation plus faibles pour une pâte au contact d'une surface de faible énergie, le PTFE (γ_s proche de 21 mN.m^{-1}) que pour une pâte au contact de plexiglas (PMMA) d'énergie de surface plus élevée (γ_s proche de 70 mN.m^{-1}). Cet auteur précise également que les différentes composantes, apolaire et polaire, sont impliquées dans les niveaux d'adhérence. En effet, il a été montré pour deux surfaces dont les composantes apolaires sont identiques, que l'adhérence d'une pâte est plus importante au contact de la surface présentant une composante polaire plus haute (D. Ghorbel & Launay, 1998).

L'effet des propriétés des surfaces solides a également été étudié sur d'autres produits alimentaires. Keijbets et al. (2009) ont étudié les propriétés d'adhésion de chocolat et de beurre de cacao en contact avec différentes surfaces solides. Ils ont montré que le travail d'adhésion pour les deux matériaux augmentait avec l'énergie de surface des substrats au contact (PTFE, Polycarbonate, Acier inox et Verre) (Keijbets, Chen, Dickinson, & Vieira, 2009) (Figure 22).

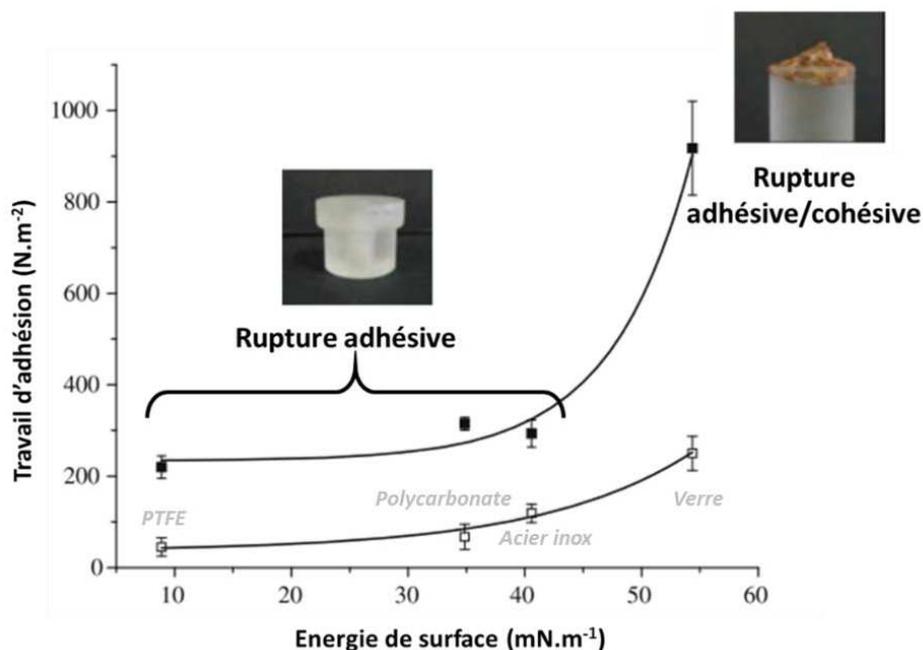


Figure 22 : Travail d'adhésion d'échantillons de beurre de cacao (carrés vides) et de chocolat noir (carrés pleins noirs) à 15°C après 60 min de contact avec des surfaces présentant des énergies différentes (Keijbets et al., 2009)

Toutefois, le travail d'adhésion n'a pas montré la même évolution pour les deux matériaux, beurre et chocolat. Dans le cas du chocolat, la rupture était adhésive jusqu'à une énergie de surface de 40 mJ.m^{-2} et devenait mixte au-delà, c'est-à-dire au contact du verre. Les auteurs expliquent que les forces d'adhésion entre la surface solide et le chocolat deviennent plus élevées que les forces de cohésion au sein du produit. Par ailleurs, pour le beurre de cacao, la rupture devenait mixte dès l'utilisation du polycarbonate ($\gamma = 35 \text{ mN.m}^{-2}$). Donc seul le PTFE permettait une rupture adhésive. D'une part, les auteurs concluent que les forces de cohésion au sein du beurre de cacao sont plus faibles qu'au sein du chocolat (les énergies de surfaces des deux produits ayant été considérées comme identiques). Les propriétés adhésives d'un produit sont donc également mesurées au regard des propriétés de cohésion du matériau adhésif. D'autre part, il était attendu que l'adhésion du produit au contact du PTFE soit faible. En effet ce revêtement, qui se caractérise par une faible énergie de surface (la plus faible des polymères (Ebnesajjad, 2011)) est très utilisé comme revêtement anti-adhésif dans de nombreux domaines, notamment le domaine agroalimentaire. Plus récemment d'autres revêtements perfluorés ont été développés, à l'image du PFA dont les propriétés sont très proches de celles du PTFE (Figure 23). Dans la structure du PFA décrite Figure 23, le symbole R correspond à une chaîne perfluoroalkyl de taille variable (Ebnesajjad, 2011; Graham, Stone, Thorpe, Nevell, & Tsibouklis, 2000).

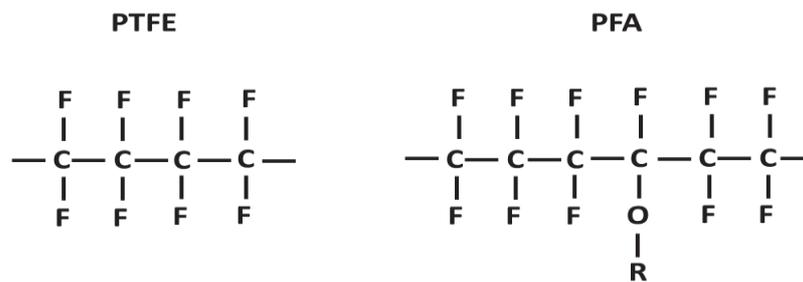


Figure 23 : Formules chimiques des deux polymères perfluorés, le polytetrafluoroéthylène (PTFE) et le perfluoroalkyl (PFA) (Ebnesajjad, 2011)

Au contraire, le verre ayant une énergie de surface plus élevée (de l'ordre de 40 mN.m^{-1}) présente des propriétés d'adhésion plus importante vis-à-vis des du chocolat et de beurre de cacao dont l'énergie de surface est de l'ordre de 23 mN.m^{-1} .

II. 2. 2. Influence des propriétés de l'adhésif

Alors que l'énergie de surface des substrats (solides) est facile à déterminer et à mettre en relation avec l'adhésion, les propriétés de surfaces des adhésifs sont plus difficilement accessibles. En effet, les adhésifs alimentaires sont des matériaux multicomposites et leur propriété de surface va dépendre de la formule du produit mais également de la transformation par les procédés et la mise en œuvre des mesures devient compliquée. C'est en effet le cas de pâtes céréalieres. Ghorbel (1998) a déterminé les énergies de surface de pâtes de farine par l'intermédiaire de mesures d'angles de contact entre la surface de la pâte et différents liquides. Toutefois, cet auteur n'est parvenu qu'à déterminer la composante apolaire de l'énergie de surface (Dorra Ghorbel, 1998). En effet, la stabilité des gouttes de liquides polaires ou neutres était trop mauvaise pour permettre des mesures d'angles de contact, la

goutte étant très rapidement absorbée par la pâte. Malgré tout, la composition et les procédés de transformation de ce type d'aliments influencent leurs propriétés interfaciales et le travail d'adhésion thermodynamique qui en résulte. Toutefois, en plus d'intervenir sur les propriétés interfaciales, les modifications de formules vont induire des changements de propriétés rhéologiques.

II. 2. 2. 1. *Effet de la composition*

L'adhésivité de pâtes de farine préparées à partir de différents blés aux teneurs en protéines variables a été étudiée (Dhaliwal, Mares, & Marshall, 1990). Il a été montré que l'adhésivité augmente avec la teneur en protéines pour une variété donnée. Cependant, à teneur en protéines identique ou proche, la composition joue également un rôle important dans les propriétés adhésives. Notamment, l'adhésivité serait augmentée lorsque la fraction contient davantage de gliadines que de gluténines. Toutefois, ces auteurs se sont intéressés aux propriétés adhésives mais ne mettent pas en avant les différences induites par les changements de formules en termes de propriétés rhéologiques. Ghorbel (1998) a fait référence à d'autres auteurs ayant poursuivi l'interprétation en identifiant comme responsable du collant des pâtes de farine, une molécule en particulier, l'acide férulique. Cette dernière se trouve liée par une liaison ester à une chaîne de glucoses (W. Z. Chen & Hosney, 1995; Huang & Hosney, 1999). Toutefois, ce point ne fait pas consensus dans la communauté scientifique comme l'a rappelé Dobraszczyk (1996). En effet d'autres auteurs ont montré que les propriétés adhésives sont davantage dépendantes du nombre de groupements -SH que de la proportion en protéines de la pâte et de l'implication seule de l'acide férulique (Noguchi, Shinya, Tanaka, & Yoneyama, 1976). L'effet des globulines et albumines sur les propriétés adhésives des pâtes n'a pas été étudié mais Ram et Nigan (1983) ont identifié les gliadines comme étant les protéines responsables du caractère collant des pâtes de farine (Ram & Nigan, 1983).

Les protéines jouent également un rôle important sur les propriétés rhéologiques des pâtes. Les protéines du gluten confèrent à une pâte de farine ses propriétés viscoélastiques et adhésives. En effet, alors que les protéines de haut poids moléculaire sont responsables des propriétés élastiques des pâtes, les protéines de faible poids moléculaires comme responsables des propriétés visqueuses. Pour ce faire, le réseau de gluten doit avoir été formé par action mécanique. Une relation entre les propriétés viscoélastiques et les propriétés adhésives des ASP a été établie. Plus précisément, le module élastique (G') et l'énergie d'adhérence ont été dans plusieurs cas inversement corrélés (Dobraszczyk, 1996; Dorra Ghorbel & Launay, 2014; Heddleson et al., 1993). Dalhquist et al. (1959) a mis en évidence que le module G' d'un matériau viscoélastique devait être inférieur à 10^5 Pa pour permettre le mouillage de la surface solide par l'adhésif.

L'eau, en contribuant à l'hydratation des protéines et donc au développement du réseau de gluten, influence indirectement les propriétés adhésives en jouant sur les propriétés viscoélastiques des pâtes. Dans ce sens, l'eau contribue à la balance entre forces d'adhésion et de cohésion de la pâte (Ewoud J. van Velzen, van Duynhoven, Pudney, Weegels, & van der Maas, 2003). En effet, influençant la fonctionnalité des protéines, l'eau va indirectement gouverner les propriétés rhéologiques de la pâte, jouant également un rôle sur l'adhérence mesurée. En effet, Ghorbel et al. (2014) a mis en évidence

avec plusieurs farines, qu'une diminution de la teneur en eau impactait les propriétés rhéologiques de la pâte de farine et notamment la valeur du module élastique (G'). Une augmentation de G' d'un facteur 3 conduisait à la diminution de l'énergie de séparation de 65 à 20 $J.m^{-2}$ (Figure 24).

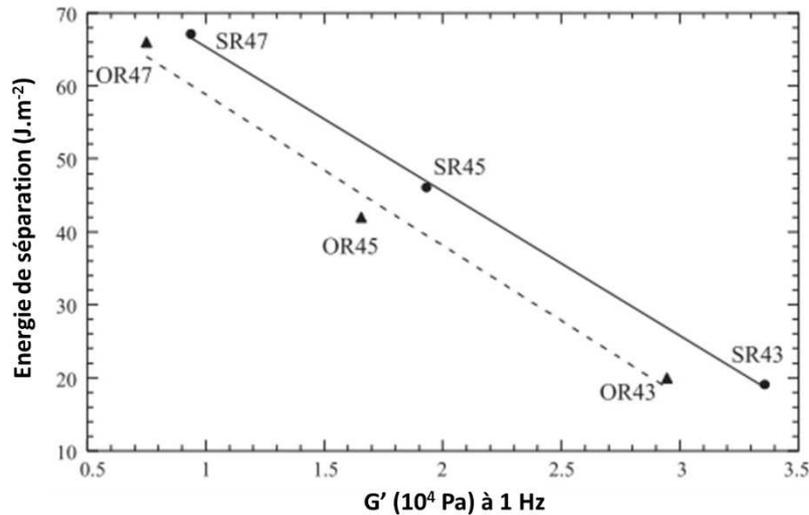


Figure 24 : Evolution d'énergie de séparation en fonction du module élastique (G') et de la teneur en eau (47% 45% et 43%) pour deux farines différentes (SR et OR)(Dorra Ghorbel & Launay, 2014).

Par ailleurs, selon certains auteurs, les lipides présents dans la farine ne semblent pas intervenir dans les propriétés adhésives des pâtes (Huang & Hosoney, 1999; Ewoud J. J. van Velzen et al., 2003) tout comme l'amidon (Ewoud J. J. van Velzen et al., 2003). Ces auteurs ont étudié l'effet du pétrissage sur l'adhérence de pâtes de farine. Un effet a été montré, mais les différences n'impliquaient ni les lipides, ni l'amidon. Ils ont toutefois identifié la présence de lipides en surface du produit, ce qui malgré tout pourrait indiquer que les lipides modifient les propriétés interfaciales et donc les propriétés adhésives. Par ailleurs, les lipides ajoutés pourraient jouer un rôle sur l'adhésion. En effet, Morton et al. rapportent une étude menée par Kalichevsky-Dong et al. (1998) sur les propriétés adhésives de caramel (Morton et al., 2003), dans laquelle les auteurs ont identifié qu'une diminution d'adhésion était corrélée avec la présence de lipides à la surface du caramel. Il semblerait cependant qu'aucune étude n'ait testé l'effet des lipides ajoutés dans les formules de pâtes de farine sur les propriétés adhésives d'une pâte de farine.

II. 2. 2. 2. Effet du procédé

Dans la fabrication du pain, le pétrissage est le premier procédé pouvant influencer les propriétés adhésives des pâtes. Ainsi, il apparaît que seules les protéines du gluten soit impliquées dans l'effet du pétrissage sur les propriétés adhésives des pâtes (E J J van Velzen, van Duynhoven, Pudney, Weegels, & van der Maas, 2003). Le caractère collant des pâtes serait, selon Cette partie n'est pas davantage développée car ce paramètre n'a pas été étudié dans cette étude. Ainsi, ce paragraphe se focalise sur l'effet de la température sur l'adhésion.

Jusqu'à présent, l'adhésion des pâtes céréalières cuites a été très peu étudiée. Heddleson et al. (1993) a montré que l'adhésion de pâtes de farine évoluait avec les propriétés rhéologiques. Notamment,

l'énergie et la force d'adhérence augmentent pour un module conservatif qui diminue. Cependant, nous sommes en droit de penser que les propriétés d'interface des pâtes pourraient être affectées par l'augmentation de température. En effet, les propriétés d'hydrophobicité de surfaces des protéines du gluten ont été étudiées (Stathopoulos et al., 2008), et les auteurs ont mis en évidence une diminution de l'hydrophobicité de surface des protéines du gluten entre 25 et 90 °C. Néanmoins, cette étude a été menée en solution et non en milieu dense comme c'est le cas dans une pâte de farine. Actuellement aucune étude ne met en évidence de lien direct entre les propriétés de surface des protéines du gluten et les propriétés adhésives des pâtes de farine, et notamment au cours d'un chauffage

Des études ont toutefois été menées sur l'adhésion de produits céréaliers cuits. Cependant elles ne traitaient que de céréales sans protéine de gluten telles que riz et sorgho. Ainsi, le rôle de la gélatinisation de l'amidon dans les propriétés adhésives de ces céréales a fait l'objet de plusieurs études (Aboubacar & Hamaker, 2000; Fellers, Mossman, & Suzuki, 1983; Iturriaga, de Mishima, & Añon, 2006; Ong & Blanshard, 1995). Selon ces auteurs, la fraction d'amylose serait responsable de l'augmentation d'adhésion de ces aliments cuits. Mais d'autres auteurs ont relevé l'effet antagoniste de l'amylopectine sur l'adhésion de produits modèles préparés à partir de glucose, de protéines, d'acide gras et d'amylopectine (Zorita, Niquet, Bonhoure, Robert, & Tessier, 2010). Ces considérations sont toutefois à discuter en fonction du mécanisme de gélatinisation de l'amidon et notamment du fait que l'amylopectine resterait au sein des granules, comme cela a été exposé dans le Chapitre 1. La présence d'amidon endommagé doit toutefois être prise en compte dans l'interprétation de l'adhésion et de son évolution au cours de la cuisson. Toutes les modifications induites par la cuisson doivent être considérées globalement et non pas de façon individuelle. Par ailleurs, dans le cas de ces céréales, il n'est pas question d'adhésion à une surface solide mais aux grains de céréales entre eux. Ainsi, les mécanismes peuvent varier du fait de la porosité des grains conduisant certainement à de l'interpénétration, mais également de leur caractère non inerte.

Plusieurs procédés (pétrissage, fermentation et cuisson) sont susceptibles d'intervenir sur les propriétés adhésives des pâtes céréaliers, toutefois, dans ce document, il n'est question que de procédé thermique. Jusqu'à présent, une seule étude s'est intéressée à l'effet d'un chauffage sur les propriétés d'adhésion de pâtes de farine. Heddleson et al. (1993) ont montré que l'adhérence d'une pâte en contact avec une surface solide de type métal (en cuivre dont l'énergie de surface est très élevée), diminuait avec l'augmentation de la température (Heddleson et al., 1993). Ces auteurs ont également vérifié que le critère de Dalquist s'appliquait encore pour des pâtes chauffées dont les propriétés viscoélastiques variaient de façon importante (Figure 25). Les propriétés rhéologiques des pâtes de farine sont dépendantes de la température. Il a été montré par plusieurs auteurs que le module G' évoluait avec la température et de façon non linéaire du fait de transformations physico-chimiques (Blokma, 1980; Dreesse et al., 1988; Lassoued-Oualdi, 2005; Vanin et al., 2010). Lorsque le module élastique a atteint 10^5 Pa à une température proche de 65 °C, l'adhérence est devenue nulle. Le fait que les propriétés rhéologiques des pâtes céréaliers n'évoluent pas de façon linéaire avec la température rend difficile l'interprétation de l'évolution des propriétés adhésives en fonction de l'augmentation de température au-delà des transformations physico-chimiques des protéines et amidon.

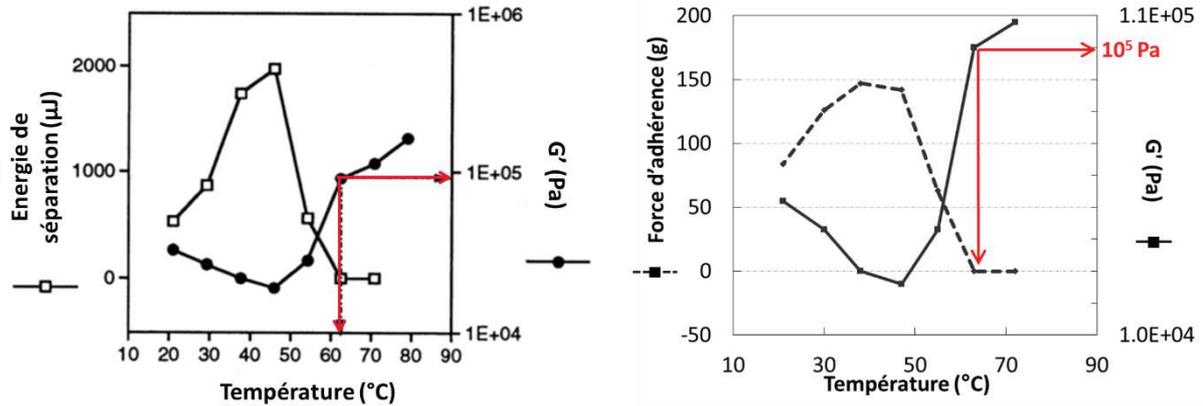


Figure 25 : Evolution de l'adhérence (énergie et force) et du module élastique (G') en fonction de la température pour une pâte de farine en contact avec une surface en cuivre (Heddleson et al., 1993)

Dans ce cas, l'adhérence paraît augmenter lorsque les propriétés viscoélastiques du produit diminuent et inversement. La surface en contact est en cuivre (énergie de surface est élevée). Ainsi, la capacité de mouillage du produit semble être mise en avant dans ces tests. En effet, l'étude n'a apporté aucune information sur l'évolution des interactions entre produit et surface au cours du chauffage. De plus, cette étude ne précisait pas le niveau d'implication des propriétés rhéologiques sur l'adhérence au contact d'une surface de faible énergie. Ce point paraît toutefois crucial lorsqu'il s'agit de produit alimentaire dont les surfaces de cuisson sont très souvent anti-adhésives, ce qui se caractérise par de faibles énergies de surfaces.

III Caractérisation de l'adhérence

III. 1. Différentes méthodes utilisées

Des méthodes sensorielles sont depuis longtemps utilisées pour évaluer les propriétés adhésives des pâtes à pain. Toutefois, depuis les années 90 et notamment les travaux de Chen et al. (1995), plusieurs méthodes basées sur des mesures d'adhérence d'une pâte en contact avec une surface solide ont été développées. La plupart de ces méthodes ont été empruntées au domaine des polymères. Ainsi, les méthodes de séparation ont été les plus utilisées jusqu'à aujourd'hui au détriment du test de pelage (Figure 26). Le profil de force de ce type de test ne présente pas un pic, mais une force maximale maintenue pendant la durée du test, jusqu'à la séparation.

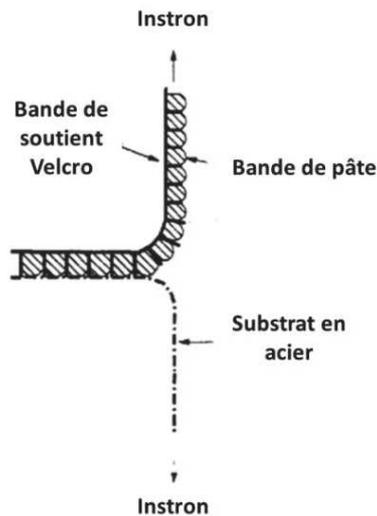


Figure 26 : Test par pelage (180 °C) entre une bande de pâte (soutenue par une bande Velcro) et un substrat flexible (Dobraszczyk, 1996)

En 1990, Dhaliwal et al. ont mesuré l'adhérence de pâtes de farine par un test en compression (10s avec une force appliquée fixe) au contact d'une sonde métallique circulaire. La pâte avait été laminée avant le test lui conférant un certain niveau de contraintes normales à la sollicitation lors du test d'adhérence (Dhaliwal et al., 1990). La mesure d'adhérence était réalisée en retirant manuellement la sonde à vitesse régulière. Ce point paraît critique au regard des démonstrations faites sur l'effet de la vitesse de retrait sur les énergies de séparation. Par ailleurs, afin d'obtenir une surface de pâte homogène pour assurer un bon contact entre pâte et surface solide, la pâte a été extrudée dans le test de Chen et Hosney (1995). Le test consiste ensuite à mettre au contact de la pâte extrudée un piston en plexiglass et à mesurer la force de séparation à l'aide d'un texturomètre (W. Z. Chen & Hosney, 1995). L'extrusion ne contraint pas la pâte de façon perpendiculaire à son élongation en test d'adhérence mais, tout comme pour la méthode précédente. Mais la pâte reste contrainte et un temps de relaxation de 30 s est prévu avec le test de séparation.

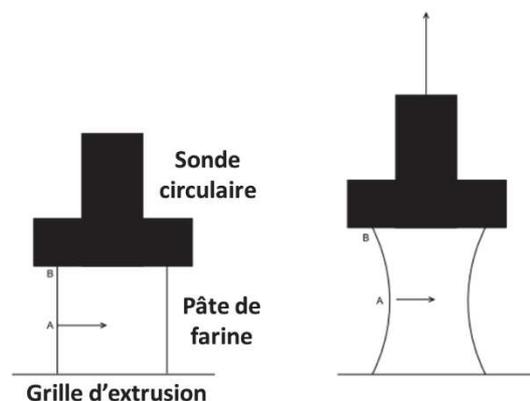


Figure 27 : Système de mesure d'adhérence de pâte de farine avec système d'extrusion (W. Z. Chen & Hosney, 1995)

Heddelson et al. (1994) ont également eu recours à l'extrusion de la pâte avant le test d'adhérence. Dans cette méthode, l'extrusion fournissait en effet des bandes fines (quelques mm) et régulières de

pâte, puis une sonde acier inox ou cuivre était utilisée pour comprimer la pâte avant la mesure d'adhérence (Heddleson et al., 1994).

Les techniques utilisées pour quantifier l'adhérence de pâte de farine concernent une évaluation de la pâte crue, excepté une étude (Heddleson et al., 1993). En effet, ces derniers ont étudié l'effet de la température sur l'adhérence de pâte de farine mais le chauffage de la pâte a été réalisé indépendamment du système de mesure de force de séparation et aucune étude ne mentionne l'utilisation d'un dispositif permettant de chauffer in-situ la pâte au contact d'une surface solide.

III. 2. *Grandeurs caractéristiques des courbes d'adhérence*

Les tests d'adhésion fournissent des courbes ou des profils de force en fonction du déplacement du mobile pour les tests de séparation (Figure 28). La force de séparation augmente jusqu'à un maximum (F_{max}) puis diminue à mesure que les interactions entre la pâte et la surface en contact cèdent sous l'action du déplacement du mobile.

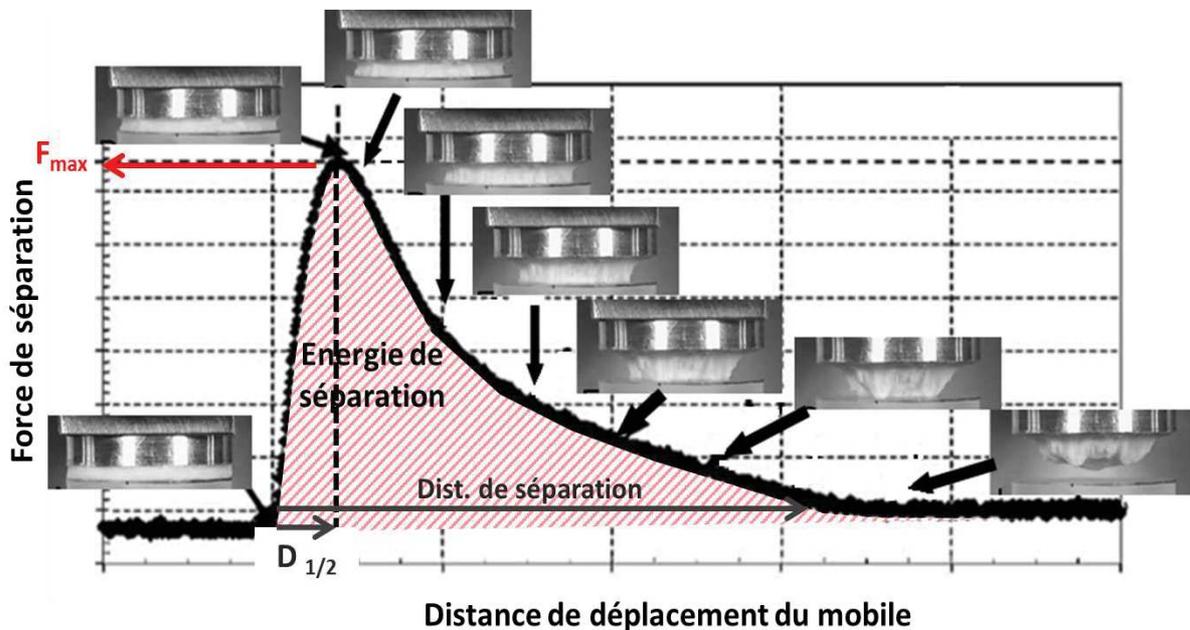


Figure 28 : Déformation d'une pâte à bagel (farine, eau, sel) au cours de la séparation (surface circulaire en plexiglass) au regard de l'évolution de la force. Adapté de (Couch & Binding, 2003a)

Différentes grandeurs sont relevées. L'énergie d'adhérence correspond à l'intégrale de cette courbe. Cette grandeur est souvent considérée comme la plus représentative des propriétés d'adhésion des matériaux, à l'image des pâtes de farine (Dobraszczyk, 1996; Dorra Ghorbel & Launay, 2014; Heddleson et al., 1993). Cependant d'autres paramètres comme la force maximale d'adhérence (F_{max}) ou encore la distance de déplacement pour parvenir à la séparation complète sont utilisés pour caractériser l'adhésion. Ces deux paramètres fournissent en effet des informations concernant la résistance de la pâte à l'élongation pour le premier, et l'élongation maximale avant rupture pour le second. Ainsi, une valeur d'énergie élevée n'est pas toujours associée à une forte adhésion (Aymonier-Marçais, 2001). Selon ces auteurs, un ASP très cohésif avec une valeur élevée de force peut induire une valeur élevée

d'énergie, même si le matériau présente de faibles propriétés d'adhésion. De plus, Ghorbel et al. (2014) ont aussi précisé que la force ne dépend pas des propriétés interfaciales mais davantage des propriétés rhéologiques. En effet, ces auteurs ont montré que F_{\max} était affectée par l'augmentation de l'épaisseur de la pâte et de la vitesse de déplacement. En revanche, cette grandeur n'était pas affectée par la nature des surfaces en contact avec la pâte. Tenir compte de la force serait donc un moyen d'évaluer la résistance de la pâte à l'extension. La distance de déplacement du mobile présente également un réel intérêt quant à l'étude du comportement du produit lors de la séparation. En effet, il est représentatif du comportement du produit lors de la rupture. Par exemple, Chen et al. (2008), qui étudient des aliments semi-fluides, ne considèrent pas le travail total d'adhérence mais seulement le travail ou l'énergie jusqu'à F_{\max} (J. Chen, Feng, Gonzalez, & Pugnali, 2008). Dans ce cas, cette dernière grandeur est plus représentative de l'adhérence car elle ne tient pas compte de l'allongement total du profil de force. Ainsi, le choix des paramètres à considérer doit se faire en fonction de l'objectif de l'étude. Dans le cas de pâtes à pain, il est intéressant de considérer les deux du fait de la forte contribution des propriétés rhéologiques sur les valeurs d'adhérence. De plus, les profils de forces sont représentatifs de différents comportements lors de la rupture. Ce point est développé dans le dernier paragraphe.

III. 3. Les paramètres influençant les mesures d'adhérence

L'influence des propriétés rhéologiques sur les mesures d'adhérence a également été mise en évidence par les changements d'adhérence en fonction de la vitesse de séparation, de l'épaisseur du produit et de la pression de contact.

Ainsi, la vitesse de retrait influence l'énergie de séparation avec une augmentation de l'énergie de séparation avec la vitesse de retrait (Figure 29) (Dorra Ghorbel & Launay, 2014). Des observations identiques avaient déjà été faites par Dobraszcyk en 1996 et Heddleson et al. (1994). Ces résultats ont montré la part importante de la dissipation viscoélastique dans l'énergie de séparation.

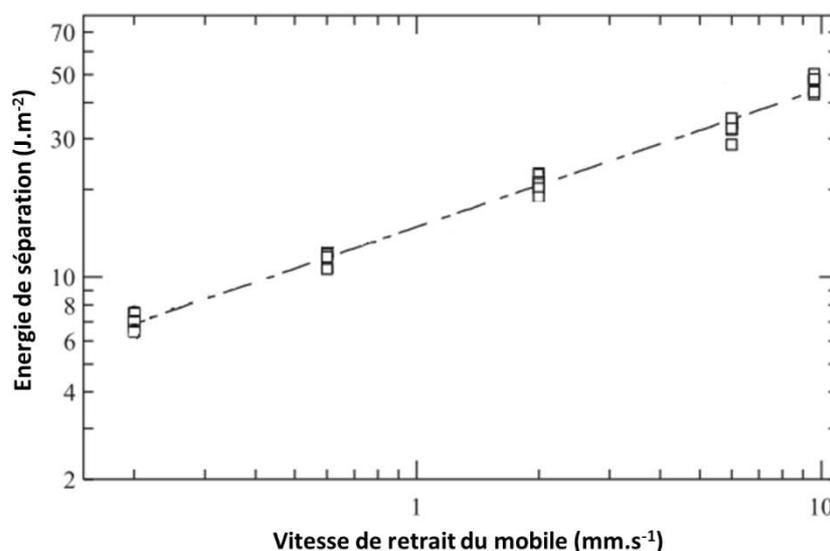


Figure 29 : Evolution de l'énergie de séparation en fonction de la vitesse de retrait du mobile pour une pâte de farine contenant 45% d'eau (surface au contact (PMMA) (adapté de (Dorra Ghorbel & Launay, 2014))

Par ailleurs, l'épaisseur du produit influence les mesures d'adhérence dans le cas des tests de pelage comme dans le cas des tests d'arrachement. Ainsi, Dobraszcyk (1996) a montré qu'une augmentation d'épaisseur de pâte de farine de 0,5 mm à 1 mm induisait une augmentation de l'énergie de pelage de 35% (Figure 30). Ces auteurs précisent toutefois que l'effet de l'épaisseur est très important lorsque celle-ci est inférieure à 1 mm et que pour des épaisseurs plus élevées l'énergie atteint un plateau. Ghorbel et al. (2003) font le même constat pour des tests d'arrachement où l'effet de l'épaisseur sur l'énergie d'adhérence est faible pour une épaisseur de pâte comprise entre 1 et 4 mm (Dorra Ghorbel, Launay, & Heyd, 2003). Ces résultats montrent que la contribution viscoélastique est importante dans les mesures de force de séparation, mais que seules les couches supérieures sont affectées par la déformation. Ainsi, au-delà d'une certaine épaisseur, l'énergie de séparation devient peu affectée.

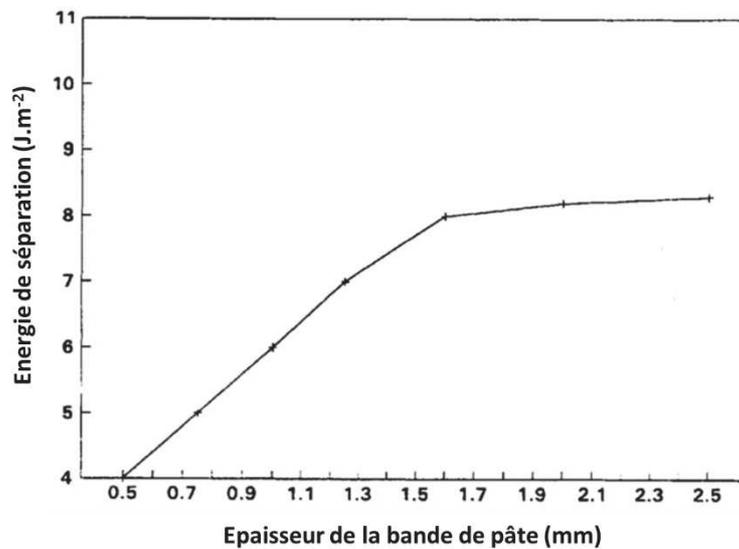


Figure 30 : Evolution de l'énergie de séparation (test de pelage) en fonction de l'épaisseur de pâte (Dobraszcyk, 1996)

Par ailleurs, un effet de la pression appliquée sur la surface du produit ainsi qu'un effet du temps de contact a été mis en évidence sur l'adhérence (Alan N Gent & Kim, 1990; Dorra Ghorbel & Launay, 2014; Dorra Ghorbel, 1998). Ghorbel a montré que la distance d'enfoncement du mobile ou de la sonde dans le produit favorisait l'adhérence. Gent et Kim (1990) ont étudié l'auto-adhésion de rubans adhésifs de différente composition et un effet de la pression de contact a également été mis en évidence. L'étude étant réalisée sur des rubans adhésifs, aucun risque d'effet de bords ne peut être impliqué dans l'augmentation des forces d'auto-adhésion. Ces mêmes auteurs ont montré que le temps de contact impactait l'énergie d'auto-adhésion (Tableau 9) mais que cet effet était plus important dans les premiers instants du contact. D'autres précisent que ces paramètres influencent la formation des interactions entre l'adhésif et la surface en contact.

Tableau 9 : Effet du temps de contact sur l'énergie d'auto-adhésion de rubans adhésifs (Alan N Gent & Kim, 1990)

Temps de contact	1 ms	100 ms	1000s
Énergie d'auto-adhésion	20 J.m ⁻²	500 à 1000 J.m ⁻²	10 kJ.m ⁻²

Pour résumer, l'étude de ces paramètres a permis de confirmer l'importance de la dissipation viscoélastique lors des tests d'adhérence. Il apparaît ainsi indispensable de mener une analyse des propriétés viscoélastiques en parallèle de l'étude des propriétés adhésives de matériaux ASP tels que les pâtes céréaliers. Toutefois, pour accéder aux propriétés les plus représentatives possibles de la sollicitation de la pâte lors des tests d'adhérence, il est nécessaire de se placer dans des conditions de sollicitations de l'échantillon correspondant à la déformation induite par la mise au contact en tenant compte du temps de contact d'une part, et d'autre part du niveau de déformation lors de la séparation. Ainsi par la relation suivante :

$$\omega = v_{\text{sép}} / h_0$$

Où $v_{\text{sép}}$ est la vitesse de séparation et h_0 la hauteur de l'adhésif, il est possible d'accéder aux fréquences de sollicitation (ω) au cours de la séparation lors d'un test de tack (Aymonier-Marçais, 2001). Ainsi, pour une vitesse de séparation de 10 mm.s^{-1} et une épaisseur d'échantillon de 1 mm , la sollicitation du produit devrait se faire à 10 Hz pour être représentatif de la sollicitation appliquée lors de la séparation.

III. 4. *Les modes de rupture*

Trois modes de ruptures principaux peuvent se produire en fonction des propriétés adhésives du matériau viscoélastique et en fonction de ses propriétés de cohésion. Une rupture est adhésive si la séparation se fait à l'interface entre le matériau et la surface solide, et elle est cohésive si la fissure se propage au sein du produit (Figure 31). Par ailleurs, un cas de figure intermédiaire peut également se produire, la rupture mixte (Aymonier-Marçais, 2001).

De plus, l'allure de la courbe fournit des informations sur les mécanismes de rupture. Dans le cas où le matériau se sépare de la surface solide sans se déformer et donc sans dissipation d'énergie, la force d'adhérence diminue progressivement et de façon constante jusqu'à parvenir à une valeur de force de séparation (Figure 31 e), le pic d'adhérence est quasiment symétrique. En revanche, dans le cas de matériaux viscoélastiques, le profil de force se prolonge par un épaulement plus ou moins important (Figure 31 f). Ce type de profil est souvent caractéristique d'un phénomène de cavitation suivi de fibrillation au sein du produit.

Ces phénomènes de cavitation et fibrillations ont très bien été décrits dans le domaine des polymères mais de manière générale peu d'informations ne sont fournies quant aux pâtes de farine. De plus, les pâtes de farine contiennent des bulles d'air formées lors du pétrissage, qui peuvent également influencer le comportement lors de la séparation. La propagation des cavités pourrait répondre aux mécanismes décrit par Creton et al. (2001) dans le cas de polymères dans lesquels les cavités se forment au sein du produit. Pour ce cas, ces auteurs précisent qu'une seconde population de cavités pourrait malgré tout apparaître à l'interface.

Par ailleurs, il est possible de rencontrer dans les polymères, une rupture par cavitation mais sans phénomène de fibrillation (Creton, Hooker, & Shull, 2001). Dans ce cas, la rupture au niveau des cavitations se produit à l'interface. Enfin, la rupture peut directement se propager à l'interface depuis

la périphérie du produit et sans cavitation, comme cela semble se produire lors de la séparation entre une pâte de farine et une surface en PMMA (Figure 28) (Couch & Binding, 2003b).

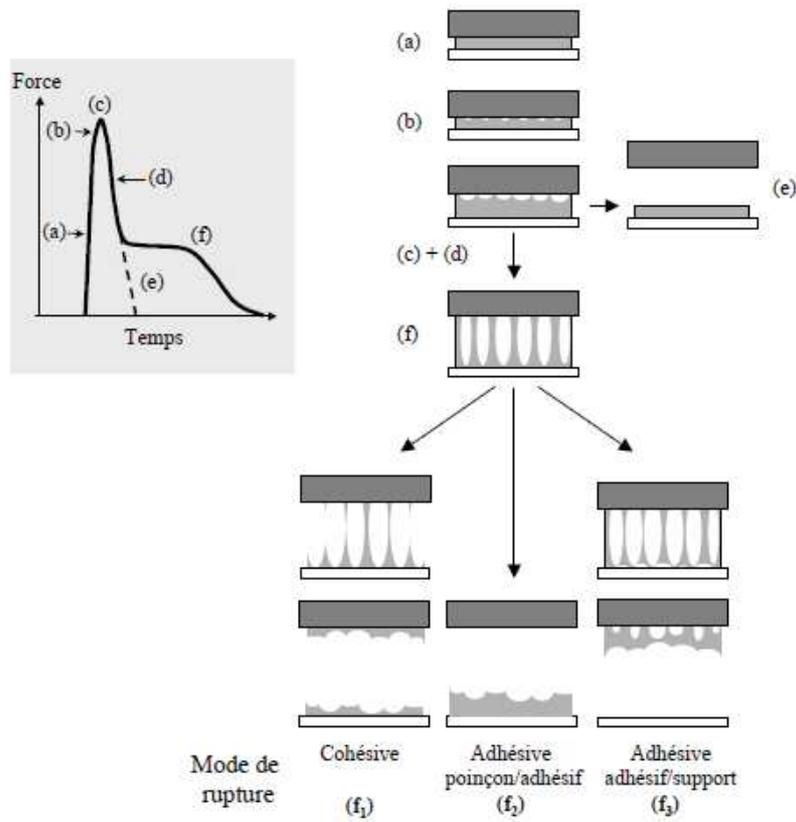


Figure 31 : Comportement des ASP au cours de l'étape de séparation (Aymonier-Marçais, 2001)

Bilan Chapitre 3 : Phénomènes d'adhésion et caractérisations

- Pâte de farine est considérée comme un ASP
 - ✓ Adhérence régie par les contributions :
 - Thermodynamiques
 - Rhéologiques
 - ✓ La composition va influencer les deux contributions...
.... tout comme le procédé thermique.

- Propriétés rhéologiques sont multifactorielles et n'évoluent pas de façon linéaire avec la température...
..... Ce qui rend compliquées les interprétations de l'adhérence

- Différents modes de rupture possibles :
 - ✓ Ruptures adhésive / cohésive / mixte

Deuxième partie

Etude expérimentale

Stratégie de la thèse

La thèse s'articule autour de trois objectifs principaux afin de comprendre les effets des vieillissements de revêtement anti-adhésif sur les propriétés aux interfaces en termes d'adhésion et de réactivité chimique.

Il s'agit dans un premier temps de suivre l'évolution des propriétés de surface des revêtements anti-adhésifs au cours du vieillissement des moules en conditions d'utilisation industrielle. Afin de mettre en évidence l'effet des propriétés de surface initiales des revêtements sur leur vieillissement, différents types de surfaces ont été étudiées. Dans un deuxième temps, nous avons cherché à identifier les conséquences du vieillissement des moules sur le démoulage des pains avec une attention particulière sur l'évolution des propriétés d'adhésion au cours de la cuisson. Dans un troisième et dernier temps, les conséquences du vieillissement sur les caractéristiques du produit liées à la cuisson en moule ont été étudiées.

Dans cette optique, des moules ont été vieillis en conditions réelles d'utilisation. Plus précisément, des attelages de 10 moules identiques à ceux utilisés habituellement en usine ont été introduits parmi les attelages usuels sur la ligne de fabrication de pains de mie de l'usine partenaire dans le projet Satin. Tous les 200 cycles de fabrication, un attelage était extrait de la ligne et 2 moules de chaque attelage étaient étudiés dans le cadre de cette thèse.

Afin d'étudier l'impact des propriétés physiques sur la stabilité des revêtements et potentiellement sur les propriétés d'usage, deux niveaux de rugosité du moule ont été étudiés pour le premier revêtement (SIL 810). Une rugosité accrue du moule avant revêtement peut permettre d'assurer un meilleur ancrage du revêtement au moule et réduire des évolutions physiques. Par ailleurs, cette augmentation de rugosité peut entraîner des interactions différentes à interface moule/pain conduisant à des différences de comportement au démoulage ou différentes réactivités. Au total trois types de moules ont été étudiés.

- 1. Identifier les propriétés de surface des revêtements anti-adhésifs altérées par le vieillissement, du fait de leur utilisation en usine pour la fabrication de pain.**

Les sources de vieillissement des moules en acier aluminé et revêtements anti-adhésifs de type perfluoré peuvent être diverses : depuis les chocs physiques sur lignes de production (chocs entre attelages et vibrations du fait du convoyeur), jusqu'aux conditions de températures dépassant 200 °C sur des centaines de cycles de fabrication au cours de leur vie, en conditions extrêmes d'humidité (85%) à 35 °C appliquées lors de l'étape de fermentation qui représente près de 50% de la durée d'un cycle. Le fait que toutes ces étapes soient effectuées au contact du pain qui est aussi le siège de réactions chimiques et physico-chimiques, pourrait accentuer la détérioration du revêtement anti-adhésif. Le but était d'identifier les propriétés physiques et chimiques altérées et de déterminer les cinétiques d'évolution de ces propriétés.

Les performances de deux types de revêtements formulés à partir de perfluoroalkyl (PFA), mais dont les formules exactes n'ont pas été communiquées, ont été étudiées. Ainsi, l'évolution de la rugosité et des propriétés chimiques de surface des revêtements ont été étudiées. En effet, il s'agit de déterminer en quoi l'évolution de ces propriétés va influencer les interactions revêtements/pains. Le premier revêtement, SIL 810 Référence est un revêtement déjà utilisé en usine, le second, SIL 890 est de formulation différente du précédent et contient des particules métalliques. Les deux revêtements sont toutefois des PFA.

2. Identifier les conséquences du vieillissement sur l'adhésion du pain au moule :

Dans un premier temps, nous avons cherché à identifier les conséquences du vieillissement des revêtements sur l'adhésion du pain au moule en fin de cuisson. Pour cela, une méthodologie de mesure des forces de démoulage a été mise au point. Deux géométries de moules ont été étudiées. Ainsi, les tests de vieillissement ont été réalisés sur des moules de format industriel et des tests intermédiaires visant à étudier le démoulage au cours de la cuisson ont été réalisés en moules de petit format.

Les propriétés d'adhésion reflètent les interactions entre deux surfaces et de ce fait sont dépendantes des propriétés des deux matériaux au contact. Dans un premier temps, un produit modèle pain a été défini pour l'ensemble des partenaires du projet se basant sur une recette classique de pain de mie.

De plus, l'industriel partenaire du projet Satin avait identifié des formules pour lesquelles des problèmes de démoulage devenaient plus fréquents, au fur et à mesure du vieillissement des moules. L'effet formule sur l'adhésion du pain au moule a également été étudié dans ce travail de thèse de manière à mettre en évidence l'impact d'une part de la matière grasse et d'autre part de l'ajout de fibres :

1. Changement de la nature de la matière grasse : remplacement de l'huile de colza par de la margarine, une matière grasse concrète.
2. Ajout de fibres :
 - a. sur la base de la formule Référence du projet Satin, remplacement d'une partie de la farine raffinée par un mélange à base de son de blé.

- b. sur la base d'une formule industrielle à base de farine raffinée et de son de blé. Formule qui se distingue de la précédente par la présence d'un émulsifiant et d'enzymes supplémentaires.

Ainsi, cette première partie a été consacrée à l'effet du vieillissement des moules industriels sur les forces de démoulage en fin de cuisson, sachant que ces forces peuvent être la résultante des forces d'adhésion, de frottements, d'aspiration et des forces capillaires. Il s'agit ainsi d'une évaluation globale des propriétés.

L'objectif est de déterminer des zones de transitions au cours de l'étape de chauffage qui peuvent être cruciales pour le produit.

Dans le but de comprendre l'évolution des propriétés adhésives de pâtes céréalieres au cours de la cuisson et en fonction des propriétés de la surface en contact avec la pâte, des tests d'adhérence ont été mis au point. On parle d'adhérence pour désigner une rupture d'interface alors que l'adhésion caractérise les interactions formant une interface. Ces tests consistent à suivre l'évolution des interactions pâte/surface solide à l'aide d'un rhéomètre permettant de chauffer la pâte au contact de la surface. Il s'agit également de déterminer des zones de transitions au cours de l'étape de chauffage qui peuvent être cruciales pour le produit. Des surfaces solides modèles dont les propriétés étaient très bien contrôlées ont été utilisées. Ce sont des surfaces en verre dont la rugosité est très faible, afin de se focaliser sur l'influence des propriétés chimiques des surfaces. Le système développé a permis de suivre parallèlement aux phénomènes d'adhésion, et dans des conditions identiques de chauffage, l'évolution des propriétés rhéologiques des pâtes céréalieres dont l'influence sur les caractéristiques d'adhésion a été largement démontrée.

3. Identifier les conséquences en termes de réactivité à l'interface

Un des postulats était que l'évolution des interactions entre revêtement et produit au cours de la cuisson pouvait être modifiée par le vieillissement des propriétés de surface du revêtement, ce qui pouvait de fait, provoquer une modification des processus réactionnels se produisant à cette interface. Cette réactivité interfaciale qui gouverne la formation de la croûte de pain notamment, pourrait conduire à des modifications de l'aspect du produit d'une part, mais elle pourrait également conduire à une modification de la production de néoformés toxiques pour les consommateurs.

La réactivité chimique a été suivie à travers la production de trois marqueurs, le furane, l'acrylamide et la N-(carboxyméthyl-lysine) (CML). Ces marqueurs ont été choisis de façon à être représentatifs de différentes voies de synthèse des réactions de Maillard et de caramélisation. Ils ont donc été analysés dans les pains les cuits dans les différents moules vieillis et pour différentes formules de pain.

Le parallèle entre l'évolution de la réactivité et le vieillissement des moules a pour but de mettre en place en usine un suivi de l'évolution des moules par une mesure indirecte des marqueurs de la réactivité, notamment par fluorescence, qui est une méthode non destructrice. Dans ce contexte, nous avons testé les potentialités d'une méthode de fluorescence pour prédire l'évolution des marqueurs de

réactivité. Cette technique pourrait conduire au développement d'un dispositif, simple d'utilisation sur ligne de production et pourrait permettre d'évaluer l'état de vieillissement des moules.

Matériels et méthodes

Chapitre 1 Fabrication et caractérisations de pâte et pain de mie

Les modes de préparation des pâtes et pains sont présentés dans un premier temps et les méthodes utilisées pour la caractérisation physique et chimique des produits sont détaillées dans un deuxième temps. Enfin, le premier chapitre se termine par la description des dispositifs mis au point pour étudier l'adhésion des produits céréaliers (pâte et pain). Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des surfaces solides (moules de cuisson et surfaces modèles en verre) et aux outils utilisés pour caractériser ces surfaces.

I Formules des pâtes à pain

Quatre formules de pâte à pain ont été utilisées dans cette étude :

- la formule *Réf*
- la formule *Marga*, dans laquelle l'huile de colza a été remplacée par de la margarine
- les formules *Fibr1* et *Fibr2*, dans lesquelles une partie de la farine raffinée a été remplacée par un prémix céréales composé majoritairement composé de son et de remoulage de blé. La quantité d'eau a également été ajustée pour obtenir la consistance souhaitée (690 ± 15 Unités Brabender).
- la formule *Indus* contient du son de blé et du remoulage mais diffère des formules *Fibr1* et 2 par l'apport d'additifs.

Le Tableau 10 présente les compositions des différentes formules étudiées.

Tableau 10 : Détails des formules utilisées dans le cadre de cette étude (valeurs en g pour 100 g de farine ou farine + prémix céréales)

	Formule référence (Ref)	Formule à base de Margarine (Marga)	Formule à base de prémix céréales (Fibr1 / Fibr2)		Formule proche d'une formule industrielle (Indus)
Farine	100	100	76	76	75,8
Eau	53	53	64	58	68,6

Prémix Céréales	-	-	24	24	24,2
Levure	2	2	2	2	1,6
Sel	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9
Sucre	4,5	4,5	4,5	4,5	4,9
Lipides*	4,5	Margarine : 4,5	4,5	4,5	Gras liquide : 3,7
Améliorant**	2	2	2	2	Avec émulsifiants : 2

* Huile de colza sauf si autres sources de lipides indiquées

** Améliorant sans additif sauf pour la formule *Indus* où l'améliorant contient des émulsifiants

La farine utilisée pour toutes les formules était une farine de type 55, caractérisée par une teneur en protéines de 11,9% (Nutrixo, France). De plus, excepté pour la formule *Indus*, l'améliorant utilisé était composé de farine de blé, de farine de fève et d'enzymes (maltogenic α -amylase, α -amylase, xylanase) (Nutrixo, France). La formule adaptée d'une formule industrielle (*Indus*) a été préparée à partir d'un autre améliorant (Eurogerm, France) composé d'émulsifiants (E471 : mono et diglycérides d'acides gras / E481 : Stéaroyllactylate de sodium), de farine de fèves, d'épaississant (E412 : Gomme de guar), de farine de blé, d'enzymes (alpha-amylase, hémicellulase) et d'acide ascorbique. Le chlorure de sodium (sel), le saccharose (sucre) ainsi que l'huile de colza ont été achetés dans un magasin d'alimentation (Cora, France) alors que la margarine et la matière grasse liquide proviennent du stock de matières premières d'un partenaire industriel du projet Satin. La margarine contient un mélange d'huile de colza (40% environ), d'huile de palme (40% environ), 19% maximum d'eau, 1% maximum d'émulsifiants (E471), 0,05% maximum de correcteur d'acidité (E330 : acide citrique), 0,05% maximum d'agent conservateur (E202 : sorbate de potassium), colorant (E160 a : β -carotène) et des arômes. La matière grasse liquide utilisée dans la formule *Indus* est composée d'environ 95% d'huile de colza et d'environ 5% d'émulsifiants (E471). Les levures (*Saccharomyces cerevisiae*) utilisées pour les différentes formules sont des levures déshydratées instantanées (Lesaffre, France). Le prémix céréales est composé de son de blé, de remoulage de blé, de farine de blé, de gluten de blé, d'émulsifiant (E471) et d'enzymes (α -amylase et xylanase).

II Préparation des pâtes

II. 1. Pâte destinée aux tests d'adhérence (rhéomètre)

Les pâtes étaient préparées par l'intermédiaire d'un Farinograph-AT équipé d'un pétrin à friseurs Sigma S300 (Brabender, Allemagne). Le Farinograph fournissait également la mesure de consistance. La quantité de pâte préparée était de 500 g environ, pour une consistance cible de 690 UB (Unités Brabender). C'est une mesure du couple avec 1 UB correspondant à 100 g.cm. Classiquement, les levures ne sont pas incorporées aux formules lors des tests rhéologiques afin d'éviter les changements du produit pendant la durée de la mesure. La totalité des ingrédients, excepté l'eau (eau Milli-Q) et l'acide ascorbique, était mélangée à 100 tours/min. Après ajout de l'eau dans laquelle a été dissout

l'acide ascorbique, un pétrissage à 100 tours/min pendant 4 min était appliqué à la pâte. Cette dernière était ensuite conservée dans un flacon hermétique pendant 20 min à 20°C afin de permettre à la pâte de relaxer. Cette phase est importante car le produit continue pendant un temps à évoluer après pétrissage (Davidou, Michon, Ben Thabet, & Launay, 2008; Launay, 1990; Létang et al., 1999). La pâte pouvait alors être utilisée pour les mesures d'adhérence ou les mesures de propriétés rhéologiques sur un rhéomètre.

II. 2. Pâte destinée à la fabrication de pain

Le choix des paramètres de pétrissage et de pointage a été fait de façon à adapter les conditions industrielles à l'échelle laboratoire, et à obtenir une texture de pâte à pain satisfaisante. De la même façon, les conditions d'humidité et de température lors de la fermentation ont été choisies en lien avec les paramètres industriels, et après discussion avec les différents partenaires du projet Satin. Selon qu'il s'agisse de pains de format industriel ou de petit format, la fabrication diffère sur plusieurs points détaillés dans les diagrammes de fabrication des pâtes et pains (Figure 32).

Le pétrissage était réalisé dans les mêmes conditions, quel que soit le format du pain préparé, alors que l'ordre des phases de détente et de division-boulage était inversé. Classiquement, une phase de détente est imposée après le boulage de façon à réduire les contraintes apportées lors de l'étape précédente, tout comme cela était fait pour les pains de format industriel. Cependant les étapes de division et de boulage pour les pains de petit format étaient réalisées par l'intermédiaire d'une diviseuse-bouleuse mécanique. Le fonctionnement optimal de cette dernière nécessitait une texture de pâte obtenue après seulement 5 min de détente. Puis, alors que la fabrication des pains de format industriel était menée totalement le même jour, la fabrication des pains de petit format était réalisée en deux fois. Une pré-fermentation était menée alors en moule siliconé de forme sphérique, de façon à imposer cette forme aux pâtons de 50 g. Les petits pâtons sphériques étaient par la suite surgelés à -18 °C et conservés entre 2 et 5 jours à cette température. A la sortie du congélateur, ils étaient placés dans des moules et mis en fermentation.

Pour les deux formats de pains de fabriqués, le taux de fermentation final était de 3,5. Le suivi était effectué en cellule de pousse qui consiste en un bécher étroit gradué en centimètres, permettant d'identifier la hauteur en début et fin de fermentation.

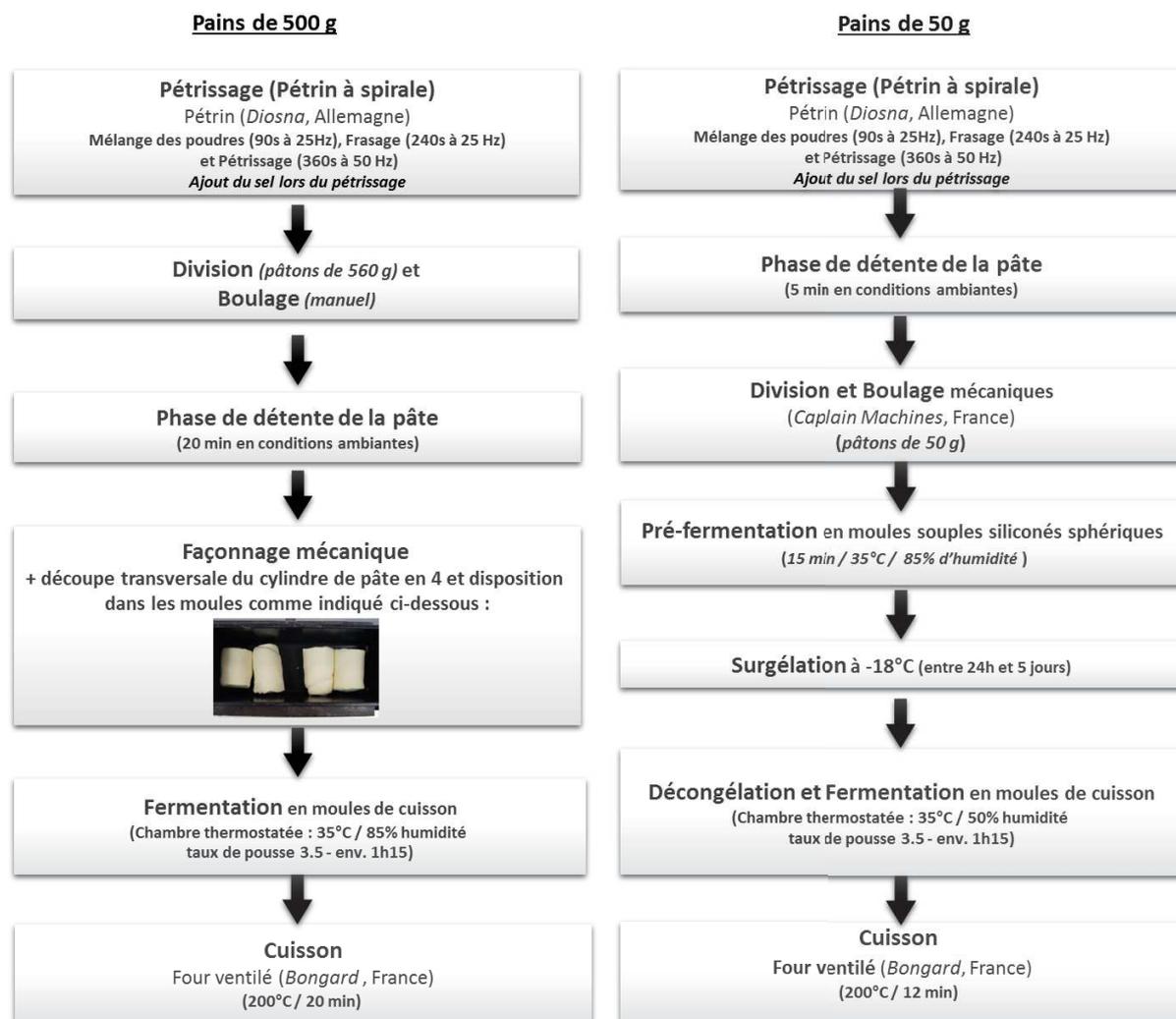


Figure 32 : Diagramme de fabrication des pains de 500 g (gauche) et des pains de 50 g (droite).

III Cuisson des pains

Les paramètres de cuisson ont été adaptés au four utilisé en laboratoire par rapport aux conditions industrielles. La teneur en eau de la croûte (bords et fond confondus) a été prise comme critère de choix des conditions de température et de temps de cuisson. Aussi, alors que les pains préparés sur ligne de production industrielle ont une teneur en eau de $17 \pm 2\%$, les pains fabriqués en laboratoire ont une teneur en eau proche de $16 \pm 3\%$.

Par ailleurs, le temps de cuisson des pains de petit format a par la suite été adapté à celui des pains de format industriel. Le ratio surface de croûte (au contact du moule) sur le volume du pain est deux fois plus grand pour les petits pains que pour les grands pains. Sachant que la croûte du pain fait l'objet de cette étude, sa couleur a été choisie comme critère de décision des conditions de cuisson. En effet, la couleur est une indication de l'avancement de la cuisson.

Par ailleurs, un suivi de la température des moules a été effectué grâce à deux moules instrumentés avec des capteurs de température (fils thermocouples en cuivre de 0,13 mm de diamètre recouvert par du PFA (Omega, France)). Dans le cas du moule industriel, l'un est placé sous le moule et le second au

niveau d'un côté (Figure 33A). Dans le cas du petit moule, seule la température au niveau d'un bord a été enregistrée. Ce suivi avait pour objectif de connaître les conditions de montée en température qui ont par la suite été reliées aux réactions et transformations du produit ainsi qu'à ses propriétés. De plus, connaître les conditions de montée en température a été indispensable pour tenter de reproduire le plus fidèlement possible ces cinétiques lors de l'étude de systèmes modèles. Les profils de température sont présentés en Figure 33B.

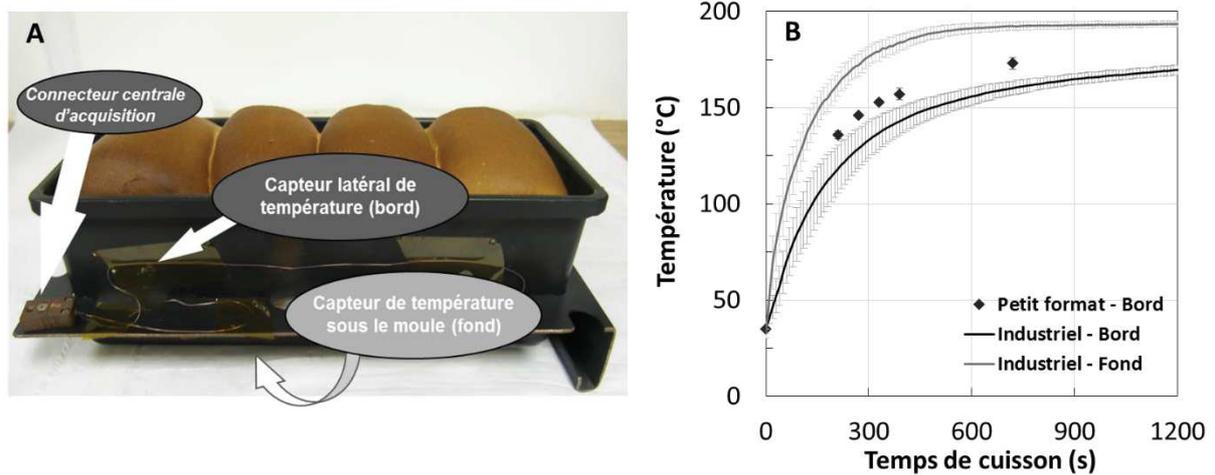


Figure 33 : Moule industriel instrumenté avec deux capteurs de température fixés sur les faces extérieures du moule. Un capteur est placé sur le fond du moule alors que le second est placé sur un côté (A) et profils de montée en température pour les moules de format industriel et de petit format (B) (n=3).

IV Caractérisation des produits céréaliers

IV. 1. Caractérisation des pâtes

IV. 1. 1. Mesures de propriétés rhéologiques de la pâte

Les propriétés rhéologiques (propriétés viscoélastiques en oscillation et propriétés aux grandes déformations) des formules *Réf*, *Marga* et *Fibr2* ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre *Physica MCR 301* (Anton Paar, Autriche). Le système de mesure est composé de deux parties, un plan inférieur chauffant par effet Peltier, sur lequel était déposée la pâte, et un mobile plan strié (diamètre 5 cm) contrôlé par la cellule de force et le moteur du rhéomètre. Le four Peltier permettait le chauffage de la pâte également par l'intermédiaire du chauffage du mobile, de façon à réduire les écarts de température entre le haut et le bas de l'échantillon. Alors que la géométrie cône-plan est classiquement utilisée de façon à solliciter le produit en tout point de la même façon, dans cette étude la géométrie plan-plan a été favorisée. En effet, la montée en température du produit entraînait une augmentation du volume et donc de l'entrefer. Toutefois, le logiciel prévoit la correction liée à l'utilisation d'une géométrie plan-plan ainsi que l'augmentation de l'entrefer liée à l'augmentation de la température du produit et à son expansion. La correction est nécessaire car la déformation (γ) et la contrainte (σ) ne sont pas égales en tout point du produit. La Figure 34 est une représentation schématique du dispositif du test dynamique.

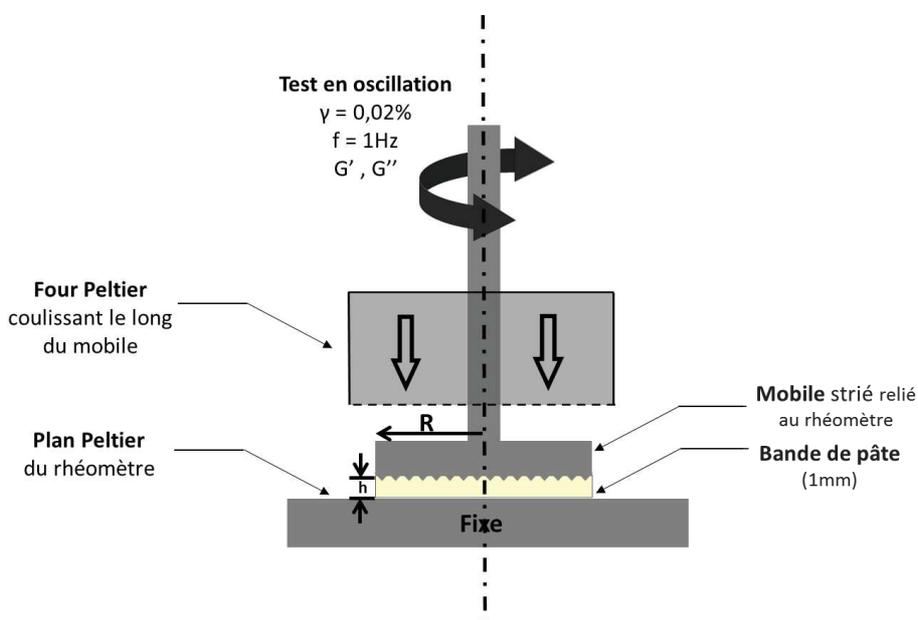


Figure 34 : Schéma de principe du rhéomètre MCR1 (Anton Paar, Autriche) pour un test dynamique en oscillation, où R est le rayon du mobile et h l'entrefer

IV. 1. 1. 1. Propriétés viscoélastiques en dynamique

D'une part, les propriétés viscoélastiques ont été caractérisées en isotherme à différentes températures (35, 43, 59, 68, 77, 88, 96 et 100 °C). Ces températures correspondaient à des températures de

consignes de 35, 50, 60, 70, 80, 90, 100 et 110 °C. Les températures réelles ont en effet été mesurées par l'intermédiaire de deux capteurs de températures. Le premier est placé sous la pâte, à savoir entre le plan Peltier et la bande de pâte, et le second est placé à l'interface entre la pâte et le mobile. Les températures ont été enregistrées grâce à une centrale d'acquisition.

Le test consiste en 3 étapes (Tableau 11). Après un temps de fluage à 35 °C, la pâte était chauffée à 15 °C.min⁻¹ en maintenant une force de compression de 2N pour une surface de 19,6 cm². La vitesse de montée en température correspondait à la limite supérieure de l'appareil, sachant que la vitesse de montée en température des moules (en conditions réelles) était 2 fois plus élevée. Ensuite, lorsque la température de consigne était atteinte, la force normale était supprimée, et le test en dynamique débutait. Le test était réalisé à une fréquence de 1 Hz, avec une déformation de 0,02%. Cette déformation a été choisie parce qu'elle se situe dans le domaine de linéarité élastique de la pâte pour les différentes températures considérées. En d'autres termes, les valeurs de modules élastiques (G') et visqueux (G'') étaient relevées à l'équilibre.

Tableau 11 : Détails des trois étapes du test de viscoélasticité réalisés sur le rhéomètre en dynamique.

	Etape1	Etape 2	Etape 3
	Fluage	Rampe de température	Mesure
Température	35 °C	De 35 °C à T souhaitée	T souhaitée
Force - Temps	2 N – 5 min	2 N – 15 °C.min ⁻¹	-
Fréquence - Déformation	-	-	1 Hz – 0,02%

Quatre grammes de pâte, préparés comme indiqué dans le paragraphe II. 1, étaient laminés manuellement (à l'aide d'un rouleau) entre une pièce en téflon et une feuille de papier siliconé, de façon à obtenir une bande de pâte d'1 mm d'épaisseur environ. Les contraintes apportées à la pâte lors du laminage (orientation du réseau de gluten) peuvent avoir un effet sur sa réponse lors des tests suivants (Davidou et al., 2008). Une méthodologie a donc été mise en place de façon à standardiser au maximum le laminage et à limiter la variabilité des résultats liée à cet effet. Ainsi, 5 allers-retours étaient effectués sur la pâte dans le même sens. La pâte ainsi que la bande de papier siliconée étaient alors retirées simultanément de la pièce en téflon et placées sur le plan Peltier du rhéomètre. La température du rhéomètre était fixée à 35°C pour le début du test. Le papier siliconé était retiré et le mobile strié était mis au contact de la pâte en contrôlant la force (2 N). Après avoir éliminé le surplus de pâte autour du mobile en prenant soin de ne pas l'étirer, de l'huile de silicone était déposée à la périphérie du mobile et de la pâte de façon à limiter le dessèchement de cette dernière, évitant ainsi son impact sur les valeurs des modules viscoélastiques.

IV. 1. 1. 2. Propriétés rhéologiques aux grandes déformations

Les propriétés rhéologiques aux grandes déformations ont été déterminées à différentes températures (35, 59, 68 et 77 °C). Un système identique à celui utilisé pour les caractérisations viscoélastiques a été employé pour ces mesures. La préparation et la disposition de la pâte étaient les mêmes que pour les mesures viscoélastiques, de même que les deux premières étapes du test (Tableau 11). La troisième

étape se distingue du précédent test par le fait qu'elle n'est pas réalisée en oscillation. A la température souhaitée, la contrainte appliquée évolue de façon exponentielle de 0,5 à 5000 Pa, alors que la déformation résultante est mesurée. Le module est alors déterminé à partir de la pente initiale de la courbe représentant la contrainte en fonction de la déformation, dans le domaine linéaire. Les valeurs de contrainte pour les déformations de 10%, qui correspond à l'élongation de la pâte à la force maximale d'adhérence, et de 35%, qui se trouve au-delà du domaine d'élasticité pour les quatre températures considérées, ont également été déterminées (Figure 35).

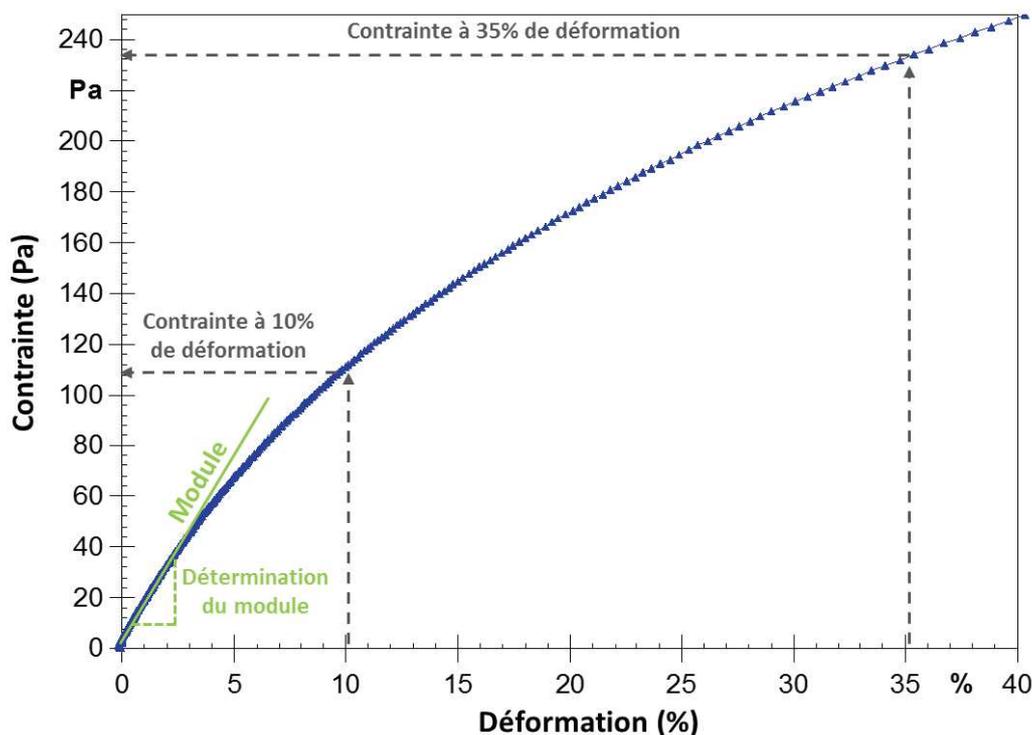


Figure 35 : Exemple de courbe pour les relevées de pente (module) et de valeurs de contrainte pour des déformations de 10% et 35%.

IV. 1. 2. Observations par microscopie optique en lumière polarisée

Le degré de gélatinisation des granules de l'amidon a été évalué par la mise en évidence de la disparition des croix de Malte sous microscopie optique en lumière polarisée. Ainsi, après les tests d'adhérence, les bandes de pâte peuvent être prélevées. 0,2 g de pâte sont placés dans 4 g d'eau Milli-Q et mélangés pendant 30 min à température ambiante. Puis, quelques gouttes de la phase liquide contenant des granules d'amidon étaient déposées entre lame et lamelle et examinées en lumière polarisée à l'aide d'un microscope *Olympus BX51* (Olympus, France).

IV. 1. 3. Détermination de teneur en eau

Après les tests d'adhérence, la totalité d'une bande de pâte est prélevée et pesée dans une capsule en aluminium qui est ensuite placée à 105°C dans une étuve (Chopin, France) pendant 18 h. La quantité d'eau dans la pâte, définie en pourcentage de masse totale, est calculée à partir de la différence de la

masse initiale et de la masse finale des échantillons de pâte. La masse donnée en % de masse totale d'échantillon.

IV. 1. 4. Mesure des énergies de surface

Les mesures de mouillabilité des surfaces des pâtes *Référence* et *Marga* ont été effectuées par mesure d'angles de contact à l'aide d'un tensiomètre Tracker Teclis (I.T. Concept, France). Trois liquides ont été utilisés afin de déterminer l'énergie de surface et les composantes polaire et dispersive de chacune des pâtes. Ainsi, le glycérol (liquide polaire), l' α -bromonaphtalène et le diiodométhane (liquides apolaires) ont permis de déterminer l'énergie de surface grâce à la méthode d'Owens-Wendt. Les tensions superficielles des liquides sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Tensions superficielles des liquides utilisés pour les mesures d'angles de contact

	γ_L	γ_L^d	γ_L^p
Glycerol	63,4	37,0	26,4
Diiodomethane	50,8	48,5	2,3
Bromonaphtalene	44,4	44,4	0
Eau	72,8	21,8	51,0

L'énergie de surface ainsi que les deux composantes polaire et dispersive sont déterminées à partir des équations Equ. 3 et Equ 4 :

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} + 2 \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p} \quad \text{Equ.3}$$

$$\Delta \cos \theta = \cos \theta_{\text{réel}} - \cos \theta_{\text{calculé}} = W_{sl}^p / \gamma_L \quad \text{avec } W_{sl}^p = 2 \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p} \quad \text{Equ. 4,}$$

où γ_s et γ_L sont respectivement l'énergie de surface du solide et la tension de surface du liquide, γ^d et γ^p sont les composantes dispersive et polaire de l'énergie de surface, θ correspond à l'angle de contact entre la surface solide et le liquide et W_{sl}^p au travail thermodynamique entre solide et liquide relié à la composante polaire.

Le calcul des deux composantes est réalisé par la méthode graphique (Figure 36) à partir des mesures d'angles de contact entre la surface solide, du liquide polaire et des deux liquides apolaires.

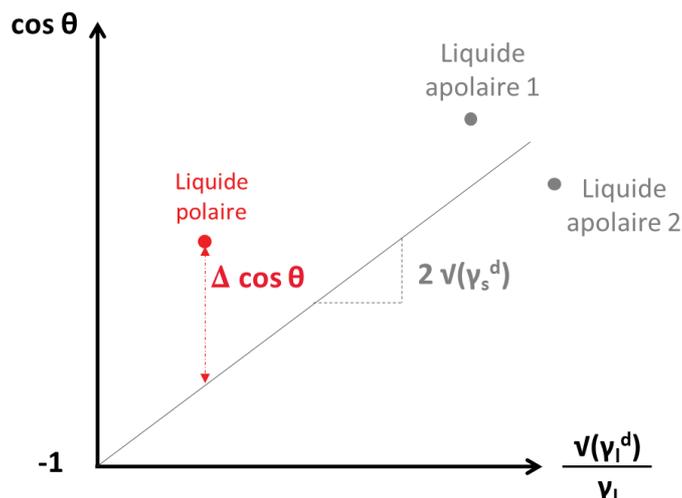


Figure 36 : Représentation graphique du modèle d'Owens-Wendt

La vitesse d'absorption des liquides au sein de la pâte a été le critère de choix, car elle doit être nulle ou très lente. Ce choix a été guidé par de précédents travaux (D. Ghorbel & Launay, 1998). Des gouttes de 4 μL de liquide (3 μL pour le diiodométhane du fait de sa haute densité) ont été déposées sur la surface de pâtes laminées. Du papier siliconé de cuisson a été utilisé afin d'éviter au maximum les pertes d'eau qui modifieraient la surface. D'autres échantillons ont été chauffés sur le rhéomètre au contact des surfaces solides d'intérêt. La séparation entre une surface solide et la pâte pouvant entraîner une déformation de la pâte, ce test n'a pu être effectué que sur des échantillons suffisamment chauffés pour induire une rigidification de la pâte, à savoir 72°C. Ainsi après séparation à cette température, l'échantillon a été déposé sur le tensiomètre pour être analysé de la même façon que l'échantillon de pâte crue.

IV. 2. Caractérisation physique et physico-chimique des pains

IV. 2. 1. Détermination de la teneur en eau dans la croûte de pain

Immédiatement après démoulage, la croûte est prélevée sur une épaisseur de 5 mm grâce à une trancheuse électrique. La croûte prélevée sur le fond et celle prélevée au niveau des bords des pains sont échantillonnées de façon distincte. Les échantillons de croûte sont alors placés dans des sachets plastiques hermétiques jusqu'à analyse, c'est-à-dire pendant 30 min environ, de façon à limiter les transferts d'eau entre produit et environnement. Les échantillons sont émiettés manuellement pour éviter la perte d'eau liée à l'échauffement du produit du fait de l'utilisation d'un broyeur électrique. Environ 5 g de pain émietté sont pesés dans une capsule en aluminium. Le tout est alors placé dans une étuve à 105°C pendant 18h. La quantité d'eau dans les échantillons de croûte de pain, définie en pourcentage de la masse totale, est calculée à partir de la différence de la masse initiale et de la masse finale des échantillons. Les résultats sont donnés en % de matière totale.

IV. 2. 2. Détermination du volume des pains

Le volume des pains a été mesuré à l'aide d'un scanner 3D Volscan Profiler 600 (Stable Micro Systems, France). Les pains de type industriel étaient positionnés de façon verticale dans le scanner alors que les pains de petit format étaient stabilisés par le fond. La précision des mesures est liée à deux paramètres, la hauteur du pas de mesure qui était fixée à 1 mm, et la vitesse de rotation du pain. Le logiciel proposant trois vitesses, la plus lente a été retenue pour assurer une bonne sensibilité. Un laser permet ensuite la détermination des coordonnées des contours des pains pendant que ce dernier est en rotation sur un axe vertical. Les valeurs de volume étaient relevées en cm³.

IV. 3. *Caractérisation de la réactivité sur les pains (étude de la croûte)*

IV. 3. 1. Quantification du furane

Différents articles présentent des méthodologies de quantification du furane dans divers aliments, mais peu s'intéressent spécifiquement au pain. Dans le cadre de cette étude, il était indispensable de mettre au point une méthodologie suffisamment sensible pour identifier de faibles différences entre les échantillons. La chromatographie en phase gazeuse (GC) a été utilisée, couplée à de la spectrométrie de masse (MS) comme cela a été fait dans la majorité des études précédentes. Toutefois, l'originalité de la méthodologie mise au point réside dans la phase de prélèvement du furane. En effet, la technique Headspace-trap (HS-trap) a été adaptée à l'extraction et la concentration du furane en vue d'améliorer la sensibilité de la méthode de quantification par HS. La méthode développée est basée sur des ajouts d'isotope stable, par ajout de furane-d₄. Toutes les solutions standards étaient préparées dans une pièce à 19 °C afin de limiter les pertes de furane du fait de sa haute volatilité. D'autre part, les solutions à analyser étaient préparées dans une autre pièce dans le but d'éviter tout risque de contamination croisée, cette pièce était également régulée en température.

IV. 3. 1. 1. *Préparation des échantillons*

IV. 3. 1. 1. 1. *Préparation des solutions standards*

Les solutions mères de furane ≤ 99%, furane-d₄ ≤99% fournies par Sigma-Aldrich (Lyon, France) et de méthanol ≤ 99,9% fournie par Carlo Erba (Val de Reuil, France) ont été utilisées pour la préparation des solutions mères. Les solutions mères de furane et de furane-d₄ sont préparées dans le méthanol à 1 et 3 mg.g⁻¹, respectivement. Ces deux solutions ont été conservées au maximum 1 mois à -18 °C dans des flacons en verre hermétiquement fermé. Puis les solutions de travail de furane-d₄ à 20 ng.g⁻¹ et les solutions de furane ont été préparées dans l'eau Milli-Q par des dilutions successives. La solution de travail de furane-d₄ et les trois solutions de furane étaient conservées à 4 °C et préparées chaque jour. Les échantillons référence étaient de l'eau Milli-Q.

IV. 3. 1. 1. 2. Echantillonnage du pain

Les pains à analyser étaient préparés comme décrit dans les parties Chapitre 1II et Chapitre 1III en « matériels et méthodes ». La méthode d'analyse de furane a été validée sur les deux formats de pains, petit format et format industriel et seule la croûte était analysée. Pour les pains de petit format, le démoulage était effectué dans les 5 min après la sortie du four, soit une température de moule d'environ 40 °C. Les pains de formats industriels étaient traités de la même façon que lors des tests de vieillissement qui sont décrits dans la suite du document (partie « matériels et méthodes - Chapitre 1IV. 4. 1). En effet, après la sortie du four, le démoulage avec mesure de force était effectué lorsque la température du moule était de 70 °C pour le premier pain démoulé et de 60 °C pour le second. Ensuite, quel que soit le type de moule, l'opération de prélèvement de la croûte, effectuée immédiatement après le démoulage, était faite par l'intermédiaire d'une trancheuse électrique. La croûte était tranchée sur 4 mm d'épaisseur et conservée à -18 °C dans des flacons hermétiques en verre, les échantillons prélevés sur le fond et les bords des pains étaient conservés séparément. Le jour de l'analyse, le pain est broyé par l'intermédiaire d'un broyeur électrique Grindomix GM200 Retsch (Haan, Allemagne). A ces échantillons de pains ont ensuite été ajoutées la solution étalon de furane-d₄ et les solutions de furane de concentrations différentes. Toutes les fabrications de pains ont été répétées trois fois et analysées de façon indépendante.

IV. 3. 1. 2. Description de la méthode d'analyse du furane

IV. 3. 1. 2. 1. Paramètre GC/MS

L'analyse était réalisée en utilisant un analyseur Headspace Turbomatrix HS-Trap *Perkin Elmer* (Gif-sur-Yvette, France) équipé d'un passeur automatique et couplé à un chromatographe en phase gazeuse (GC) TRACE Ultra *Thermo Scientific* et à un spectromètre de masse (MS) ISQ *Thermo Scientific* (Villebon-sur-Yvette, France) avec une énergie d'ionisation de 70 eV. La colonne GC utilisée pour la séparation et la quantification était une Zebron ZB-WAX (longueur 60 m x 0,25 mm de diamètre interne et 0,25 µm d'épaisseur de film) *Phenomenex* (Le Pecq, France).

Le programme de température de la colonne de séparation débutait à 40 °C pendant 4 min puis continuait avec une augmentation de température jusqu'à 100 °C à 10 °C/min puis jusqu'à 250 °C à 20 °C/min. Cette température était maintenue pendant 2,5 min afin de s'assurer de l'élimination de la totalité des contaminants. La température de l'injecteur avait été fixée à 250 °C. Le liner choisi était un liner pour injection liquide (diamètre interne : 3mm ; diamètre externe : 8 mm ; longueur : 105 mm) *Thermo Scientific* de façon à augmenter le volume d'injection. Le flux du gaz vecteur, l'hélium, a été fixé à 1,2 ml.min⁻¹. L'injection était effectuée en mode « split » soit un ratio injecté de 8%.

La détection par le spectromètre de masse était effectuée par un balayage de masses dans une gamme comprise entre 30 et 100 m/z à 0,2 s/scan (mode Fullscan). De plus entre chacun de ces balayages, une détection des ions spécifiques du furane (39 m/z et 68 m/z) et du furane-d₄ (42 m/z et 72 m/z) était effectuée (mode SIM). Toutefois, l'intégration des pics était réalisée sur les chromatogrammes obtenus

pour les ions 68 et 72 m/z. La température de la ligne de transfert et celle de la source ont été fixées à 250 °C et 200 °C, respectivement.

IV. 3. 1. 2. 2. Paramètres d'extraction par HS-statique et HS-trap

L'extraction par l'intermédiaire du système HS-statique automatique consiste en la thermostatisation du contenu d'un vial à 50 °C pendant 30 min de façon à permettre au furane, dont le point d'ébullition est proche de 32 °C, de se volatiliser dans l'espace de tête du vial. Le vial était alors mis sous pression à 275 kPa pendant 0,5 min, et la surpression permet ensuite l'extraction des composés volatils du vial au GC. Le mode HS-trap ajoute une étape de piégeage des composés volatils avant l'injection dans le GC. Cette étape consiste en 4 cycles de piégeage de 2 min. Le piège utilisé Air Monitoring Trap est composé de deux phases : CarboTrap et Carbosieve SIII (Perkin-Elmer). Une étape de pressurisation à 275 kPa pendant 0,5 min était intercalée entre chaque cycle de piégeage. Les composés étaient alors désorbés du piège par un flux d'hélium de 1,2 ml.min⁻¹ pendant un temps très court de 0,2 min et avec une augmentation de la température de 28 à 250 °C à 40 °C.s⁻¹. La température maximale était ensuite maintenue pendant 5 min pour s'assurer que la totalité des composés a été désorbée.

IV. 3. 2. Quantification de l'acrylamide dans la croûte de pain

Seule la partie brune de la croûte a été conservée pour l'analyse, c'est-à-dire que la totalité de la mie a été éliminée à l'aide d'une lame de rasoir. Les échantillons ont été broyés à l'aide d'un broyeur électrique à couteaux (IKA – A10, Allemagne) à 20000 t/min pendant 20 s. Les échantillons de fond et de bord ont été traités séparément. Ces analyses ont été effectuées par des prestataires extérieurs (Laboratoire ICTAN, Madrid, Espagne) selon norme européenne EN 16618 "Food analysis - Determination of acrylamide in food by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS-MS)" June 2015.

IV. 3. 3. Quantification de la Carboxyméthyl lysine (CML)

Les échantillons ont été préparés de la même façon que pour l'analyse de l'acrylamide. Les analyses de CML ont été réalisées par un autre prestataire (Laboratoire LABS-Laboratorio Fogliano/Vitaglione, Portici, Italie) selon la méthodologie décrite dans de récents travaux (Troise et al., 2015).

IV. 3. 4. Détermination de la couleur

La couleur de croûte des pains est déterminée par colorimétrie en utilisant le système CIE Lab (Figure 37), qui est le système le plus utilisé en sciences des aliments. Ce système est très proche de la perception humaine des couleurs et admet une distribution uniforme. Trois coordonnées sont relevées, à savoir L*, exprimé en pourcent, qui correspond à la luminance, et a* et b*, dont les limites sont comprises entre -120 et 120, et qui représentent la gamme de couleurs s'étendant respectivement du vert au rouge et du bleu au jaune.

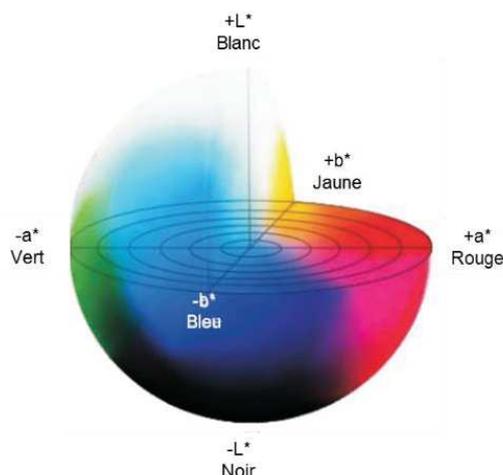


Figure 37 : Système colorimétrique CIE L* a* b*

La couleur est mesurée à l'aide d'un spectrocolorimètre Spectro Guide BYK (Gardner, Allemagne), au niveau du fond et d'un bord des pains (Figure 38). L'illuminant D 65 et l'angle d'observation de 10 ° sont choisis comme paramètre de mesure. Chaque mesure est répétée trois fois sur chaque face sur une zone de 5 cm² environ.

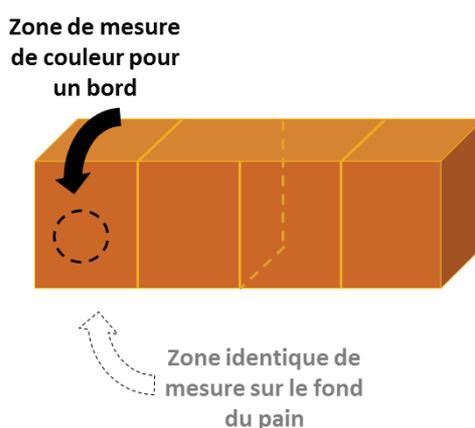


Figure 38 : Zones de mesure de la couleur. 3 répétitions de mesures ont été faites dans chaque zone (sur un bord et sur le fond).

IV. 3. 5. Analyse des pains par fluorescence

Les analyses de fluorescence ont été effectuées à l'aide d'un analyseur de fluorescence Fluoralys 1.0 (Spectralys Innovation, France), utilisant une lampe à LED. Les matrices bi-dimensionnelles excitation-émission ont été enregistrées avec un angle d'incidence de 45° environ (largeur de la fente du spectromètre : 280 μm). La profondeur de mesure est très dépendante de la surface de l'échantillon, du fait de sa porosité mais le faisceau est peu pénétrant. Les trois longueurs d'onde d'excitation étaient 280 nm, 340 nm et 385 nm et la gamme d'émission comprise entre 250 nm et 750 nm. Ces trois premières longueurs d'onde ont été choisies pour leur capacité à mettre en évidence des composés caractéristiques de la réactivité au niveau de la croûte.

La décomposition est issue d'un traitement multivoies de type PARAFAC. Elle a donné lieu à la définition d'un ensemble de 10 scores génériques. Ce traitement ainsi que le modèle de calibration qui a découlé de ces données couplées à des données d'analyses conventionnelles caractéristiques de la réactivité (acrylamide et N-carboxyméthyl lysine (CML)) ont été établis par Spectralys Innovation. A chaque mesure du signal de fluorescence est générée une prédiction des quantités d'acrylamide et de CML présentes dans la croûte de pain. Ainsi, dans l'hypothèse où le vieillissement des revêtements impacterait la réactivité à l'interface pain-moule, un écart entre les propriétés de la croûte de pains cuits en moules neufs ou vieillis serait mis en évidence par ce modèle de calibration et la prédiction qui en découle.

IV. 4. Caractérisation de l'adhésion : Mesures de force de démoulage et Tests d'adhérence

IV. 4. 1. Méthodologie de mesure de force de démoulage

Les forces de démoulage ont été mesurées pour les pains de format industriel et les pains de petit format. Le dispositif de démoulage utilisé en usine consiste en un système de 8 ventouses de 2,5 cm environ de diamètre. Toutefois, à l'échelle laboratoire, coupler un système de ventouses, présentant l'avantage de ne pas déformer le pain lors du démoulage, et un système de mesure de force n'a pas été possible.

Le démoulage est réalisé en insérant des pics ou des pinces dans les pains afin de permettre leur extraction des moules. Un dispositif a été développé pour chaque format de pain et les mesures de forces de démoulage ont été effectuées par l'intermédiaire d'un texturomètre TaHD+ *Stable Micro Systems* –*Swantech* (Gennevilliers, France).

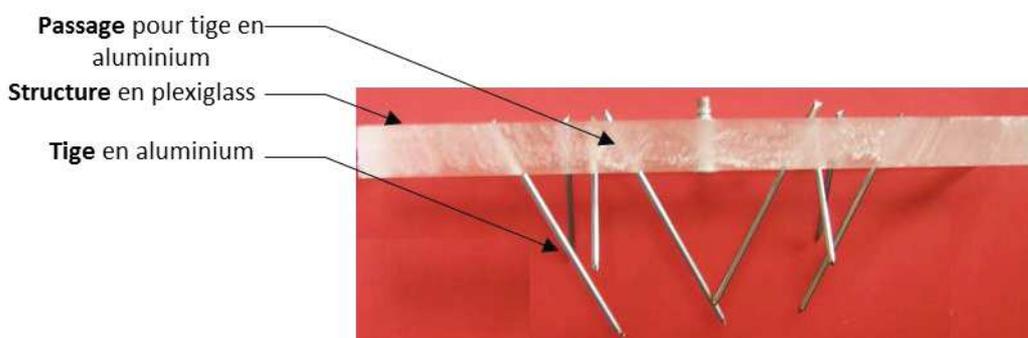


Figure 39 : Système de démoulage à 8 tiges pour pains industriels

Pour le démoulage des pains de format industriel, le choix du système s'est donc porté sur un dispositif de griffes insérées manuellement dans le pain (Figure 39). Le support des griffes est relié à un capteur de force. Pour le démoulage des pains de petit format, un système de 2 pinces dentelées a été prévu.

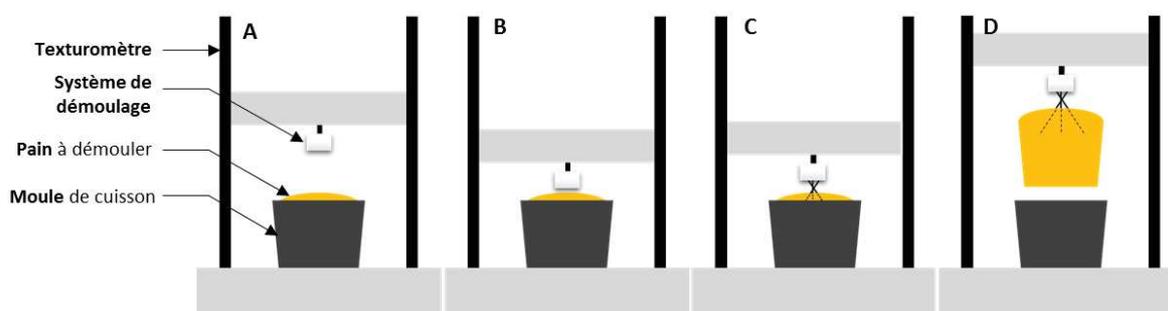


Figure 40 : Schéma en vue transversale des 4 étapes de mesure de force de démoulage : Positionnement du moule sur le texturomètre (A), abaissement du texturomètre et du système de démoulage au niveau du pain (B), positionnement manuel des tiges dans le pain à travers le système de démoulage (C) et démoulage du pain avec mesure de forces en fonction du déplacement du système de mesure (D).

Comme indiqué sur la Figure 40, la pièce en plexiglass vissée sur la cellule de force de 5 kg du texturomètre, était approchée du pain (étape B), puis les 8 tiges étaient insérées une à une manuellement (étape C). La dernière étape était le démoulage proprement dit (étape D).

Pour les pains de petit format, le test de démoulage (Figure 41) est basé sur un test en compression en trois étapes. La première consiste à l'insertion automatique par le texturomètre du système de retrait dans le pain (B), la deuxième étape est une phase de relaxation du produit et la troisième est le démoulage du pain (C).

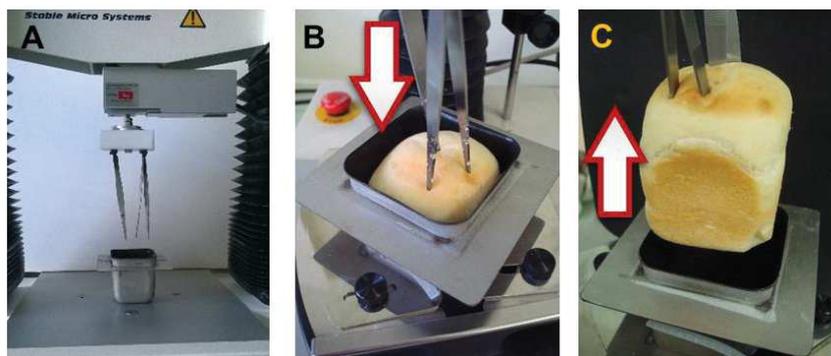


Figure 41 : Dispositif de mesure de forces de démoulage des pains de petit format et différentes étapes de mesures. Positionnement du moule sur le texturomètre (A), insertion du système de retrait pilotée par le texturomètre à 4 mm.s^{-1} (B) et démoulage du pain avec mesure de forces en fonction du déplacement du système de mesure (C).

Ce système de retrait comportait plusieurs exigences. Le système a été constitué par un dispositif de trois inserts (Figure 41 A). Les inserts du système de retrait étaient dentelés afin de favoriser l'accroche du pain lors de son extraction du moule. La vitesse d'insertion a été choisie suffisamment élevée pour percer la croûte supérieure du pain, mais également suffisamment faible pour ne pas écraser le pain lors de l'insertion. D'autre part, une partie de l'écrasement étant inévitable, un temps de repos de 10 s a été appliqué. Pendant cette étape, le système est immobile afin de permettre une certaine relaxation du pain avant l'étape de retrait permettant de limiter en partie la dissipation viscoélastique de l'énergie.

Quel que soit le format du pain, la vitesse de démoulage a été fixée à 10 mm.s^{-1} . En usine, elle est plus importante, mais cette vitesse correspondait à la limite de l'appareil utilisé en laboratoire. Sachant que la vitesse peut influencer les valeurs de forces mesurées, forces d'aspiration et de frottement notamment, les mesures faites en laboratoire ne sont donc pas représentatives du comportement du pain lors du démoulage en usine. Toutefois, la méthodologie mise au point avait pour objectif de discriminer des moules, et non de reproduire à l'identique un démoulage effectué en usine.

Les profils de force étaient obtenus en fonction du temps ou de la distance de déplacement du dispositif de démoulage. Différents profils type de force ont été identifiés en fonction du comportement du pain au cours de l'étape de démoulage.

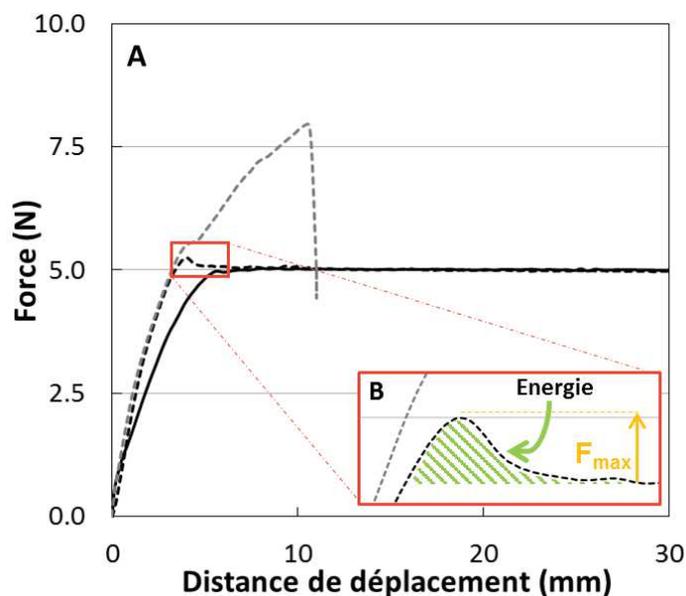


Figure 42 : Exemples de profil de force de démoulage de pains de format industriel pour des comportements au démoulage différents (A) : — démoulage sans résistance ; --- démoulage avec résistance ; -.- démoulage impossible. Grandeurs caractéristiques lors de démoulages avec résistance (B) : force maximale de démoulage (F_{max}) et énergie de démoulage.

La Figure 42 représente les trois types de profils de force de démoulage de pain obtenus en l'absence ou en présence de résistance au démoulage. Certains démoulages étaient impossibles du fait d'une adhésion du pain au moule trop importante pour que les dispositifs de démoulage permettent l'extraction de pain. La limite maximale du capteur de force n'est pas atteinte mais les griffes ou pinces glissent dans le pain et remontent sans ce dernier. Dans ce cas, la mesure était stoppée manuellement.

Lorsque le démoulage du pain est possible, la force augmente progressivement, ce qui correspond à la résistance à la déformation du pain avant séparation. Si aucune résistance au démoulage n'est enregistrée, la force se stabilise après séparation se stabilise à une valeur correspondant au poids du pain. Sachant que le poids est égal à la masse du produit multipliée par l'accélération de la pesanteur ($g = 9,807 \text{ m.s}^{-2}$), le poids d'un pain de format industriel (500 g) est proche de 5 N et le poids d'un pain de petit format (50 g) est proche de 0,5 N. Si une résistance est enregistrée, la force augmente au-delà de la valeur du poids du pain jusqu'à une force maximale à partir de laquelle le pain commence à se détacher du moule. La force diminue alors que la distance de séparation augmente et finit par se stabiliser à la valeur du poids du pain. La force maximale de démoulage ainsi que l'énergie de démoulage correspondant à l'aire sous la courbe, sont relevées (Figure 42).

Le comportement du pain au démoulage est dépendant des propriétés de surface des moules mais également des paramètres intrinsèques du pain. L'objectif de cette méthodologie étant de discriminer les moules, tous les paramètres susceptibles de faire varier les propriétés du pain ont été standardisés (taux de pousse de la pâte, cuisson, et température de démoulage). En effet, les forces de démoulage correspondent à la somme des forces d'adhésion et de friction contre le moule et des forces capillaires et d'aspiration. Les forces capillaires pourraient être influencées par la présence d'un film liquide entre le pain et le moule du fait du ressuage. Partant de l'hypothèse que la quantité d'eau rejetée par ressuage

est dépendante de la température du produit et donc du moule, les démoulages ont tous été effectués à températures fixes : température du moule 1 proche de 70 °C et température du moule 2 proche de 60 °C, sachant que deux pains étaient cuits simultanément.

IV. 4. 2. Tests d'adhérence

IV. 4. 2. 1. Description du dispositif pour les tests d'adhérence (systèmes modèles)

La méthode de mesure d'adhérence de pâtes à pain, mise au point dans le cadre de ce travail, s'appuie sur l'utilisation d'un rhéomètre Physica MCR-301 Anton Paar (Graz, Autriche) équipé d'un capteur de force normale et d'un système de chauffage Peltier (plan et four). Le rhéomètre permet le contrôle de la température, de la pression appliquée sur la pâte tout au long du test, ainsi que le temps de contact. Tout comme la plupart des tests d'adhérence, il s'agit de mettre au contact d'une fine bande de pâte, une surface solide et de mesurer la force nécessaire à leur séparation. Une bande d'environ 1 mm d'épaisseur est obtenue en étendant 4 g de pâte à l'aide d'un rouleau en bois de 4,5 cm de diamètre par 5 aller-retours dans le même sens sur une pièce en téflon assurant une épaisseur de pâte proche de 1 mm. La bande de pâte est alors fixée par du ruban adhésif double face résistant à la chaleur (Manutan, France), sur le plan inférieur du rhéomètre chauffé par effet Peltier. Afin de ne pas endommager le plan Peltier, le ruban adhésif est collé sur une plaque protectrice en aluminium de 1 mm d'épaisseur fixée mécaniquement au plan Peltier (Figure 43). La surface d'intérêt, fixée également à l'aide de ruban adhésif double face sur le mobile du rhéomètre, est mise au contact de la bande de pâte.

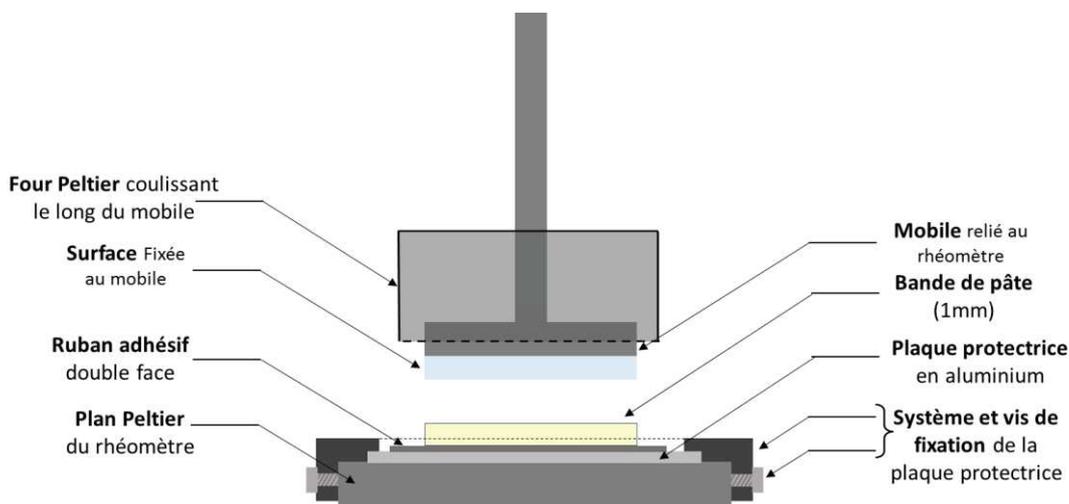


Figure 43 : Schéma du dispositif de mesure d'adhérence couplé à un rhéomètre

IV. 4. 2. 2. Différentes étapes du test d'adhérence

La mise au contact se fait après avoir fixé la température de consigne à 35°C. Les paramètres de mise en contact sont exposés avec davantage de détails dans le paragraphe suivant. L'excédent de pâte est alors éliminé en prenant soin de découper la pâte sans l'étirer pour ne pas lui conférer d'autres

contraintes que celle de la pression du mobile lors de la mise au contact. Le test s'opère en trois phases, à savoir 5 min de relaxation à 35°C, suivies d'une montée en température à 15 °C.min⁻¹ jusqu'à la température cible et à l'étape de séparation à vitesse contrôlée (Figure 44).

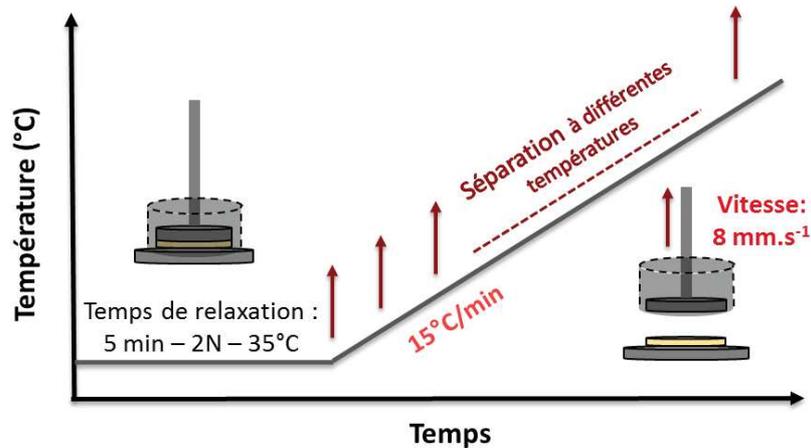


Figure 44 : Schéma du test d'adhérence en trois étapes

IV. 4. 2. 3. *Grandeurs extraites des mesures*

La force normale, mesurée au cours de la séparation effectuée à 8 mm.s⁻¹, est couramment présentée en fonction de la distance de déplacement vertical (z) du mobile (Figure 45). A partir de cette courbe, la force maximale de séparation (F_{\max}) ainsi que l'énergie totale d'adhérence (E), qui correspond à l'intégrale de la courbe (Equation 1), sont relevées.

$$E = \int_{z_0}^{z_{\max}} F(z). dz \quad (\text{Equ. 1})$$

où E est l'énergie totale d'adhérence et z la distance de déplacement. Ces valeurs ont été déterminées grâce au logiciel *RheoPlus Anton Paar*. Comme nous l'avons exposé précédemment, les mesures d'adhérence tiennent compte de deux contributions majeures, à savoir la contribution de l'adhésion thermodynamique mettant en jeu des interactions interfaciales, et la contribution rhéologique liée essentiellement à la dissipation d'énergie du fait de la déformation de la pâte avant séparation totale. Aussi, dans le but d'évaluer la part dissipée par la déformation de la pâte, le ratio de l'énergie jusqu'à F_{\max} sur l'énergie totale d'adhérence (E) a été calculé pour chaque température. En effet, une séparation pour laquelle la pâte n'est pas déformée, donne un profil de force symétrique et un ratio égal à 0,5. Au contraire, si la pâte se déforme de façon importante avant de se séparer de la surface solide, une partie de l'énergie nécessaire à la séparation est dissipée, et le profil de force est asymétrique donnant à un ratio d'énergies faible (Figure 45). De la même façon, le ratio de la distance de déplacement jusqu'à F_{\max} sur la distance de déplacement maximale du mobile avant séparation complète, conduit à des informations concernant le mode de rupture qui pourrait être différent en fonction de la température que la pâte a subi avant la séparation. Par ailleurs, le mode de rupture pourrait également être dépendant des propriétés structurales de la pâte. En effet, les valeurs d'adhérence pourraient être affectées par le fait que l'adhérence soit mesurée sur un produit aéré ou non.

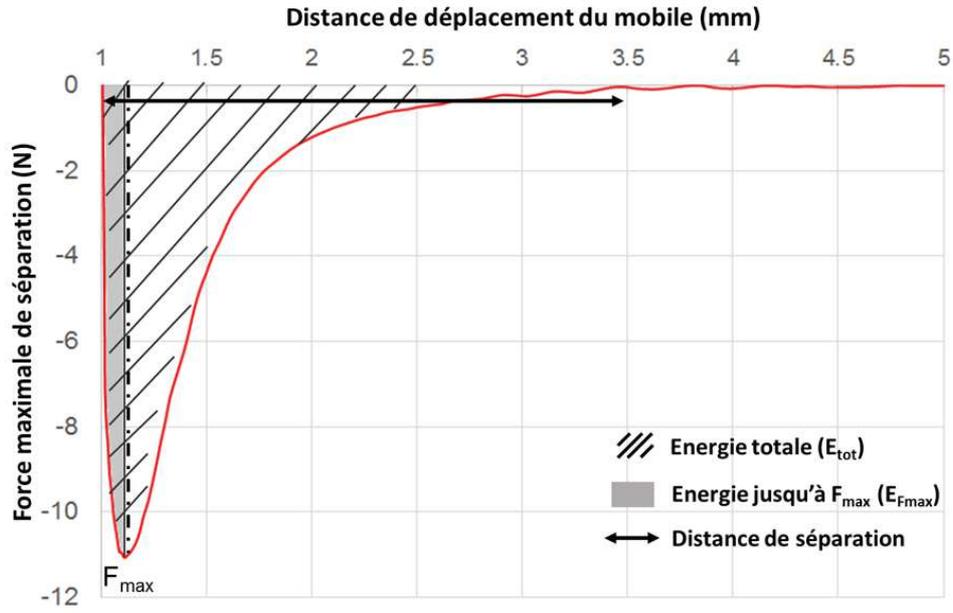


Figure 45 : Profil de force d'adhérence en fonction de la distance de déplacement du mobile.

Chapitre 2 Surfaces étudiées

I Etude des moules

I. 1. *Moules de cuisson et plaquettes revêtues*

Les revêtements étudiés sont des perfluoroalkoxy (PFA) utilisés pour leurs propriétés anti-adhésives. La formule chimique est présentée sur la Figure 46 où R correspond à une chaîne perfluoroalkyl dont la taille peut varier. Une couche de primaire permet l'adhésion du revêtement sur l'acier aluminé des moules.

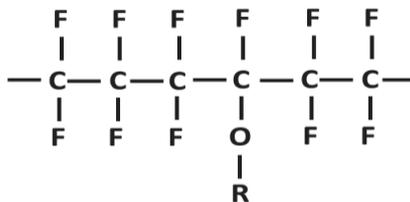


Figure 46 : Structure chimique des PFA

Deux types de PFA (SIL 810 et SIL 890) ont fait l'objet de cette étude mais la nature exacte de ces revêtements n'a pas été renseignée par les fournisseurs pour des raisons de confidentialité. Le revêtement référence (SIL 810 Ref) fait partie des revêtements déjà utilisés sur les lignes de production de l'usine partenaire du projet (Figure 47A). Le revêtement SIL 890 contient notamment des particules métalliques (Figure 47B).

De plus, le revêtement SIL 810 a été appliqué sur deux moules de rugosité différentes, l'un de même rugosité que pour le SIL 890 et un avec une rugosité de surface plus prononcée (SIL 810 Rugueux).

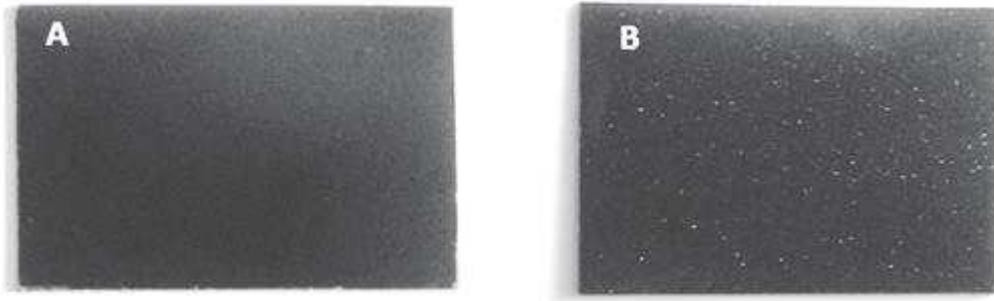


Figure 47 : Plaquettes découpées dans les moules de modalité SIL 810 (A) et SIL 890 (B)

Ces revêtements ont été appliqués sur deux géométries différentes, les moules de format industriels (Figure 48A) et les moules de petit format (Figure 48B). Ces derniers ont été fabriqués spécifiquement pour être utilisés sur un automate de cuisson dans le cadre du projet Satin. L'automate n'étant pas opérationnel, ces moules ont toutefois permis d'étudier l'adhésion de pain au cours de la cuisson mais ne sont destinés à aucune utilisation en usine. Au contraire, les moules de format industriel correspondent à ceux utilisés en usine. Ils sont par ailleurs soudés en attelage de 10 moules.

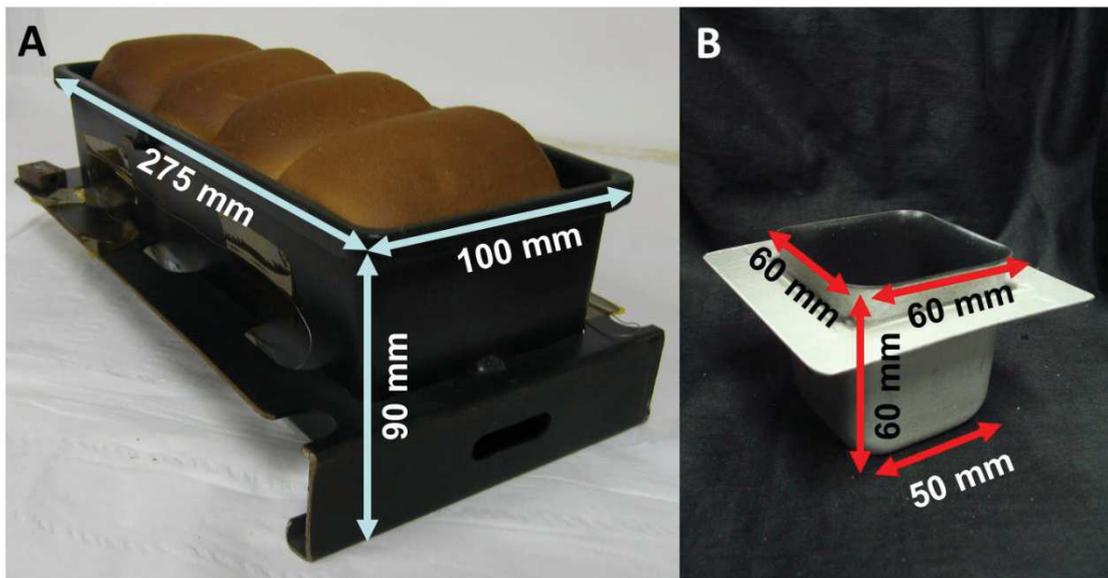


Figure 48 : Photographies des moules de format industriel (A) et de petit format (B) et leurs dimensions.

Des plaquettes découpées dans les moules de format industriel ont également été utilisées pour des essais d'adhésion en système expérimental. De plus, l'étude des propriétés de surface des moules a également été réalisé sur ces plaquettes. Trois plaquettes ont été prélevées au niveau des bords et trois autres au niveau du fond (Figure 49).

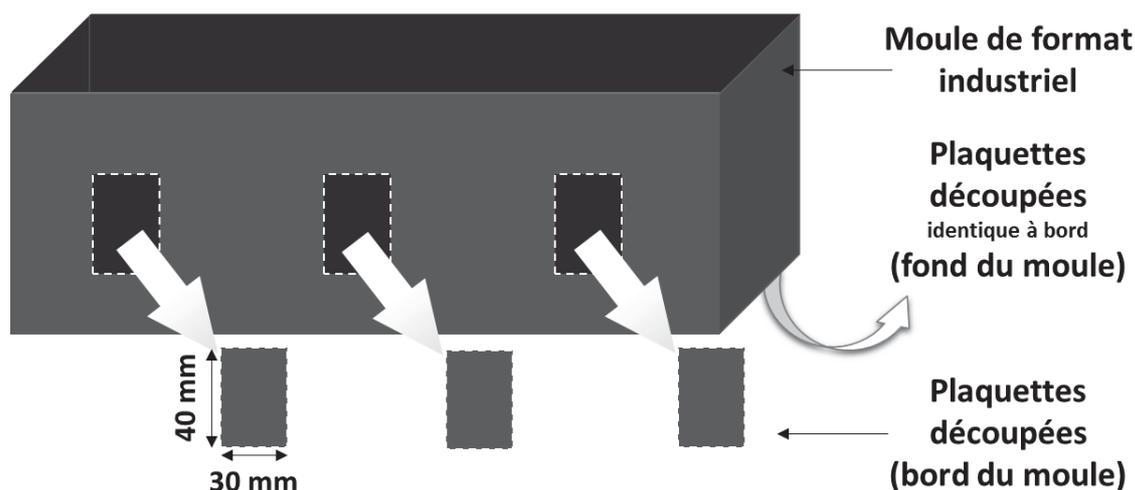


Figure 49 : Schéma de la découpe des plaquettes

Différentes problématiques se sont posées quant à la découpe de ces plaquettes en termes de conservation de la planéité des surfaces et de l'intégrité du revêtement. Aussi, le retrait des moules de l'attelage a été fait par découpe à la meuleuse sous eau froide pour limiter les échauffements, la température maximale atteinte était de 70°C, qui est plus faible que la température de cuisson. La découpe des plaquettes en elles-mêmes a été effectuée à l'aide d'une cisaille afin de limiter la formation de rebords qui auraient gêné leur caractérisation.

Le Tableau 13 regroupe les différentes géométries utilisées pour étudier chacune des modalités.

Tableau 13 : Modalités de revêtement utilisées en fonction des géométries étudiées

Type de revêtement	SIL 810 (SIL 810 Ref)	SIL 890	SIL 810 rugosité prononcée (SIL 810 Rug)
Moules industriels entiers	x	x	x
Moules industriels découpés (plaquettes)	x	x	
Moules entiers de petit format	x		

I. 2. Description des vieillissements en usine des moules industriels

Les moules industriels ont été utilisés sur les lignes de production de pains de mie de l'usine partenaire du projet Satin, dans le but d'étudier leur vieillissement en conditions réelles d'utilisation : depuis la fermentation en moule dans des conditions d'humidité extrêmes jusqu'au nettoyage des moules par un flux d'air après cuisson de différentes formules (entre 188 °C et 230 °C pendant 26 min environ) et démoulage des pains. Ces moules se trouvent soudés par 10 sur des attelages et sont séparés avant d'être testés en laboratoire. Dans le cadre du projet, 10 attelages de moules recouverts chacun des trois types de revêtement, soit 30 attelages, ont été intégrés aux cycles de fabrication de pains de mie dans l'usine. Sur 10 attelages, un attelage est sorti de la ligne tous les 200 cycles de fabrication afin que chacun des 10 moules de l'attelage soit étudié dans les différents laboratoires partenaires. Les niveaux

de vieillissement étudiés sont 0, 600 et 800 cycles de fabrication, sachant que le vieillissement maximal couramment observé par les fabricants de pains de mie est environ 900 cycles.

I. 3. Outils de caractérisation des surfaces

Les outils de caractérisation présentés dans ce chapitre sont disponibles à l'Université de Haute Alsace de Mulhouse et les analyses ont été effectuées dans le cadre du post-doctorat d'Edwige Privas ainsi que d'un stage réalisés au sein du LPIM (Laboratoire de Photochimie et d'Ingenierie Macromoleculaires) et encadré par M. Brogly (Pr.) et S. Bistac (Pr.).

I. 3. 1. Mesure de rugosité

La rugosité a été mesurée à l'aide d'un rugosimètre à contact SJ301 Mitutoyo (Mitutoyo, France). Trois grandeurs sont alors relevées, à savoir Ra qui correspond à l'écart moyen arithmétique du profil et Rz, la hauteur maximale du profil. La rugosité donnée a été obtenue à partir de la moyenne de 4 répétitions.

I. 3. 2. Microscopie optique

Les surfaces des moules ont été observées par microscopie optique fournissant ainsi des informations concernant l'usure mécanique et donc la présence de rayures. Les images obtenues peuvent également donner une idée de l'évolution de la morphologie des surfaces en fonction du vieillissement. Le microscope utilisé était un Olympus BX51 (Olympus, Japon).

I. 3. 3. Mesure d'angles de contact

L'analyse par mouillabilité des surfaces des moules a été effectuée de la même façon que pour les pâtes avec l'utilisation des liquides suivants : eau milli-Q, bromonaphtalène et diiodométhane (Cf. paragraphe Chapitre 1IV. 1. 4).

I. 3. 4. Analyse en ATR-IR

L'appareil utilisé était un FT-IR Vertex 70 équipé d'un module ATR Platinuim (Bruker, Allemagne). Les spectres ont été enregistrés dans une gamme spectrale comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} et ont été normalisés au niveau de la région 1465 cm^{-1} grâce au logiciel OPUS. Les spectres FT-IR (100 scans) ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} .

I. 3. 5. Mesure de fluorescence

La démarche est la même que pour l'analyse des pains (paragraphe Chapitre 1IV. 3. 5), toutefois, seuls les 10 scores génériques (nouvelles variables générées à partir du traitement statistique) ont été définis et aucun modèle de calibration n'a été construit pour traiter ces données. L'analyse des signaux consiste donc à comparer les ensembles de scores obtenus pour chaque revêtement appliqué sur les moules.

II Surfaces modèles en verre

II. 1. Description des surfaces

Pour étudier l'effet des propriétés chimiques de surfaces solides sur l'adhésion d'une pâte à pain, des surfaces modèles en verre ont été utilisées. L'avantage réside dans le fait de pouvoir modifier leur chimie de surface par greffage de groupements chimiques, sans toutefois modifier leur rugosité. Ces surfaces ou lames de verre circulaires, de 25 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur, présentent une rugosité apparente nulle. Ces surfaces modèles permettent de travailler avec des propriétés contrôlées et homogènes. D'une part, des lames des verres ont été étudiées en l'état, sans modification (Non greffées : NG) et donc hydrophiles. D'autre part, des lames ont subi un greffage de groupements chimiques tels que des chaînes alkyl silane-(CH₃).

II. 2. Protocole de greffage

Les lames de verre ont été modifiées par le greffage de chaînes alkyl silane-CH₃, formant avec le verre des ponts siloxane (Si-O-Si). Les réactifs nécessaires au greffage, à savoir l'acide sulfurique (95-97%), l'éthanol (96%), la solution de peroxyde d'hydrogène (50wt% dans H₂O) ainsi que l'hexadecyltriméthoxysilane (Figure 50) (≥85%) proviennent du même fournisseur (Sigma-Algrich, France). Le protocole de greffage débute par le nettoyage à l'eau et à l'éthanol des lames de verre, suivi d'un séchage en étuve à 80 °C pendant 10 min. Les lames ont ensuite subi un traitement piranha afin de rendre leur surface réactive. Ce traitement a consisté en l'immersion dans un bain de H₂SO₄ (95-97%) et H₂O₂ (50% dans l'eau (m/m)) (70/30 m/m) pendant 30 min chauffé à 50°C. Les lames ont ensuite été lavées à l'eau milli-Q et immédiatement plongées dans un bain de dérivés silane à 2% dans une solution d'eau/éthanol (80/20 m/m). Après 2 h d'immersion à température ambiante, les lames ont été rincées à l'eau et à l'éthanol puis séchées sur du papier absorbant. L'efficacité du greffage a ensuite été vérifiée par des mesures d'angles de contact d'une goutte d'eau sur ces surfaces, réalisées à l'aide d'un tensiomètre Tracker Teclis (I.T. Concept, France). Le greffage était considéré comme efficace lorsque l'angle de contact était égal à 102 ± 2 ° alors que celui sur le verre non greffé était de 30 ± 3 ° (n = 7 en différents points des surfaces).

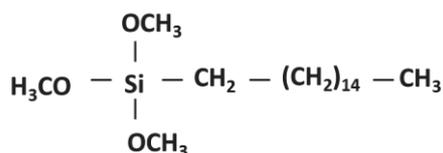


Figure 50 : Représentation d'une molécule d'hexadecyltriméthoxysilane

Résultats et Interprétations

Chapitre 1 Vieillessement des moules de cuisson industriels

Les revêtements anti-adhésifs sont utilisés pour faciliter le démoulage des pains en fin de cuisson. Au cours des cycles de production de pain, les revêtements vont s'altérer progressivement entraînant à terme une diminution de leurs performances. Ce chapitre a pour objectif d'identifier les propriétés de surface physiques ou chimiques les plus altérées, ainsi que l'influence des propriétés initiales des revêtements sur leur vieillissement.

Les revêtements anti-adhésifs étudiés dans le cadre du projet Satin ont été formulés sur une base de perfluoroalkoxy (PFA). Trois types de revêtements ont été caractérisés et comparés avant et après vieillissement. Ces trois types se distinguent les uns des autres par une rugosité prononcée du type SIL 810 Rugueux par rapport au SIL 810 Référence et par la nature du revêtement ainsi que l'ajout de particules métalliques pour le type SIL 890.

La caractérisation des surfaces a été effectuée sur des surfaces découpées dans les moules de chaque type et de différents niveaux de vieillissement (0 cycle, 600 cycles et 800 cycles). Un cycle de vieillissement correspond à un cycle de fabrication en usine comprenant notamment 1h15 environ de fermentation à 38 °C et 80% d'humidité, puis 26 min de cuisson entre 188 °C et 230 °C. Entre chaque cycle, les résidus potentiels de pains sont éliminés à l'aide d'un flux d'air. Les surfaces sont caractérisées en termes de propriétés physiques (observations au microscope et mesure de rugosité) et de propriétés chimiques (étude de mouillabilité). D'autre part, l'évolution des propriétés chimiques des revêtements est suivie par l'intermédiaire de mesures de fluorescence.

I Evolution globale des moules

D'un point de vue visuel, les revêtements ne semblent pas altérés par le vieillissement en usine jusqu'à 600 cycles de vieillissement. En revanche, après 800 cycles de vieillissement des zones très nettes d'altération des revêtements sont identifiables. La Figure 51 montre un moule représentatif de chaque type. Les trois types de moules présentent des zones d'altération sur la partie haute. Cette altération

préférentielle pourrait s'expliquer par le fait que cette zone n'est pas en contact avec le produit lors de la fabrication du pain. L'extérieur tout comme l'intérieur du moule subissent des conditions d'humidité importante lors de l'étape de fermentation (86% d'humidité pendant 1h15 environ à 38 °C) et une température atteignant 230 °C lors de la cuisson. Il est à noter que la structure des moules en acier aluminé est très attaquée par l'oxydation.

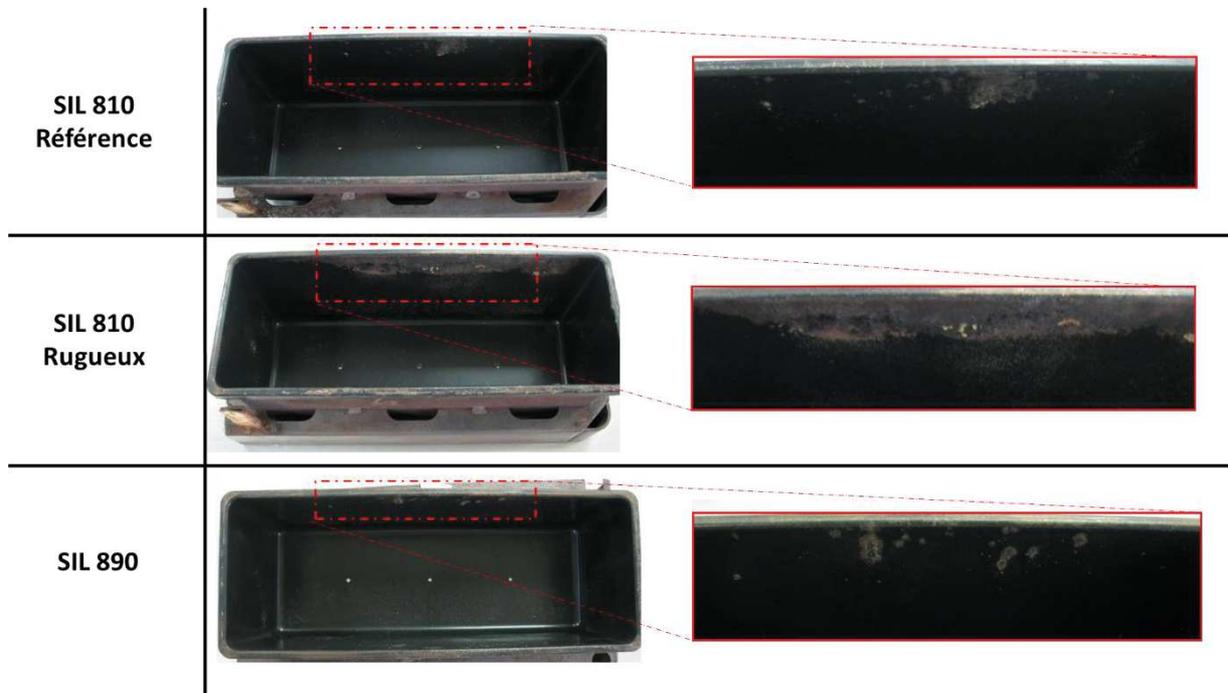


Figure 51 : Moules ayant subi 800 cycles de vieillissement

Sur les zones en question, le revêtement semble s'être détaché du moule laissant ainsi affleurer l'acier aluminé des moules. Ce détachement pourrait s'expliquer en partie par les conditions décrites précédemment, couplées à une différence de coefficients de dilatation thermique entre l'acier aluminé et le revêtement pouvant ainsi fragiliser ce dernier.

De plus, le vieillissement des moules pourrait avoir des effets plus ou moins marqués en fonction de la localisation dans le moule. En effet, alors que certaines zones (arêtes et coins) pourraient subir des températures plus importantes, d'autres zones pourraient davantage être altérées par les frottements du pain provoqués lors du démoulage (bords). Par ailleurs, le fait que les surfaces initiales ne soient pas identiques tant en topographie qu'en nature chimique pourrait influencer leur évolution respective

II Evolution des surfaces des revêtements des moules

Dans le but d'étudier de façon quantitative les propriétés de surfaces, il a été nécessaire de découper les moules afin d'obtenir des surfaces planes s'adaptant aux outils de caractérisation spécifiques. La caractérisation des surfaces est faite de façon distincte sur les bords et sur le fond des moules. En effet, nous avons fait l'hypothèse que les contraintes exercées sur les parois des moules ne sont pas les mêmes sur le fond et sur les bords tout au long du procédé c'est-à-dire de la fermentation au démoulage

pouvant conduire à des modifications chimiques ou physiques différentes. Dans un premier temps, nous nous attendions à identifier des rayures verticales au niveau des bords, provoquées par les frottements du pain lors du démoulage. Toutefois, des observations en usine nous ont permis de voir que dans la plupart des cas, les pains bougeaient dans les moules avant même le démoulage. Les mouvements des pains dans les moules, qui sont liés aux transports sur les convoyeurs des lignes de production, pourraient créer des rayures aléatoires tant sur les bords que sur le fond des moules.

Les surfaces ont été prélevées au niveau de la périphérie des grands côtés des moules, zone en contact avec la pâte dès la fin de la fermentation et au niveau de la périphérie du fond (Figure 52).

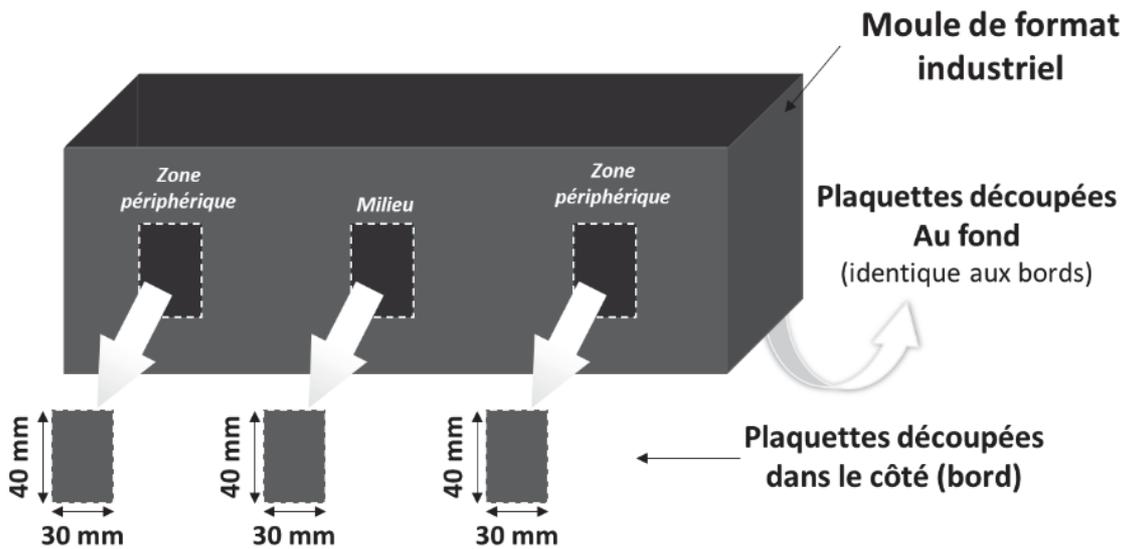


Figure 52 : Schéma de découpe des plaquettes dans un moule

II. 1. Evolution des propriétés physiques

D'un point de vue microscopique, les trois types de revêtements, à l'état neuf, présentent des aspects différents (Figure 53 et Figure 54). A l'état initial, les revêtements SIL 810 Référence et SIL 890 semblent beaucoup plus homogènes que la surface SIL 810 Rugueux. Deux valeurs de rugosités ont été relevées : R_a , qui correspond à la moyenne arithmétique et R_z qui correspond à la plus grande amplitude de rugosité. Ces valeurs sont plus importantes pour les SIL 810 que pour le SIL 890, et sont d'autant plus grandes que la rugosité du support est grande lorsque l'on compare les moules SIL 810 et SIL 810 rugueux. Cependant les différences sont moins grandes qu'entre les deux types de revêtements SIL 810 et SIL 890. A noter que l'épaisseur des revêtements appliqués sur les moules est de l'ordre de 36 à 40 μm .

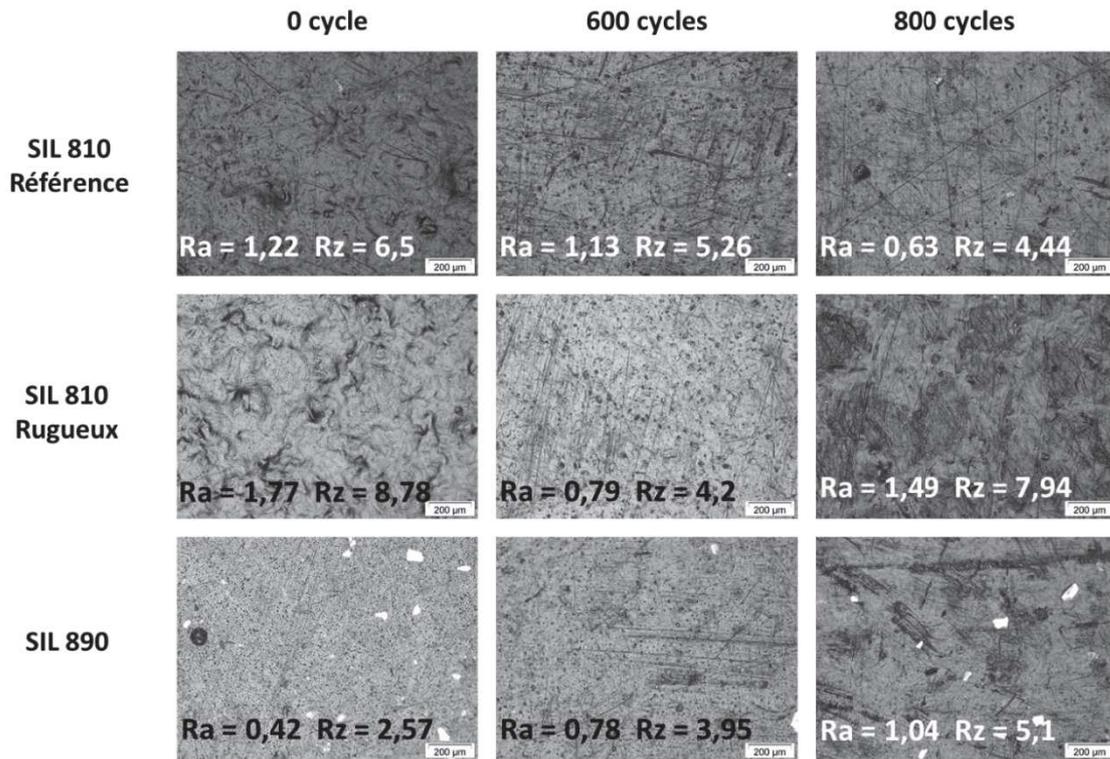


Figure 53 : Images de microscopie optique de plaquettes issues des zones périphériques des bords des moules pour les trois types (SIL 810 Référence, SIL 810 Rugueux et SIL 890) et trois niveaux de vieillissement (0, 600 et 800 cycles). Les valeurs de rugosité Ra et Rz sont données en μm .

La rugosité est affectée par le vieillissement des moules. La rugosité des bords de la surface SIL 810 Référence diminue de 50% environ entre une surface neuve et une surface vieillie 800 cycles (Figure 53). Cette diminution pourrait traduire un phénomène d'abrasion qui se ferait au cours du démoulage par frottement des pains. Cette diminution se produit également pour le type de surface SIL 810 Rugueux, mais elle semble plus faible entre les surfaces 0 cycle et 800 cycles pour cette surface que pour la surface SIL 810 Référence. Par ailleurs, quelle que soit le niveau de rugosité initiale, le revêtement SIL 810 voit également la valeur de Rz diminuer. L'amplitude maximale de la rugosité diminue pour ce revêtement, indiquant que même les rayures ou les anfractuosités les plus profondes sont réduites. Au contraire, sur le revêtement SIL 890, le vieillissement a induit une augmentation de la rugosité de plus de 50%. Cette évolution semble par ailleurs plus progressive que pour le revêtement SIL 810 Référence. En effet, pour le revêtement Référence la variation de la rugosité était moins importante entre 0 et 600 cycles qu'entre 600 et 800 cycles.

Les surfaces prélevées au fond des moules ont été étudiées selon les mêmes critères que les bords (Figure 54). Globalement, la rugosité moyenne évolue peu pour les deux types de moules SIL 810 et une plus grande évolution est observée pour le revêtement SIL 890. La rugosité moyenne est quasiment multipliée par 3 et la rugosité maximale (Rz) augmente également. Ce dernier point est confirmé par l'apparition de profondes rayures mises en évidence sur les images de microscopie (Figure 54). Ces

modifications peuvent être importantes à contrôler car une augmentation de la rugosité pourrait entraîner un encrassement plus rapide des surfaces.

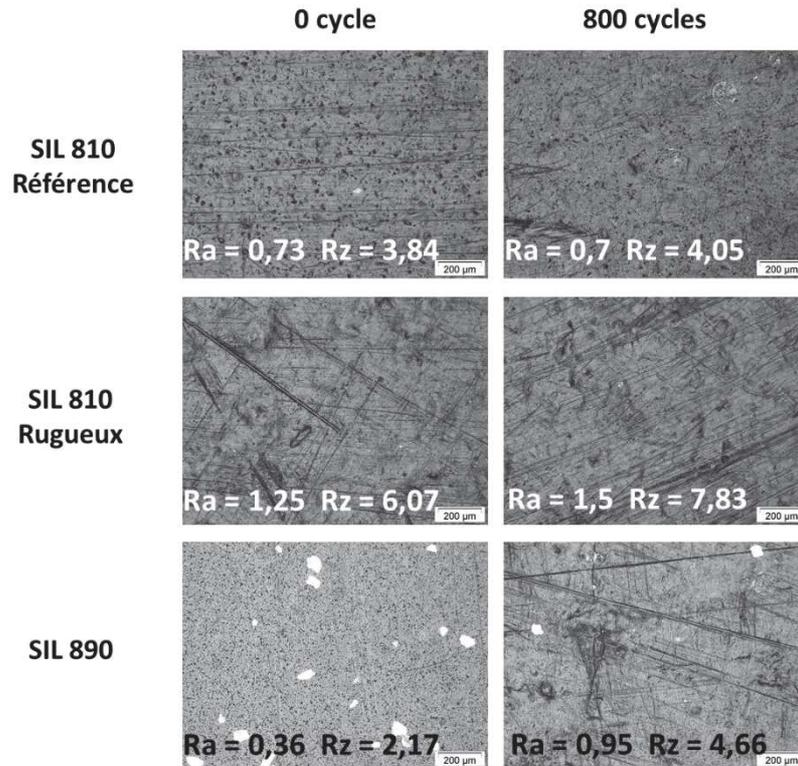


Figure 54 : Image de microscopie optique de plaquettes issues des zones périphériques du fond des moules pour les trois revêtements (SIL 810 Référence, SIL 810 Rugueux et SIL 890) et différents niveaux de vieillissement (0 et 800 cycles). Les valeurs de rugosité sont données en μm .

En résumé, les vieillissements entraînent une certaine usure mécanique et la formation de rayures peut en partie expliquer l'évolution de la rugosité, surtout au niveau des bords. Toutefois, les différents revêtements ne sont pas sensibles de la même façon au vieillissement et l'évolution des surfaces physiques ne semble pas être similaire. Il n'est pas possible d'observer une orientation privilégiée des modifications de rugosité. L'évolution des propriétés physiques de surface des bords (et du fond pour le revêtement SIL 890) pourrait s'expliquer entre autres par une importante sollicitation du fait des frottements liés au démoulage mais surtout au fait que le pain bouge dans le moule avant démoulage. De plus, ces modifications peuvent être accompagnées de l'élimination progressive de particules de revêtement conduisant à terme à son départ complet.

II. 2. Evolution des propriétés chimiques et physicochimiques des surfaces

II. 2. 1. Analyses de mouillabilité

L'intérêt des mesures de mouillabilité est double. Il s'agit d'une part de mettre en évidence l'évolution des propriétés chimiques du revêtement du fait du vieillissement, et d'autre part de connaître les

propriétés de surface qui vont jouer un rôle dans les phénomènes d'adhésion entre le pain et ces revêtements. Les angles de contact entre les surfaces et des liquides a permis de déterminer les énergies de surfaces de ces plaquettes découpées dans les moules. Pour cela deux liquides sont utilisés : 1 liquide polaire, l'eau et 1 liquide apolaire, le bromonaphtalène. Les énergies de surfaces sont alors déterminées graphiquement à l'aide du modèle d'Owens Wendt.

De manière générale, les résultats d'angles de contact avec l'eau indiquent que les surfaces sont hydrophobes (Tableau 14). Les valeurs d'angles sont proches de 110 ° pour le revêtement SIL 810 et proches de 119 ° pour le revêtement SIL 890. Ces valeurs sont cohérentes avec la littérature (Graham et al., 2000; Lee, Park, & Lee, 2008). Il n'est toutefois pas possible de conclure plus précisément sur les différences entre les deux revêtements que nous étudions car nous n'avons aucune information quant à leur composition exacte. Cependant, il n'est pas exclu que la présence de particules métalliques dans le revêtement SIL 890 influencent, même faiblement les valeurs d'énergie de surfaces. En effet, la taille de ces particules peut atteindre 100 µm pour les plus grosses ce qui est non négligeable au regard d'une goutte dont la zone de contact avec la surface est proche de 1 mm. Ceci requiert toutefois que les particules soient à la surface du revêtement. Dans l'analyse des énergies de surfaces, le niveau de rugosité est également à considérer. Cependant, en considérant que la goutte de liquide s'étale sur 1 mm environ, le niveau de rugosité est en comparaison très faible, de l'ordre de 1,5 µm maximum. Une augmentation d'un facteur 10 de la rugosité arithmétique Ra à l'échelle du micron pourrait conduire à une évolution de 3 degrés (Meiron et al., 2004). Ces résultats conforteraient l'idée que l'évolution des angles de contact entre les surfaces serait le fait d'une nature chimique différente et non d'une différence de rugosité puisque cette dernière reste du même ordre de grandeur à l'échelle micrométrique.

Tableau 14 : Valeurs d'angles de contact de l'eau (en °) sur les trois types de surfaces avant vieillissement (n=20 et deux plaquettes analysées). Les valeurs à ± 1 ° près.

		Fond	Bord
SIL 810	(°)	110	109
SIL 810 Rugueux	(°)	109	112
SIL 890	(°)	119	117

Le Tableau 15 présente les valeurs d'énergie de surface et leur évolution avec le vieillissement. Les valeurs sont toutes très proches, quels que soient le type de revêtement, la zone du moule analysée ou encore le niveau de vieillissement. Les valeurs varient autour de 16 - 20 mJ.m⁻². Ces valeurs se trouvent dans la gamme d'énergies déterminée dans les travaux de Graham et al. (2000) pour des revêtements PFA dont les rugosités sont de l'ordre du nm. Le vieillissement des moules ne modifie pas les propriétés de surface des revêtements même si une tendance à l'augmentation pour le SIL 890 peut être observée.

Tableau 15 : Energie de surface (mJ.m^{-2}) des surfaces prélevées au niveau de zones périphériques des bords et du fond des moules pour les trois revêtements et les trois niveaux de vieillissement ($n=20$ gouttes et 2 plaquettes sont analysées). Les valeurs sont données à $\pm 2 \text{ mJ.m}^{-2}$

		0 cycle	600 cycles	800 cycles
SIL 810	Bord	17	16	16
	Fond	18	17	20
SIL 810 Rugueux	Bord	16	17	17
	Fond	18	X	18
SIL 890	Bord	14	18	18
	Fond	15	X	16

Une analyse des surfaces par spectroscopie ATR-IR a été effectuée en parallèle. Les résultats ne sont pas présentés mais les différences observées entre les surfaces neuves et vieilles ont été attribuées à du transfert de matière du produit sur le revêtement. L'intégrité chimique du revêtement ne semble pas remise en cause. Ce résultat n'est pas étonnant car les revêtements perfluorés sont connus et utilisés pour leur stabilité chimique et thermique élevée (Ebnesajjad, 2011).

II. 2. 2. Effet du vieillissement sur les signaux de fluorescence

La fluorescence est une méthode plus globale, tenant compte des propriétés chimiques mais également des propriétés physiques, dans le sens où ces mesures sont influencées par la diffusion de la lumière. L'analyse de fluorescence des moules au cours du temps pourrait permettre de suivre l'évolution des propriétés globales des revêtements liée au vieillissement. Les moules des trois revêtements ont été analysés par fluorescence à l'aide du capteur en distinguant les bords et du fond. Les scores obtenus pour les 3 types de surfaces et 3 niveaux de vieillissement ont été soumis à une analyse multivariée (ACP). Les résultats de cette analyse (cercle des variables et carte produits) sont présentés en annexe (Annexes A, B et C).

Globalement, aucun effet vieillissement n'a été mis en évidence par la fluorescence pour le revêtement SIL 810 Référence. En revanche, un effet semblait se dessiner sur les mesures effectuées directement sur les moules SIL 810 Rugueux et SIL 890. Ces résultats demandent cependant à être confirmés. En effet les mesures de fluorescence n'ont pas été réalisées sur le même moule en cours de vieillissement mais sur des moules issus de la même fabrication et prélevés à des temps différents de cycles de cuisson industriels. Il aurait été intéressant d'avoir la fluorescence de chacun des moules avant leur mise en vieillissement sur les lignes de production industrielles.

III Bilan des résultats sur le vieillissement des surfaces

Les revêtements utilisés dans le cadre de cette étude sont fabriqués à base de PFA et sont hydrophobes. Le vieillissement des moules ne semble pas modifier cette caractéristique quel que soit le revêtement (SIL 810 ou SIL 890). Il a par ailleurs été montré que les revêtements se détérioraient plus rapidement sur les zones supérieures des moules, les zones qui ne sont pas en contact avec le produit et sont donc davantage exposées à des conditions de température et d'humidité élevées.

Le vieillissement des moules entraîne des modifications des propriétés physiques de la surface. Ainsi, la rugosité des revêtements SIL 810 (Référence et Rugueux) tend à diminuer, suggérant un mécanisme d'abrasion. Au contraire, le revêtement SIL 890, initialement moins rugueux que les autres références, présente une rugosité plus importante pour les moules vieillies.

L'évolution de la rugosité pourrait avoir des conséquences sur les interactions entre le pain et le moule. En effet, des modifications de la rugosité peuvent agir selon deux modes. Dans un cas, si le produit est trop visqueux pour pénétrer dans les anfractuosités de la surface solide rugueuse, la surface de contact entre le produit et le moule diminue, ce qui entraîne également une diminution des interactions interfaciales. L'aspect de la croûte pourrait être modifié par ce mécanisme du fait la formation de gouttelettes d'eau au cours de la cuisson au sein de ces anfractuosités, modifiant ainsi la réactivité à l'interface entre le pain et le moule. Dans un second cas, si la rugosité est suffisamment élevée pour augmenter la surface de contact avec le produit, ceci peut conduire à des interactions plus importantes entre le pain, pouvant hypothétiquement conduire à des problèmes de démoulages. Dans ces deux cas, les transferts thermiques et de matière pourrait être modifiés par ces changements de rugosités de surfaces.

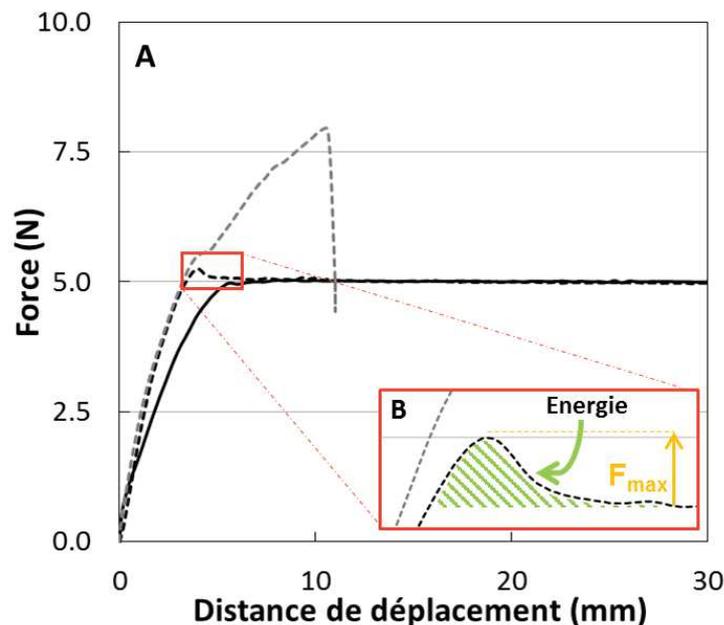
Bilan chapitre 1 : Effet du vieillissement sur les propriétés de surface

- Seules les propriétés physiques des revêtements sont affectées par le vieillissement**
 - **Le revêtement SIL 890 est le plus affecté**
 - **Peu d'effet sur le revêtement SIL 810**
- Bonne stabilité chimique des revêtements**

Chapitre 2 Effet du vieillissement des moules industriels sur les forces de démoulage

I Mise au point d'une méthode de quantification des forces nécessaires au démoulage

Une des problématiques industrielles concernait l'augmentation de la fréquence des pains non démoulés avec le vieillissement des revêtements. Par ailleurs, il est possible qu'un état de vieillissement intermédiaire pour lequel le démoulage est encore possible mais plus difficile existe.



Afin d'étudier ce phénomène, il a été nécessaire de mettre au point une méthodologie à l'échelle laboratoire permettant de quantifier la résistance au démoulage des pains. Cette méthode a été mise

au point sur des pains cuits dans des moules de petits formats. Le dispositif est présenté dans la partie Chapitre 1IV. 4. 1. Les pains sont démoulés en fin de cuisson grâce à un dispositif développé spécifiquement. Les mesures de forces de démoulage sont ensuite effectuées à l'aide d'un texturomètre et une courbe représentant la force en fonction du déplacement du dispositif est alors obtenue (Figure 55).

Afin de déterminer quelle est la contribution des forces capillaires et d'aspiration ainsi que la contribution viscoélastique sur la force globale de démoulage, deux paramètres sont étudiés : la vitesse de démoulage et le temps entre la sortie du four et le démoulage. Ce dernier point est testé dans l'optique de mettre en évidence l'effet direct du ressuage, à l'origine de forces capillaires du fait de la création d'un film liquide, sur la force de démoulage. L'énergie et la force de démoulage sont relevées et discutées par rapport à ces deux paramètres. Les mesures sont réalisées à partir de pains de petit format cuits 5 minutes afin d'avoir une force de démoulage suffisamment discriminante. Les tests sont réalisés à 3 vitesses différentes entre 2,5 et 20 mm.s⁻¹ et des temps de démoulage compris entre 7 et 23 min. Les résultats sont présentés sous la forme d'une analyse multivariée, analyse en composante principale (Figure 56). Le plan des 2 premières composantes permet d'expliquer 94 % de l'information. La première composante porte l'information sur les vitesses de démoulages et les variables d'adhésion. La force maximale est anti-corrélée à la vitesse alors que l'énergie est corrélée à la vitesse (Tableau 16). Le temps de démoulage est également une variable significativement corrélée à la force de démoulage.

Tableau 16 : Matrice des corrélations. Les valeurs de corrélation en gras sont significatives (seuil de 5%).

	Vitesse de démoulage	Temps après sortie de four	F_{max}	Energie de démoulage
Vitesse de démoulage	1	0.485	-0.793	0.812
Temps sortie de four	0.485	1	-0.678	0.452
F_{max}	-0.793	-0.678	1	-0.946
Energie de démoulage	0.812	0.452	-0.946	1

Selon cette analyse les produits sont bien discriminés selon les vitesses de démoulage. La force de démoulage diminue lorsque la vitesse augmente mais l'énergie augmente. Cependant l'effet est plus discriminant entre 2,5 et 10 mm.s⁻¹ qu'entre 10 et 20 mm.s⁻¹. Il apparaît également que pour une vitesse de démoulage donnée (10 mm.s⁻¹), le temps entre la sortie du four et le démoulage a une importance particulière. La force de démoulage augmente avec le temps d'attente avant démoulage. Ce facteur peut probablement conduire à un phénomène de ressuage au cours du refroidissement et la possibilité alors d'avoir une contribution des forces capillaires dans la mesure de force.

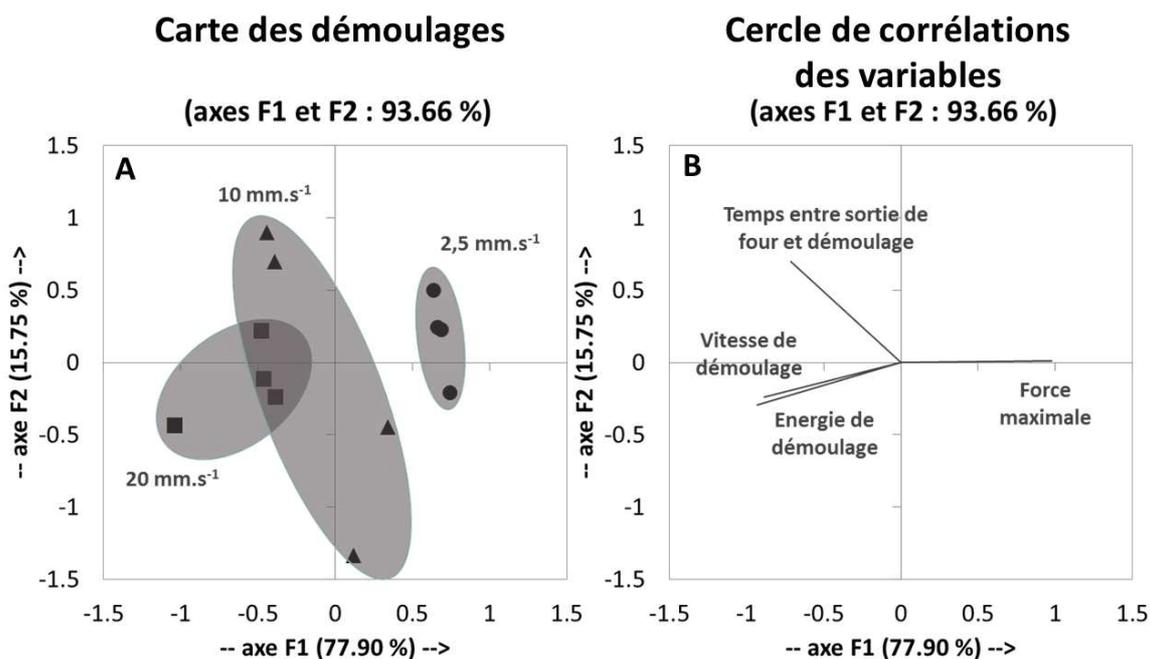


Figure 56 : Représentation descriptive de l'effet de la vitesse de démoulage (2,5 ; 10 et 20 mm.s⁻¹) et du temps entre la sortie du four et le démoulage sur la résistance au démoulage (énergie et force de démoulage) pour des pains de petit format et sous-cuits (5 min à 200°C).

Dans la pratique, nous avons décidé de procéder au démoulage à température fixe ce qui permet un meilleur contrôle des paramètres de refroidissement des pains et donc de ressuage. La vitesse de 10 mm.s⁻¹ a été retenue pour les essais ultérieurs.

II Effet du vieillissement des surfaces des moules industriels sur le démoulage

Les effets de vieillissements des surfaces testés dans le cadre du projet ont été réalisés en premier lieu à partir d'une recette de pain de mie de référence. Par ailleurs, l'identification en industrie d'une tendance à des comportements au démoulage différents selon des recettes a été observée nous a conduit à étudier à l'échelle laboratoire l'évolution du démoulage de 3 autres recettes.

II. 1. Effet des propriétés des revêtements

La diminution d'efficacité des propriétés anti-adhésives des revêtements a été évaluée en considérant la résistance au démoulage des pains en fonction du niveau de vieillissement des moules (0 cycle / 600 cycles / 800 cycles de cuisson en usine). L'effet du type de revêtement a été testé (SIL 810 Référence, SIL 810 rugueux et SIL 890) sur la formule Réf de pain de mie à base d'huile de colza.

Les forces de démoulages peuvent être influencées par l'encombrement du moule par le pain du fait de la génération de forces de frottement supplémentaires liée à une surface de contact moule/ pain plus importante. Il a donc été vérifié que les volumes des pains étaient identiques selon le vieillissement des revêtements. Les volumes en moyenne tous de 2240 cm³ ± 2,5%. Ainsi, le volume ne peut pas être impliqué en cas de problème de démoulage.

Différents comportements au démoulage sont identifiés. D'une part, les pains peuvent être démoulés et dans ce cas, deux scénarii peuvent être observés : soit une résistance au démoulage est mesurée, soit le pain est démoulé sans résistance. D'autre part, le démoulage n'a pas pu être effectué à l'aide du dispositif prévu à cet effet. La Figure 57 regroupe les histogrammes qui représentent, en fonction de la nature des revêtements et du niveau de vieillissement des moules, la fréquence des différents comportements au démoulage : en vert est représentée la fréquence des pains démoulés sans résistance, en orange la fréquence des pains démoulés avec résistance et en rouge la fréquence des pains non démoulés. Dans le cas de résistance des pains au démoulage, les valeurs d'énergie de démoulage ont été mesurées et reportées Figure 57.

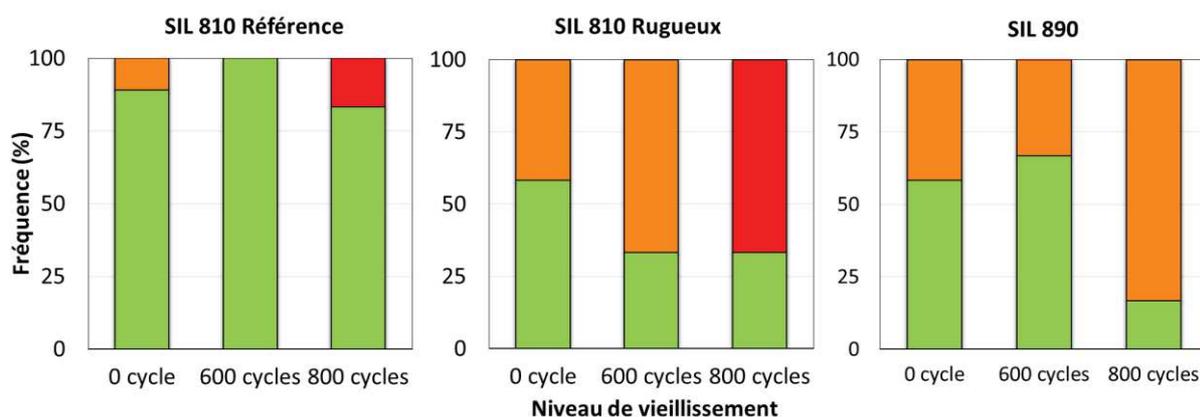


Figure 57 : Fréquence des pains démoulés sans résistance (vert), fréquence des pains démoulés avec une résistance (Orange) et fréquence des pains impossibles à démouler (rouge) pour chacun des trois revêtements (SIL810 Référence, SIL810 Rugueux et SIL890) ayant subi des niveaux de vieillissement différents (0, 600 et 800 cycles).

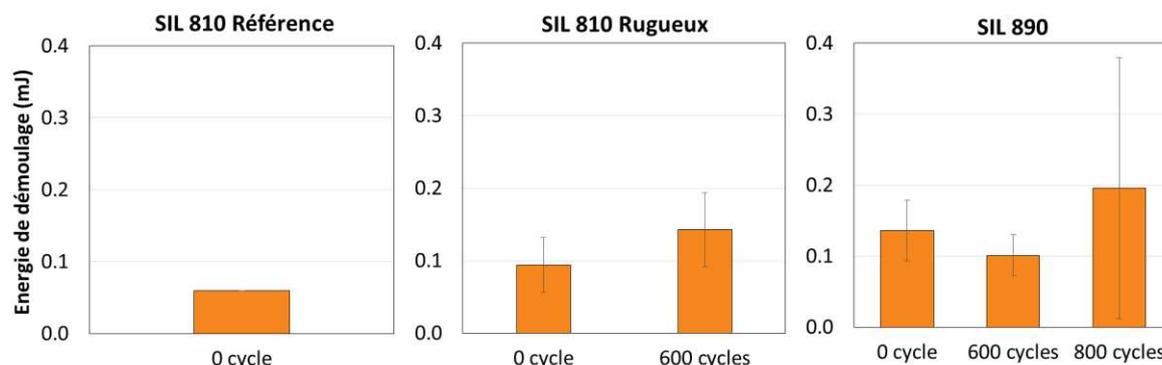


Figure 58: Energie de démoulage pour les 3 types de moules (SIL 810 référence, SIL 810 rugueux et SIL 890). Les valeurs sont données uniquement pour les pains démoulés avec une résistance.

Pour le revêtement SIL 810 référence, seul le démoulage d'un pain sur 9 a présenté une résistance à partir d'un moule neuf (0 cycle). Pour les moules ayant subi 800 cycles de vieillissement un pain sur 6 n'a pas pu être démoulé.

Au contraire, pour les revêtements SIL 810 rugueux, la fréquence de démoulage sans résistance était de 58% en moule neuf et diminuait à 33% pour les moules ayant subi 600 cycles. Etant donné les résultats obtenus en moule neuf, il est difficile de conclure à un effet du vieillissement pour 600 cycles

de vieillissement. A partir de 800 cycles de vieillissement, une majorité de pains, 66%, n'a pas pu être démoulée. Une réponse « tout ou rien » semble se dessiner pour ce deuxième type de moule. Après examen du moule, une usure apparente au niveau des zones supérieures des bords a été mise en évidence. Aussi, il semble que, dès que le pain a atteint cette zone où le revêtement paraît inexistant, une adhésion importante se produit. Le retrait manuel du pain permet de mettre en évidence la présence de résidus de pain au niveau de cette zone où l'acier affleure. Le dépôt de revêtement sur une surface sablée a permis d'obtenir une rugosité de la surface supérieure que pour le SIL 810 référence ($R_{a(\text{Référence})} = 1,22 \mu\text{m}$ et $R_{a(\text{Rugueux})} = 1,77 \mu\text{m}$). D'une part, augmenter la rugosité ne paraît pas être une solution intéressante face au revêtement Référence actuellement utilisé en usine.

Pour le revêtement SIL 890, tous les démoulages ont été possibles. Cependant, les résultats obtenus à l'état neuf sont surprenant. En effet, nous constatons que malgré un faible niveau de rugosité pour ce revêtement, les pains démoulés avec une résistance sont plus nombreux que pour les moules SIL 810 Référence dont le niveau de rugosité est pourtant plus important. Ces observations pourraient s'expliquer par une plus grande surface de contact entre le pain et le moule lorsque la rugosité est faible, comme c'est le cas pour les moules SIL 890.

Aucun effet du vieillissement n'a été montré dans ces conditions. Toutefois, avec les moules SIL 890, le nombre de pains démoulés sans résistance a considérablement diminué après 800 cycles de vieillissement (17%) au détriment de démoulages ayant montré une résistance. Un effet du vieillissement des moules semble visible pour ce revêtement après 800 cycles de cuisson en usine. La comparaison du comportement des revêtements face au vieillissement paraît montrer qu'au contraire du revêtement SIL 810 rugueux, le SIL 890 présente un vieillissement progressif de sa surface conduisant à une diminution des propriétés anti-adhésives mais pas à une perte complète de ces propriétés. Ces résultats sont en accord avec l'évolution des propriétés de surfaces du revêtement SIL 890 en termes de rugosité et de mouillabilité.

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation de l'effet du vieillissement sur la résistance au démoulage, les valeurs d'énergie mesurées pour les démoulages présentant une résistance ont été comparées (Figure 58).

Globalement, lorsqu'une résistance au démoulage a été mise en évidence, l'énergie correspondante varie peu sous l'effet du vieillissement, quel que soit le type de moule. Associée à fréquence de résistance au démoulage plus importante pour le moule SIL890 par rapport au moule SIL 810, les énergies mesurées semblent aussi plus importantes quoique très variable à 800 cycles. Toutefois, dans tous les cas le démoulage a été possible et les forces de résistance restent faibles. Il semble par ailleurs que tous les démoulages soient possibles sauf lorsque le pain atteint la zone des moules non revêtue.

II. 2. Influence de la formule

Un effet formule sur l'augmentation du nombre de problèmes de démoulage a été suspecté en usine. Deux formules ont été incriminées en particulier : une formule à base de farine complète et une formule

utilisant une matière grasse concrète. C'est sur ces critères qu'a été basé le choix des trois formules (Marga, Fibr1 et Indus) étudiées en plus de la formule Réf. Ainsi, la formule Marga est préparée sur la même base que la formule Réf, mais l'huile de colza est remplacée par de la margarine. La margarine est un mélange d'huile de colza, d'huile de palme et contient également des émulsifiants. Les deux autres formules sont préparées à base de farine complète, et se distinguent l'une de l'autre par la nature et la quantité d'émulsifiants et d'enzymes ajoutés. L'ajout de fibres change notamment la capacité d'absorption d'eau de la pâte et la disponibilité de l'eau pour les protéines notamment. Ainsi, la structure du produit est modifiée, ce qui pourrait conduire à modifier les propriétés adhésives des pains. L'effet couplé du vieillissement de moules et de la formule est étudié sur dans des moules de type SIL 810 Référence, de deux niveaux de vieillissement, 0 et 600 cycles.

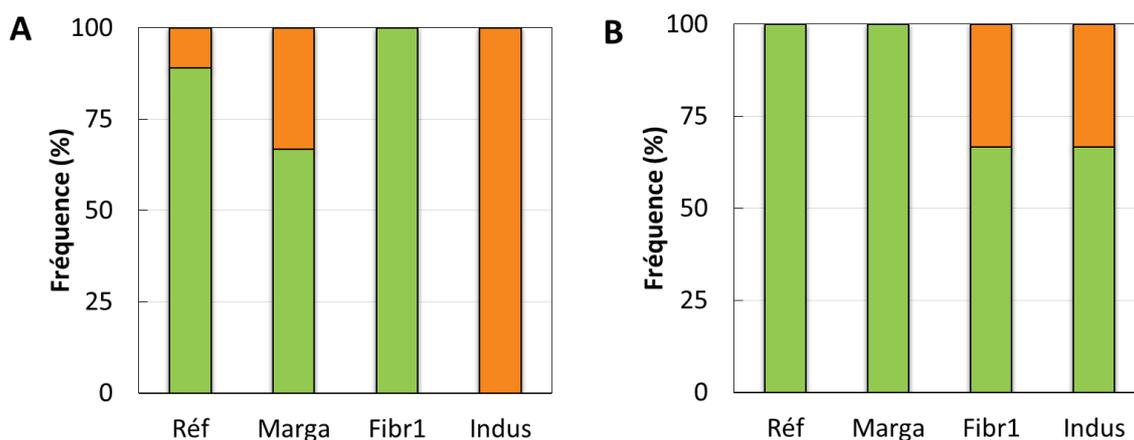


Figure 59 : Fréquence des pains démoulés sans résistance (vert) et fréquence des pains démoulés avec une résistance (Orange) pour 4 formules (Réf, Marga, Fibr1 et Indus) ayant subi 0 cycle (A) et 600 cycles (B) de vieillissement (n=3 sauf pour Réf-0 cycle où n=9).

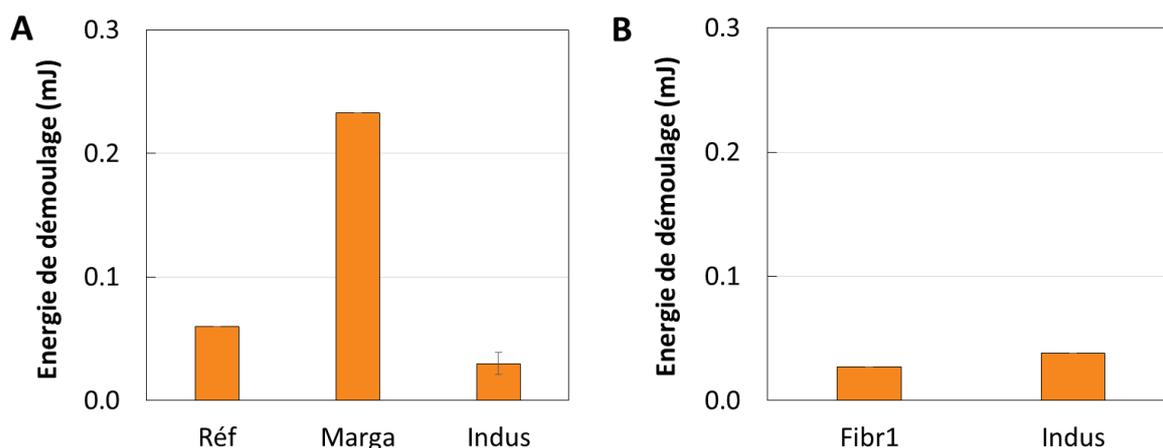


Figure 60 : Energie de démoulage des pains pour différentes formules et par niveau de vieillissement. 0 cycle (A) et 600 cycles (B). Les valeurs sont données uniquement pour les pains démoulés avec une résistance.

Quelle que soit la formule ou le niveau de vieillissement (0 ou 600 cycles), tous les pains ont pu être démoulés. La Figure 59 présente le nombre de pains ayant présenté une résistance lors du démoulage. Le premier point à noter est l'absence d'effet du vieillissement des moules sur la fréquence ou l'énergie de démoulage. Le niveau de vieillissement étudié est toutefois faible (600 cycles), ce qui peut en partie

expliquer l'absence d'effet de vieillissement (Figure 59 A). En moule neuf, les formules Réf et Marga ont présenté une résistance au démoulage dans un cas sur 9 et un cas sur 3, respectivement. De plus, lorsqu'il y a résistance au démoulage, l'énergie mesurée est plus importante avec la margarine ce qui pourrait suggérer des propriétés adhésives plus élevées pour les recettes à base de matière grasse concrète. L'effet observé est cependant loin d'être systématique. Par ailleurs cet effet n'est plus observé avec les moules obtenus après 600 cycles de cuisson qui pour rappel aucune différence de rugosité ni de tension de surface n'avait été obtenu.

Le remplacement d'une partie de la farine par des fibres (Fibr1 en comparaison de Ref) ne conduit pas à une résistance au démoulage (Figure 60). Mais ce point pourrait ne pas être attribué qu'à la présence de fibres, ou en partie seulement. En effet, ces formules intègrent également des émulsifiants et des enzymes. Il n'est donc pas possible, à la suite de ces résultats, de conclure sur un réel effet de la présence de fibres.

Aussi, si l'on compare maintenant la formule Fibr1 et Indus qui ne diffèrent quasiment que par la présence d'une plus grande quantité d'émulsifiants apportés avec la matière grasse et l'améliorant, on observe que la formule Indus a tendance à générer plus de résistance au démoulage et de façon surprenante, avec les moules neufs. Les moules SIL 810 Référence neufs présentent une plus grande rugosité que les moules vieillis, ce qui, dans ce cas, pourrait conduire à davantage d'interactions moules/produits. Même s'il a pu être montré que les émulsifiants, notamment le stearyllactylate de sodium, pouvaient modifier les propriétés des protéines du gluten (Gómez et al., 2013), il est difficile d'expliquer les résultats obtenus ici.

Pour résumer, les différences de fréquences de résistance au démoulage entre les formules Réf, Marga et Fibr1 sont très faibles, ce qui est normal au regard du faible niveau de vieillissement (600 cycles), qui n'avait par ailleurs pas permis de mettre en évidence de différence de rugosité ni d'énergie de surface.

S'il n'est pas aisé de mettre en relation les résistances au démoulage avec la formula, les résistances variables observées au démoulage pourraient être multifactorielles. Il a été vérifié que la formule n'influençait pas le volume du pain, ni l'encombrement du moule, ce qui aurait pu avoir des effets sur le démoulage en jouant sur les forces d'aspiration ou de frottement.

La teneur en eau et surtout son organisation (lié/libre) dans le produit est également un facteur qui dépend de la formule. L'ajout de fibres, entraîne notamment des différences de quantité d'eau (libre et/liée) dans les produits. Le statut de l'eau dans le produit peut conduire à des mobilités de l'eau différentes et notamment à des phénomènes de ressuyages qui pourraient concourir à modifier localement la teneur en eau de la croûte voire à créer des ponts liquides. Des faibles variations de cuisson pourraient également être à l'origine de ces différences. Toutefois, les différences entre formules en moule neuf étant très faibles, il paraît délicat de proposer des conclusions tranchées. Les résultats obtenus en moules vieillis 600 cycles (Figure 59 et Figure 60) confirment que les différences enregistrées entre les formules sont faibles jusqu'à ce stade de vieillissement, et que ces différences pouvaient davantage être dues à la variabilité engendrée lors de la fabrication ou de l'extraction des pains.

Ces tests ont été effectués avec des revêtements dont le niveau de vieillissement était plus faible que le vieillissement maximal toléré en usine, ce qui pourrait expliquer que l'état de non démoulage n'ait pas été atteint. Il n'a pas été possible de vérifier que l'effet formule exacerbe les difficultés de démoulage comme cela semble avoir été observé en usine sur d'autres moules. Il est également probable que des différences mises en évidence en usine ne puissent être reproduites en laboratoire du fait de différences de conditions opératoires. En effet, la température des moules au moment du démoulage n'était pas exactement identique en usine et en laboratoire. Nous avons en effet mis en évidence un effet du temps de démoulage après sortie du four qui pourrait être attribué au phénomène de ressuage à l'origine de forces capillaires entre le moules et un film d'eau. De plus, la vitesse de démoulage est très largement supérieure en usine qu'en laboratoire. Ce dernier point aurait pu modifier la contribution liée à la déformation du produit et aux forces d'aspiration et de frottement. Nous avons d'ailleurs montré dans le paragraphe 0. que l'énergie de démoulage était corrélée avec la vitesse.

Les résultats sont obtenus en fin de cuisson. Or, il nous a semblé intéressant de caractériser l'évolution de l'adhésion au cours de la cuisson. En effet, d'autres auteurs ont montré que les pâtes de farine avaient un comportement adhésif, or nous avons mis en évidence que les pains, au contact des revêtements anti-adhésif ne collaient plus. Il serait donc intéressant de déterminer le moment de transformation de la pâte en pain à partir duquel le produit n'adhère plus à la surface en contact. L'objectif serait d'identifier autant les effets de la formule du produit que des propriétés de surface des surfaces au contact.

Bilan chapitre 2 : Etude du vieillissement des moules sur le démoulage de pains industriels

- Aucun effet du vieillissement sur les forces de démoulage jusqu'à 800 cycles**

- Pas d'effet de la formule sur les forces de démoulage jusqu'à 600 cycles de vieillissements**

Chapitre 3 Evolution des forces de démoulage au cours de la cuisson

Le chapitre précédent a été consacré à identifier les effets du vieillissement des moules sur l'étape de démoulage en fin de cuisson. Nous avons ainsi montré que les forces de démoulage sont très faibles en fin de cuisson quel que soit le niveau de vieillissement du moule. Ceci peut s'expliquer par un détachement progressif du pain vis-à-vis du moule se produisant au cours de la cuisson. Dans ce contexte, le présent chapitre s'attache à étudier l'évolution des forces de démoulage en cours de la cuisson et notamment à évaluer le moment lié à la température où le pain n'exerce plus de résistance au démoulage, et qui traduirait un décollement du pain de la surface du moule. Cette information paraît importante dans le sens où les transferts thermiques du four au produit se faisant initialement par conduction au niveau du moule, pourraient évoluer vers des transferts convectifs du fait de la présence d'une lame d'air entre le pain et le moule. Par ailleurs, les échanges de matières, et notamment d'eau, pourraient s'en trouver modifier, influençant ainsi la réactivité. Le temps de cuisson à partir duquel le pain se détache du moule pourrait varier en fonction de la formule, modifiant ainsi les transferts thermiques.

Une étude a donc été menée pour suivre l'évolution des forces de démoulage en fonction du temps de cuisson mais également de la formule du pain de mie en choisissant de faire varier, par rapport à la formule de référence, la nature de la matière grasse ou la présence de fibres. Cette étude est réalisée en prenant comme moule de cuisson, des moules de petit format revêtus par le type SIL 810 Référence à disposition en plus grand nombre par rapport aux moules industriels.

Ce changement de géométrie pourrait toutefois influencer les transferts thermiques dans le sens où le ratio surface/volume du pain est plus important pour les pains de petit format que pour les pains de format industriel. Toutefois, ce paramètre n'influence pas le mode de transfert à travers le moule (de conducteur à convectif).

I Evolution de la force de démoulage au cours de la cuisson du produit de référence

L'évolution d'interactions entre moule et pain a été évaluée en mesurant la résistance au démoulage après différents temps de cuisson (3,5 ; 4,5 ; 5,5 et 6,5 min), et dans des moules non vieillis (petit format – revêtement SIL 810). Les températures correspondant à ces temps de cuisson sont présentées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Températures maximales atteintes sur le bord d'un moule après différents temps de cuisson dans un four à 200 °C.

Temps (min)	3,5	4,5	5,5	6,5	12
Température (°C)	136	146	153	157	173

La cuisson, à travers la montée en température, induit une augmentation du volume du produit et une diminution de la teneur en eau de la périphérie du pain, conduisant à la formation de la croûte et à la coloration du produit. La Figure 61 montre que le volume ne change toutefois pas de façon significative dans la gamme de température considérée. La température de 136 °C, déjà atteinte à 3,5 min au niveau du moule, a probablement assuré la dilatation des gaz au sein du produit et par ailleurs, le début de formation de croûte, qui pourrait limiter l'expansion du pain. Ce paramètre n'a donc pas été tenu responsable de l'évolution de la résistance au démoulage. En revanche, la température a un effet important sur la teneur en eau de la croûte et donc sur ses propriétés physico-chimiques. Cette teneur diminue graduellement entre 136 et 173°C pour atteindre une teneur en eau de 13%, ordre de grandeur de la teneur en eau de croûte de pain en fin de cuisson (sur 0,5 mm d'épaisseur). La teneur en eau a également un effet sur la coloration du produit, indiquant que les bords du pain sont le siège de réactions chimiques entre 136 °C et 173 °C. La valeur de L*, qui correspond à la luminance, est souvent utilisée pour décrire l'avancement de la coloration de la croûte de pain. La résistance au démoulage a donc été étudiée au regard de ces paramètres.

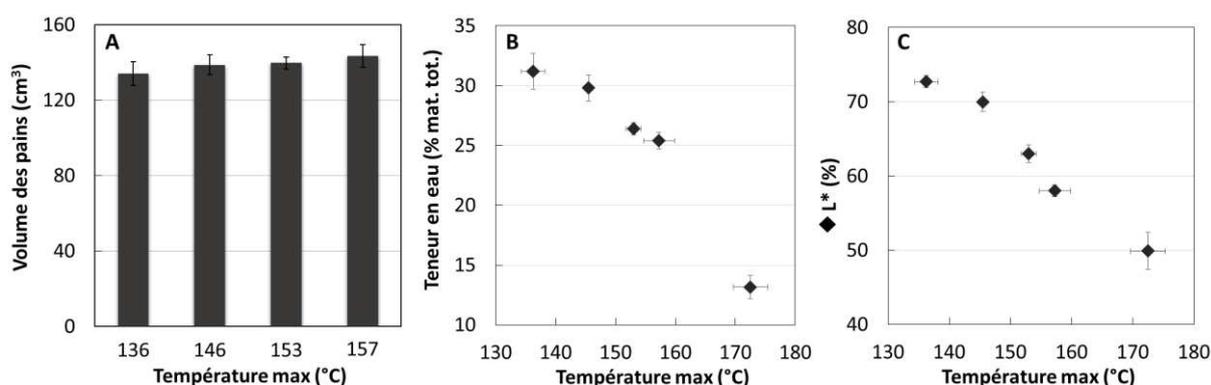


Figure 61 : Effet de la température sur le volume des pains (A), sur la teneur en eau de croûte prélevée sur les bords (B) et sur de la couleur (L*) de la croûte prélevée sur les bords (C).

A 136 °C, seuls 2 pains sur 6 ont pu être démoulés. De plus, sur ces deux pains, la variabilité des valeurs d'énergies était très importante ($E_1 = 1,36$ mJ et $E_2 = 5,71$ mJ). Le moule étant neuf, les propriétés de surface ont été considérées comme homogènes sur tout le moule et n'ont pas été mises en cause dans

cette étude. Il semble donc qu'une transition s'opère à des températures proches de 136 °C, où la majorité des pains n'a pas pu être démoulée. Les pains non démoulés par le dispositif d'extraction ont été démoulés manuellement et une zone a été identifiée comme sensible. En effet, la partie supérieure du pain au contact avec le moule adhérait à ce moule (Figure 62). En parallèle d'une adhésion sur la surface, une faible cohésion entre la croûte naissante et le reste du pain pourrait expliquer la distinction de cette zone. Comme la majorité des pains n'a pas pu être démoulée à cette température, les valeurs de résistance au démoulage n'ont pas été reliées avec les paramètres de cuisson.



Figure 62 : Image de pain non démoulé mettant en évidence une zone où la croûte est restée collée au moule

Par ailleurs, à partir de 4,5 min de cuisson, tous les pains ont pu être démoulés à l'aide du dispositif d'extraction tout en présentant une résistance au démoulage. L'énergie nécessaire au démoulage a été représentée en fonction de la température et de la teneur en eau de croûte prélevée sur les bords (Figure 63). Le suivi des propriétés des bords du produit se justifie par les observations décrites pour les pains cuits pendant 3,5 min. L'énergie de démoulage diminue avec l'augmentation de la température, sachant qu'à 173 °C, l'énergie est nulle et le démoulage se fait sans aucune résistance. L'énergie de démoulage est reliée à la teneur en eau de la croûte. Lorsque cette teneur a atteint moins de 15%, valeur de teneur en eau des croûtes de pains de mie cuits, le démoulage se fait sans aucune résistance.

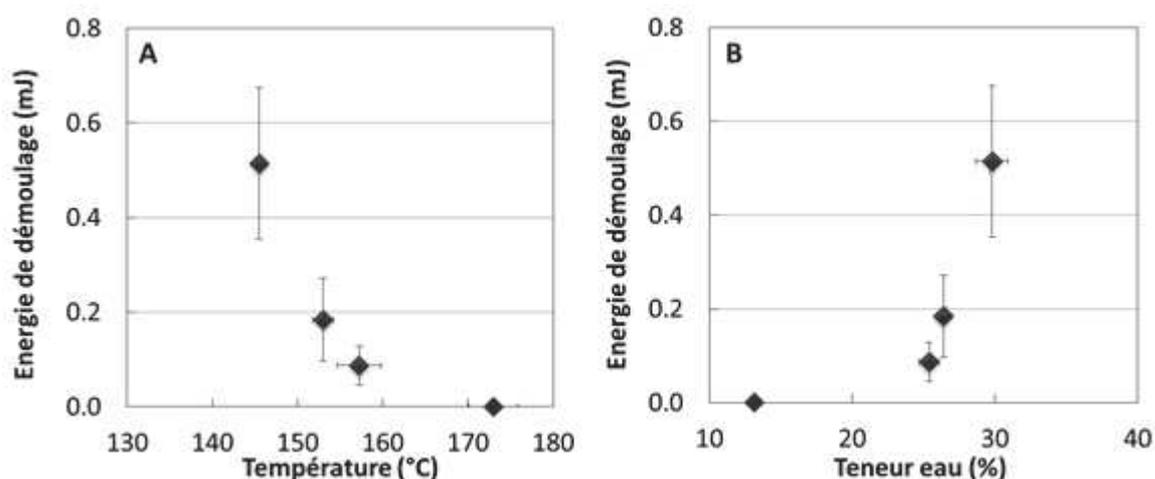


Figure 63 : Evolution de l'énergie de démoulage en fonction de la température (A) et de la teneur en eau de la croûte prélevée au niveau des bords (B).

La teneur en eau n'est pas le seul facteur qui varie sous l'effet de la cuisson. En effet, le développement de la couleur a montré que des transformations chimiques, néanmoins liées à la teneur en eau, se produisaient au niveau de croûte. La coloration de la croûte de pain a été attribuée, dans d'autres travaux, aux réactions de Maillard et de caramélisation (Ahrné et al., 2007; Purlis & Salvadori, 2007; Zanoni et al., 1995). Cette réactivité, toutefois relative, ne semble pas jouer de rôle dans la résistance au démoulage.

Jusqu'à présent, nous avons mis en évidence l'influence de la teneur en eau sur la résistance au démoulage pour une formule donnée, cuite au contact d'une surface en particulier.

II Effet de la formule sur l'évolution des forces de démoulage au cours de la cuisson

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des forces de démoulage au cours de la cuisson de pain de différentes formules. En effet, il a été montré dans de nombreux travaux que la formule agissait sur les propriétés physico-chimiques notamment. L'objectif est donc de déterminer si les interactions moule/produit diffèrent en fonction de la formule. L'effet de la nature de la matière grasse ainsi que l'effet de l'ajout de fibres ont été testés. Comme la matière grasse peut interagir avec les polymères de la farine comme l'amidon et les protéines du gluten, mais peut également jouer sur les propriétés interfaciales du produit (Feillet, 2000; Bram Pareyt et al., 2011), il est envisageable qu'un changement de matière grasse modifie les propriétés adhésives du pain. L'ajout de fibres peut également influencer les propriétés adhésives des pains au cours de la cuisson de par la présence des fibres elles-mêmes, mais également de par leurs propriétés de rétention d'eau. Il s'agit ici de tenter d'apporter une réponse quant à l'influence de l'eau libre (liée au ressuage du pain) et l'eau liée sur les forces de démoulage.

II. 1. Effet de la nature de la matière grasse

Pour la formule Marga, le nombre de pains non démoulés à 136 °C n'a été que de 1 sur 6, ce qui est plus faible que pour la formule Réf alors que les volumes de pains restent par ailleurs identiques. La formule Marga semble donc entraîner moins de résistance au démoulage par rapport à la formule Réf à cette température. Cet effet est confirmé pour l'ensemble des températures n'entraînant pas de réduction de teneur en eau en deçà de 26%, teneur à partir de laquelle l'énergie de démoulage est identique quelle que soit la formule (Figure 64). Ce résultat tend à montrer que la teneur en eau de la croûte n'est pas le seul facteur. Cette plus faible adhésion du pain au cours de la cuisson en présence de margarine est contraire à ce que l'on aurait pu attendre à partir des résultats sur les moules industriels revêtus de SIL 810 (Chapitre 2 : paragraphe Chapitre 2II. 2) où l'on avait observé une tendance à la résistance au démoulage plus élevée en présence de margarine en fin de cuisson. Ces différences peuvent être attribuées au changement de géométrie (de format industriel à petit format) qui induirait une modification des transferts.

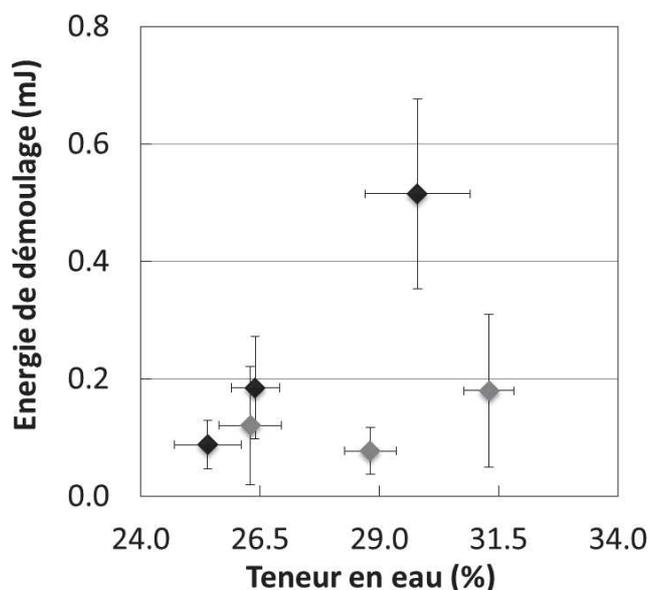


Figure 64 : Evolution de l'énergie de démoulage en fonction de la teneur en eau pour les formules Réf (losanges noirs) et Marga (losanges gris).

II. 2. Effet de la présence des fibres

Le remplacement d'une partie de la farine raffinée par un mélange contenant notamment du son et du remouillage, induit une plus faible résistance au démoulage que la formule Réf à 136 °C. En effet, seuls deux pains sur 6 n'ont pas pu être démoulés en présence de fibres contre 4 sur 6 pour la formule Réf.

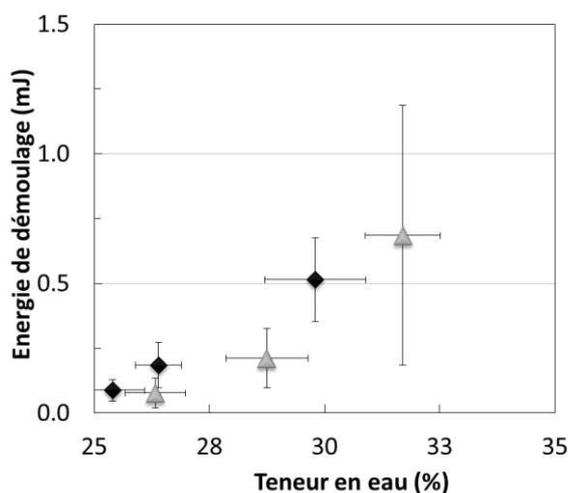


Figure 65 : Evolution de l'énergie de démoulage en fonction de la teneur en eau pour la formule Fibr1 (triangles gris) et pour la formule Réf (losanges noirs).

La Figure 65 montre les valeurs d'énergies de démoulage uniquement pour les températures pour lesquelles la totalité des pains a été démoulée. Au regard de la variabilité des résultats, l'ajout de fibres ne semble pas influencer les propriétés adhésives des pains, ce qui est étonnant dans la mesure où la quantité d'eau ajoutée à la formule est plus importante. Il apparaît toutefois que les produits préparés à partir d'une grande quantité de fibres (formule Fibr1) présentent des teneurs en eau supérieures à la

formule Réf (à base de farine raffinée) pour la même valeur d'énergie de démoulage. L'eau est ajoutée en plus grande quantité dans le but d'assurer une hydratation correcte des protéines du gluten, malgré la forte absorption d'eau des fibres. Ces résultats pourraient indiquer que l'énergie de démoulage dépend davantage de la teneur en eau libre que de la teneur en eau globale.

Ce chapitre a apporté des informations concernant l'évolution de la résistance au démoulage en moule neuf, et la relation entre la résistance au démoulage et les propriétés physico-chimiques telles que la teneur en eau de la croûte, bien que ce facteur ne soit certainement pas le seul responsable. La variabilité des résultats permet difficilement de mettre en évidence un effet formule. Le comportement des formules Réf et Marga paraît malgré tout un peu différent, indiquant que les propriétés à l'interface des produits peuvent jouer un rôle non négligeable sur les propriétés adhésives des pains au cours de la cuisson. En revanche, l'effet de la formule Fibr1 se rapprocherait davantage du comportement de la formule Réf. L'ajout de fibres ne semble pas avoir d'effet sur les forces de démoulage des pains, lorsque la quantité d'eau est ajustée pour compenser son absorption par les fibres. Il serait intéressant d'étudier le comportement de produits enrichis en fibres mais dont la teneur en eau n'a pas été ajustée. De plus, il aurait été intéressant de faire la même étude en moules vieillies de façon à mettre en évidence ou non un effet du vieillissement des revêtements sur l'évolution des interactions moules/produits au cours de la cuisson. En effet, une des hypothèses du projet est relative au lien entre interactions et/ou contact moule/produit et réactivité chimique à l'interface.

La diminution plus ou moins importante de l'énergie de démoulage du produit au cours de la cuisson sous-entend une diminution des interactions entre moule et produit du fait d'un probable décollement du pain. Or, cette méthodologie ne permet pas de distinguer les différentes contributions (différentes composantes de la force de démoulage) mises en jeu lors du démoulage et ne permet donc pas d'extraire une grandeur caractéristique de l'adhésion entre le pain et le moule. Dans ce sens, une méthodologie a été mise au point et est décrite dans le chapitre 4. Elle a pour objectif de permettre l'évaluation de l'effet du vieillissement des revêtements sur l'évolution des interactions entre pain et moule mais également de déterminer les différences d'adhésion des formules selon les températures.

Bilan chapitre 3 : Evolution des forces de démoulage au cours de la cuisson en moules de petit format (revêtement neuf)

- Energie de démoulage diminue au cours de la cuisson
 - Effet de la teneur en eau de la croûte contribue à cette diminution
- A une température proche de 136 °C pour une teneur en eau de 31%
 - Phase de transition où :
 - ❖ certains pains peuvent être démoulés - avec des force de résistance au démoulage
 - ❖ Certains pains adhèrent encore trop au moule pour être démoulés par la dispositif
- Peu d'effet de la formule sur les forces de démoulage au cours de la cuisson

Chapitre 4 Evolution de l'adhésion de la pâte à pain au cours de la cuisson : Tests d'adhérence sur rhéomètre

Dans les chapitres précédents, l'influence du vieillissement des moules et de la cuisson a été étudiée en termes des forces de démoulage. Toutefois, les forces de démoulage sont des mesures globales qui comprennent plusieurs contributions : les forces d'adhésion ou d'interaction entre le pain et le moule, mais également les forces de frottements, les forces d'aspiration et les forces capillaires. L'objectif du présent chapitre est d'étudier plus spécifiquement l'adhésion de la pâte au cours de la cuisson, et ce, en fonction des propriétés de surface du substrat au contact. Des surfaces modèles en verre sont dans un premier temps utilisées pour déterminer l'évolution de l'adhésion de la pâte au cours de la cuisson, et l'effet de la chimie de surface du substrat au contact de la pâte. Une surface de faible énergie et une surface d'énergie plus élevée sont utilisées. En effet, les tests en moules n'ont pas permis de mettre en évidence d'effet de la chimie de surface, car tous les revêtements utilisés, vieilliss ou non, présentaient des énergies de surface très proches. Par ailleurs, l'explication des phénomènes a été abordée en prenant en considération les propriétés physico-chimiques des pâtes. Dans un second temps, l'évolution de l'adhésion de la pâte au cours de la cuisson et en contact avec des plaquettes découpées dans des moules neufs et dans des moules vieillis a été étudiée.

Jusqu'à présent, la seule étude traitant de l'adhésion de pâte de farine en fonction de la température consistait à décomposer le test d'adhérence en deux étapes (Heddleson et al., 1993). La première partie du test consistait à chauffer la pâte puis, et après chauffage seulement, la pâte était mise en contact avec la surface solide (ou sonde) du dispositif du test d'adhérence (test de Tack). Or, dans l'objectif de reproduire le plus fidèlement possible l'évolution des interactions entre une surface solide et la pâte, au cours de la cuisson, il apparaît nécessaire d'effectuer la mise au contact lorsque la pâte est encore crue, puis de procéder à la montée en température de la pâte au contact de cette surface, comme cela se fait lors de la cuisson en moule. Il a de plus été mis en évidence par d'autres auteurs, que le temps de contact avait un effet sur la formation des interactions entre la surface solide et le produit. Dans ce contexte nous avons mis au point une méthodologie permettant d'évaluer l'évolution de l'adhésion de

la pâte au cours d'un chauffage au contact d'une surface solide. L'originalité de cette nouvelle méthodologie est l'intégration d'une étape de chauffage au contact d'une surface avant la phase de séparation, offrant de plus la possibilité de changer la nature du substrat au contact. Les surfaces solides sont choisies pour étudier par ailleurs l'influence des propriétés des surfaces.

Ce chapitre s'articule en trois axes principaux : Optimisation des tests d'adhérence en conditions de chauffage sur des surfaces de verres modèles; Compréhension des mécanismes d'adhésion d'une pâte de farine (non levurée) au cours de la cuisson au regard des propriétés rhéologiques des pâtes mais également des propriétés de surface; Etude de l'effet du vieillissement des surfaces de moules industriels (étude des surfaces découpées) sur l'évolution de l'adhésion de la pâte au cours de la cuisson.

I Optimisation des paramètres du test d'adhérence d'une pâte référence au contact d'une surface de verre hydrophobe

I. 1. Rappel du principe du test d'adhérence

Une bande de pâte laminée manuellement de 1 mm d'épaisseur est positionnée au niveau du plan Peltier d'un rhéomètre, et un substrat solide est mis en contact avec la bande de pâte. Après une montée en température au contact de la surface solide, la force de séparation est mesurée au cours du retrait de la surface (fixée au mobile du rhéomètre). Une courbe représentant la force en fonction du déplacement du mobile est alors obtenue (Figure 66).

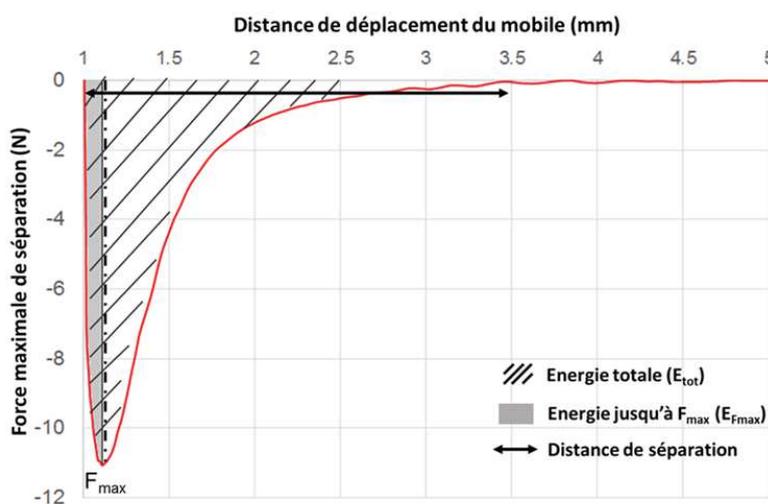


Figure 66 : Profil de force d'adhérence en fonction de la distance de déplacement du mobile

I. 2. Paramètres de mise au contact

Tout d'abord, la température initiale du test est fixée à 35 °C, température de fermentation de la pâte réalisée en moule. Par ailleurs, la mise au contact a fait l'objet d'une attention particulière. D'une part, dans le but de contraindre la pâte de la même façon pour chaque test, nous avons choisi d'effectuer la

mise au contact par le contrôle de la force. Ainsi, la force de compression appliquée sur la pâte était toujours la même, malgré les variabilités d'épaisseur de la pâte d'un test à l'autre. Il a toutefois été vérifié que les écarts d'épaisseur de pâte étaient suffisamment faibles pour ne pas influencer les mesures en adhérence.

Cette force a dans un premier temps été choisie dans l'optique de se rapprocher au maximum des conditions de cuisson en moule. Pour ce faire, nous avons considéré la pression de contact initiale exercée par 50 g de pâte sur le fond d'un moule (de petit format) dont la surface est de 25 cm², sous l'effet de son propre poids. Afin d'obtenir cette même pression sous le corps de mesure du rhéomètre dont la surface est de 4,9 cm², une force de 0,1 N a été appliquée. Toutefois cette force s'est avérée trop faible pour assurer un bon contact entre le mobile et la pâte. La pâte était étendue et disposée manuellement sur le rhéomètre, ce qui impliquait obligatoirement une irrégularité de la surface que nous avons tentée de réduire au minimum en standardisant notre protocole.

Une force 0,5 N a ensuite été testée. Avec une telle force, l'homogénéité des contacts était très aléatoire d'une répétition à l'autre (Figure 67). Ainsi, pour s'adapter aux irrégularités de la surface de la pâte, la mise au contact a été faite en appliquant une force de 2 N. Cette force a par ailleurs été maintenue sur la totalité du chauffage jusqu'à l'étape de séparation.

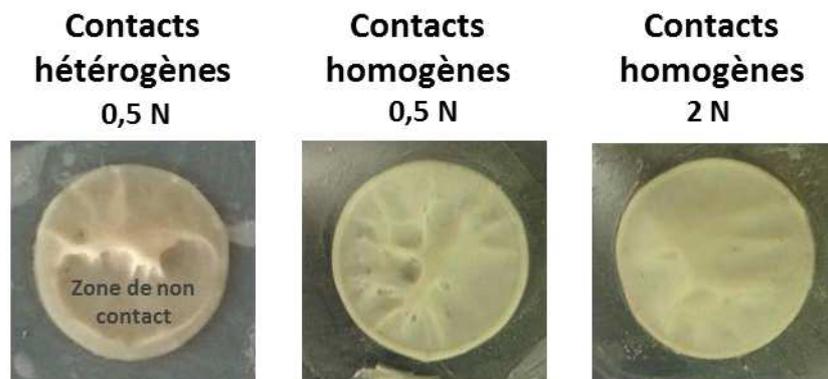


Figure 67 : Aspect de 3 bandes de pâte après séparation à 35 °C selon que le contact avec la surface solide est homogène ou hétérogène avec une pression de 0,5 N ou de 2 N sur la pâte.

I. 3. Conditions de montée en température et caractéristiques physiques des pâtes

Les conditions de montée en température ont été choisies de façon à être les plus réalistes possible. Bien que plus lente qu'en moule, la rampe de température a été fixée à 15 °C.min⁻¹ (limite haute de l'appareil). Sachant que le chauffage est assurée par une platine chauffante sous le produit et un environnement four, et que la séparation a lieu entre la surface solide et la partie supérieure de la pâte, nous nous sommes assurés d'un transfert rapide de chaleur vers la surface du produit en limitant l'épaisseur de produit (1 mm).

Cherchant à montrer les effets de la température sur l'adhésion de la pâte à pain, les températures réelles à l'interface entre la pâte et la surface solide ont été mesurées afin de relier la température de

consigne du rhéomètre et la température réelle du produit (Tableau 18). Nous nous sommes donc assurés que la température était homogène dans l'épaisseur du produit. Pour ce faire, les températures ont été relevées entre la plaque en aluminium et la pâte d'une part (face inférieure), et entre la pâte et le mobile (face supérieure) d'autre part. La différence n'excède pas 2 °C, hormis pour la température maximale testée de 97 °C.

Tableau 18 : Propriétés de la pâte pendant les tests d'adhérence avant arrachement: température à l'interface entre la pâte et le mobile (ligne 1), différence de température entre l'interface pâte-mobile et l'interface entre la plaque protectrice et la pâte (ligne 2), teneur en eau par rapport à la matière totale (Variation 2% max) (ligne 3) et expansion du volume de la pâte sous le mobile (n=3) (ligne 4).

Température de l'interface pâte-mobile	35°C	43°C	49°C	57°C	66°C	72°C	83°C	89°C	97°C
Différence de températures entre les faces inférieure et supérieure de la pâte	<1°C	<1°C	1.3°C	<1°C	2°C	2°C	<1°C	<1°C	3°C
Teneur en eau (% mat. Tot.)	39%	38%	38%	36%	36%	36%	ND	ND	30%
Volume expansé (% par rapport au volume initial)	NE	NE	NE	NE	NE	2.3±0.4	4.8±0.2	11.2±0.7	22.1±1.3

En parallèle, la teneur en eau des échantillons de pâte après séparation est déterminée (Tableau 18). La teneur en eau ne diminue que très légèrement avec la température. Ces teneurs en eau sont plus élevées que la teneur en eau de la croûte de pains cuits en moule. Les valeurs sont toutefois proches des teneurs en eau de la croûte des pains de petit format cuits faiblement et présentant des difficultés de démoulage. La faible diminution de la teneur en eau est liée au fait que les tests d'adhérence sont réalisés en milieu confiné et que la température ne dépasse pas 97 °C, ce qui limite la perte en eau par rapport aux tests en moules.

Par ailleurs, nous avons observé une évolution de l'entrefer au cours du chauffage qui a été attribuée à une expansion du volume des échantillons. Le niveau d'expansion lors des montées en température est présenté dans le Tableau 18. Aucune expansion du produit n'est relevée jusqu'à 66 °C et une augmentation du volume de la pâte a été mise en évidence à partir de 72 °C. Alors qu'elle reste faible à 71 °C, elle atteint 22% à 97 °C. Cette augmentation serait le résultat de la dilatation des gaz au sein du produit.

I. 4. Durée de conservation de la pâte

Par ailleurs, afin d'étudier l'effet de la conservation de la pâte dans un flacon hermétique à 20°C, les propriétés viscoélastiques ont été mesurées 20, 40, 60 et 100 min après la fin du pétrissage. Ce test débute à 20 min car il s'agit du temps de détente prévu pour que la pâte relaxe les contraintes après fabrication (pétrissage). Bien que les mesures d'adhérence sollicitent davantage les propriétés rhéologiques aux grandes déformations, nous avons considéré la stabilité des propriétés viscoélastiques

comme gage de conservation des propriétés de la pâte. Un balayage en fréquences a été réalisé pour une déformation de 0,02%, définie dans le domaine linéaire de viscoélasticité, et les valeurs de modules élastique et visqueux ont été relevées. Bien que ces valeurs de G' et G'' restent inchangées jusqu'à 100 min de conservation, nous avons fait le choix d'utiliser la pâte jusqu'à 60 min après la fin du pétrissage (Figure 68).

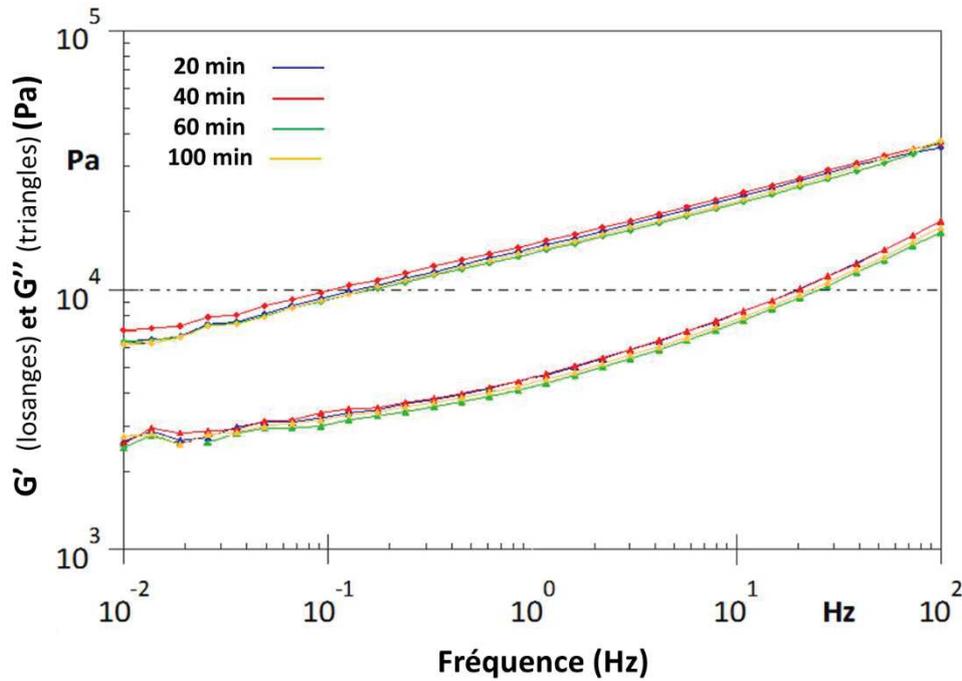


Figure 68 : Propriétés viscoélastiques de la pâte crue en fonction du temps de conservation (20, 40, 60 et 100 min) dans un flacon hermétique à 20 °C. Valeurs de G' et de G'' données en fonction de la fréquence d'oscillation.

II Evolution de l'adhésion d'une pâte à pain au cours de la cuisson au contact d'une surface modèle

Afin de se concentrer uniquement sur l'évolution des propriétés de la pâte, il a été décidé de travailler avec des surfaces solides modèles dont les propriétés étaient maîtrisées. Ainsi, des surfaces de verres de rugosité très faible ont été utilisées après modification ou non de la chimie de surface, donnant une surface hydrophobe et une surface hydrophile. La première est susceptible de représenter le revêtement PFA en termes de rugosité de surface, alors que la seconde se rapproche davantage de l'énergie de surface de l'acier, des contacts directs pain/acier nu pouvant avoir lieu en cas d'usure du revêtement. Dans un premier temps, le comportement adhésif de pâtes non levurées a été étudié au contact d'une surface de faible énergie.

L'énergie des surfaces modèles en verre de faible énergie (greffée silane) et considérées hydrophobes tend à se rapprocher de celle des surfaces des moules SIL 810 Référence qui est environ égale à 17 mJ.m^{-2} pour un angle de contact avec l'eau de 109° environ (Tableau 19). En revanche, les surfaces hydrophiles, surfaces de verre de plus forte énergie, sont utilisées dans le but de changer les propriétés de l'interface produit/surface. Les deux types de surfaces présentent une rugosité très faible afin de s'affranchir de ce paramètre dans l'interprétation des mécanismes d'adhésion de la pâte.

Tableau 19 : Angle de contact avec l'eau et énergie de surface des surfaces de verre non greffées et greffées avec des chaînes alkyl silane-CH₃. (Composantes polaire (γ_s^p) et apolaire (γ_s^d) de l'énergie de surface)

	Verre hydrophile (NG)	Verre hydrophobe (CH ₃)
Eau (θ°)	30 ± 3	102 ± 2
γ_s (mJ.m ⁻²)	69	26
γ_s^p (mJ.m ⁻²)	27	0,6
γ_s^d (mJ.m ⁻²)	42	25

II. 1. Propriétés d'adhésion de la formule Réf

II. 1. 1. Evolution de l'adhérence au contact d'une surface de faible énergie

Les mesures d'adhérence sont effectuées à différentes températures avec la formule Réf. Le mode de séparation est adhésif, rupture à l'interface entre la surface et la pâte, sur toute la gamme de températures considérée. Des exemples de profils de forces sont présentés sur la Figure 69. Il apparaît que la température influence la forme des profils indiquant une déformation plus ou moins prononcée de la pâte lors de la séparation. A partir de ces profils, les variables d'adhérence, F_{max} et énergie, sont déterminées.

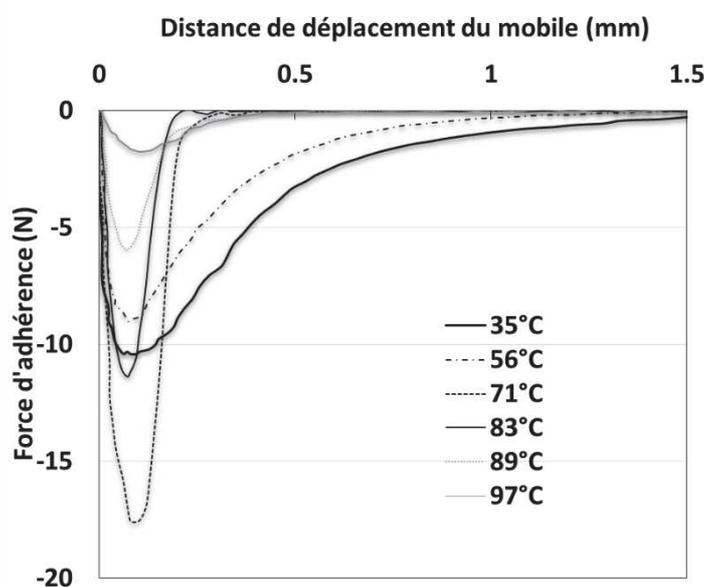


Figure 69 : Exemples de profil de force d'adhérence obtenus pour la formule Réf aux températures lors de la séparation d'une surface de faible énergie.

La dépendance de ces variables vis-à-vis de la température est présentée Figure 70, dans une gamme de températures comprises entre 35 °C et 97 °C. Trois phases sont identifiées et mettent en évidence un phénomène particulier entre 55 et 70 °C, zone de températures où les variables d'adhérence (F_{max} et énergie) n'évoluent pas de façon simultanée avec la température.

Dans la première gamme de températures comprises entre 35 et 49 °C, nommée (1) sur la Figure 70, l'énergie d'adhérence diminue de 40% alors que la force maximale diminue dans une moindre mesure (27%).

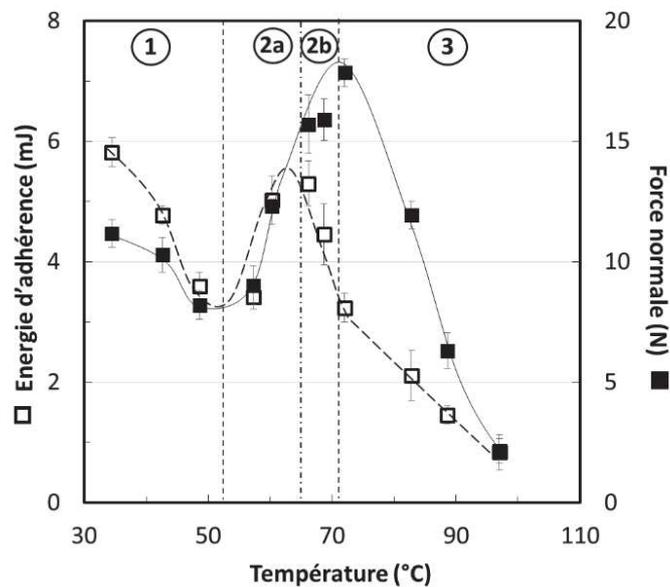


Figure 70 : Effet de la température sur l'adhérence de la pâte à pain (énergie et force maximale) en contact avec une surface hydrophobe (n=3)

Dans la seconde gamme de températures nommée (2), une inversion de l'évolution d'adhérence est mise en évidence. L'énergie d'adhérence augmente soudainement de 55% entre 57 et 66 °C (2a) puis diminue rapidement de 40 % entre 68 et 72 °C (2b). Au contraire, la force maximale (F_{max}) augmente continuellement sur toute cette gamme de températures, ce qui engendre une augmentation globale de 120%. Dans la troisième phase (3), à partir de 72 °C, l'énergie d'adhérence continue à diminuer mais dans une moindre mesure alors que F_{max} chute pour atteindre une valeur proche de 2 N.

Parallèlement, le comportement de la pâte lors de la séparation est analysé en comparant les ratios d'énergies et de distances selon la température (Tableau 20). Les ratios d'énergies et de distances sont déterminés en divisant l'énergie jusqu'à F_{max} par l'énergie totale, et la distance de déplacement du mobile jusqu'à F_{max} par la distance nécessaire à la séparation complète.

Tableau 20 : Effet de la température sur les ratios d'énergies et de distances obtenus pour la formule Réf en contact de la surface hydrophobe en verre

	35 °C	49 °C	57 °C	66 °C	72 °C	83 °C	97 °C
Ratios d'énergies	0,15 ± 0,03	0,14 ± 0,04	0,18 ± 0,02	0,27 ± 0,02	0,46 ± 0,01	0,49 ± 0,07	0,30 ± 0,02
Ratios de distances	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,00	0,09 ± 0,02	0,28 ± 0,01	0,43 ± 0,15	0,17 ± 0,06

Dans la gamme de température 35-57°C, les ratios d'énergies et de distances sont du même ordre de grandeur. Les valeurs sont de l'ordre de 0,02 et les profils correspondant sont en effet asymétriques. Les très faibles ratios de distances révèlent notamment une importante prolongation du profil de force après F_{\max} , à partir du moment où la pâte commence à se séparer de la surface. Les profils obtenus dans cette gamme de température sont très larges, reflétant une grande distance de déplacement du mobile avant la séparation. Le produit est donc très déformé (Figure 71). On peut observer sur la Figure 71 que la séparation débute en périphérie de la surface et se prolonge vers le centre.

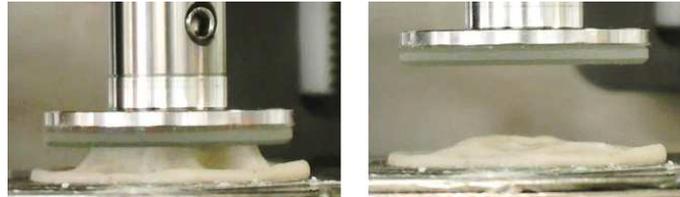


Figure 71 : Etape de séparation à 35 °C entre une pâte de formule Réf et une surface de faible énergie (et hydrophobe)

Entre 56°C et 72°C, les ratios d'énergies et de distances augmentent, mettant en évidence que le produit est de moins en moins étiré et déformé à partir du moment où la séparation commence. Ces informations mettent en évidence une évolution de la structure du produit, également montrée par l'augmentation de F_{\max} . Dans le troisième domaine de températures (entre 72 et 97 °C), les ratios augmentent jusqu'à 83 °C tendant vers 0,5. Les profils de séparations sont étroits et symétriques. Le produit semble très peu déformé et la séparation complète a lieu à une très faible distance. A 89 °C, les pics redeviennent asymétriques et la distance de déplacement maximale avant séparation augmente de nouveau. A cette température, le produit est expansé et donc alvéolé, ce qui peut influencer le mode de rupture. En effet, dans le cas où le produit est très cohésif, la propagation de la séparation va se faire au niveau de l'interface. Dans le cas de produit alvéolé, la rupture pourrait s'initier au niveau d'alvéoles et se propager dans la masse du produit avant séparation conduisant à des séparations par cavitations/fibrillation comme cela a pu être observé dans le cas d'adhésifs synthétiques mous (Aymonier-Marçais, 2001; Glassmaker, Hui, Yamaguchi, & Creton, 2008).

A ce stade de l'étude, il est difficile de conclure sur les contributions influençant l'évolution de l'adhérence dans la première phase. Dans la seconde phase, l'importante augmentation de F_{\max} suggère une importante augmentation de la résistance à l'élongation de la pâte avant la séparation. Cette dernière est associée à la rigidification de la pâte qui pourrait être attribuée à la rigidification du réseau de gluten. Il est connu que la dénaturation et coagulation des protéines du gluten et notamment des gluténines débutent à partir de 55 °C dans la pâte. Entre 66 et 72 °C (2b) dans la Figure 70, alors que F_{\max} continue à augmenter suivant la rigidification du réseau de gluten, l'énergie d'adhérence diminue. Finalement, dans la troisième gamme de températures, F_{\max} diminue à partir de 72 °C. Un renforcement de la rigidité du réseau sous l'effet du chauffage était attendu, ce qui aurait induit une augmentation de F_{\max} . La diminution observée pourrait être interprétée comme une diminution de la résistance de la pâte à l'élongation. Cette dernière pourrait résulter de la formation d'une structure alvéolée en accord avec les résultats d'augmentation du volume du produit aux plus hautes températures. Par ailleurs F_{\max} résulte d'un équilibre entre la force de résistance à l'élongation et l'énergie interfaciale qui gouverne la

séparation. La diminution de F_{\max} pourrait également refléter une diminution de l'énergie interfaciale dans cette gamme de température.

II. 1. 2. Adhérence au regard des propriétés rhéologiques

Ce chapitre tente d'expliquer ce qui conduit les propriétés adhésives de la pâte à évoluer sous l'effet d'un chauffage. Selon la théorie de Gent et Schultz (1972) les forces d'adhérence d'une pâte de farine considérée comme un adhésif sensible à la pression (ASP) sont régies par une contribution thermodynamique W_0 liée aux propriétés de surface de la pâte et de la surface solide au contact, et par une contribution des propriétés rhéologiques de la pâte. Ces propriétés gouvernent l'étalement de la pâte ainsi que l'énergie dissipée lors de la séparation du fait de la déformation de la pâte.

II. 1. 2. 1. Evaluation des qualités d'adhésif sensible à la pression de la pâte au cours du chauffage

Afin de savoir si la théorie de Gent et Schultz (1972) peut également s'appliquer sur la pâte chauffée, il a été vérifié que la pâte se comportait comme un ASP sur toute la gamme de températures considérée. En effet, il a déjà été montré que les pâtes de farine non chauffées se comportent comme des adhésifs sensibles à la pression (Dobraszczyk, 1996; D. Ghorbel & Launay, 1998), mais ce phénomène n'a été montré qu'une fois en condition de chauffage (Heddleson et al., 1993) et dans des conditions différentes que les celles appliquées dans cette étude.

Pour mettre en évidence le comportement d'ASP de la pâte, l'adhérence est mesurée en réponse à deux niveaux différents de compression d'une surface solide sur la pâte, 2 N et 4 N. Le comportement de la pâte est ainsi étudié à 35 °C, 66 °C et 83 °C. Les résultats présentés dans la Figure 72 montrent que l'énergie d'adhérence augmente avec le niveau de compression de la pâte.

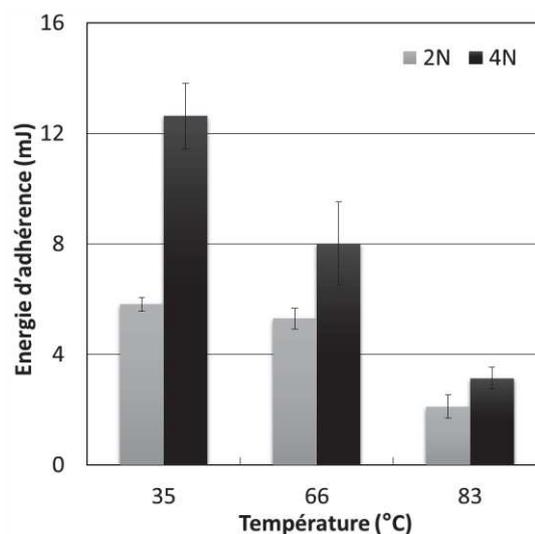


Figure 72: Energie d'adhérence de la pâte de formule Réf à 35 °C, 66 °C et 83 °C en fonction de la force de compression avant séparation

Bien que l'écart entre les deux valeurs diminue avec l'augmentation de la température, la pâte peut encore être considérée comme un ASP au moins jusqu'à 83 °C. De ce fait, l'adhérence peut être considérée au regard de la contribution thermodynamique W_0 et au regard de la contribution rhéologique.

II. 1. 2. 2. Evolution des propriétés rhéologiques de la pâte Réf au cours du chauffage

Ce paragraphe s'attache à identifier l'évolution des propriétés rhéologiques au cours de la cuisson afin de mettre en évidence leur rôle dans l'évolution d'adhérence. Notamment, les propriétés viscoélastiques sont couramment reliées aux mesures d'adhérence de pâte de farine (Dobraszczyk, 1996; Dorra Ghorbel & Launay, 2014; Dorra Ghorbel, 1998; Heddleson et al., 1993, 1994). Toutefois, la séparation interfaciale entre une surface solide et un matériau viscoélastique tel qu'une pâte de farine implique une sollicitation aux grandes déformations des pâtes pendant l'arrachement. De ce fait, les propriétés aux grandes et aux petites déformations sont étudiées.

II. 1. 2. 2. 1. Caractéristiques viscoélastiques

Différents comportements sont identifiés (Figure 73). Une première phase entre 35 °C et 49 °C où la valeur de G' initialement égale à 6000 Pa diminue légèrement pour ensuite augmenter entre 49 et 68 °C et atteindre une valeur proche de $6,4 \cdot 10^4$ Pa. Dans un troisième temps, G' diminue entre 77 et 96 °C pour atteindre la valeur de $2,3 \cdot 10^4$ Pa. Au contraire, $\tan \delta$ augmente de 0,38 à 0,49 entre 35 et 43 °C puis diminue jusqu'à 88 °C, température après laquelle $\tan \delta$ reste constante à une valeur de 0,12 environ.

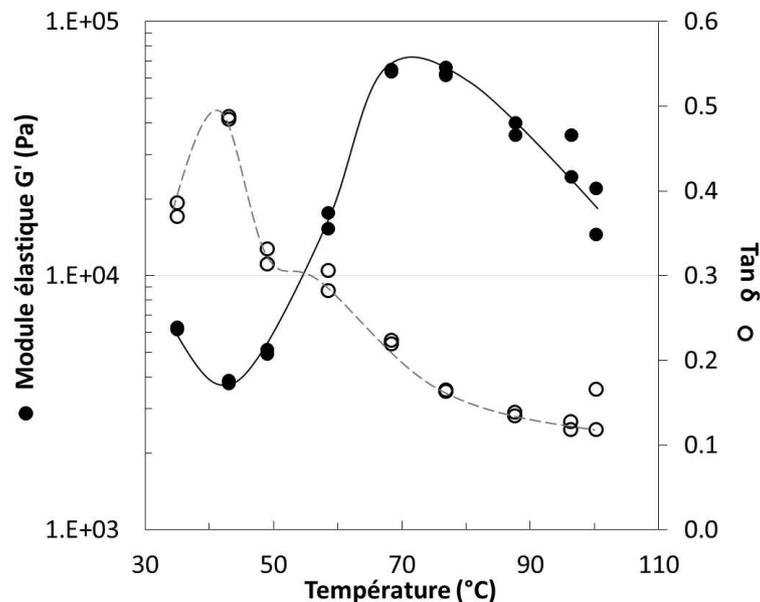


Figure 73: Effets de la température sur les propriétés viscoélastiques (module élastique : points noirs et $\tan \delta$: formes vides) de la pâte à pain (formule Réf)

La faible variation de G' jusqu'à 49 °C est cohérente avec des résultats de la littérature. Il a en effet été montré par des tests en compression et en tension que le module E' (proportionnel au module G' en cisaillement) reste constant jusqu'à des températures proches de 55 °C (Lassoued-Oualdi, 2005; Vanin et al., 2010), voire diminue légèrement autour de 40 – 45 °C (Lassoued-Oualdi, 2005). Dans cette gamme de températures, une augmentation de $\tan \delta$ témoigne d'une augmentation d'une contribution visqueuse.

Dans la seconde gamme de températures de la courbe (49 – 70 °C), il a été établi depuis de nombreuses années que la pâte subissait des transformations physico-chimiques de type gélatinisation des granules d'amidon et dénaturation des protéines. Des auteurs ayant montré des effets similaires de la température sur les propriétés viscoélastiques de pâtes de farine ont attribué ce phénomène à la gélatinisation de l'amidon (Bloksma, 1980; Dreese et al., 1988). Plus récemment, d'autres auteurs ont attribué l'importante augmentation de G' à des phénomènes simultanés de gélatinisation de l'amidon et de coagulation des protéines, desquelles découlent une rigidification de la pâte (Vanin et al., 2010).

Afin de vérifier que les changements des propriétés viscoélastiques correspondent à des transformations physico-chimiques, l'état de gélatinisation de l'amidon est suivi par microscopie en lumière polarisée (Figure 74). Un changement dans l'état des grains d'amidon est effectivement observé entre 57 °C et 66 °C. A cette dernière température, les grains semblent plus gonflés et la croix de Malte moins bien définie. Toutefois, la transition la plus marquée semble se produire entre 66 °C et 72 °C, alors que la gélatinisation paraît quasiment complète à 97 °C. Il peut être rappelé que la teneur en eau est encore de 30% dans la pâte, conditions d'humidité nécessaire à la gélatinisation (Schirmer et al., 2014).

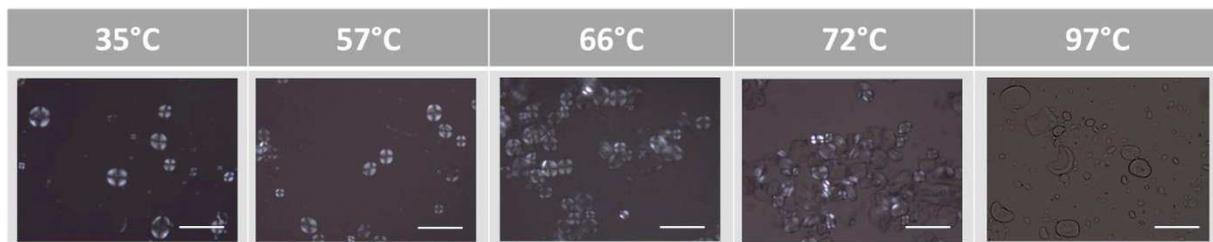


Figure 74 : Images de microscopie en lumière polarisée de granules d'amidon en solution dans l'eau et extraits d'échantillons de pâte ayant subi un chauffage à différentes températures (échelle : 100 μm).

La valeur maximale de G' est atteinte entre 68 et 77 °C, puis diminue aux hautes températures alors que $\tan \delta$ diminue à partir de 43 jusqu'à 96 °C. La diminution de G' après 77 °C pourrait être attribuée, au ramollissement des granules d'amidon comme cela a été précédemment proposé par Lassoued et al. (2005) et Vanin et al. (2010). Cependant, ces derniers auteurs ont également suggéré que la diminution du module élastique pourrait être attribuée au grossissement des alvéoles gazeuses à l'intérieur du produit dû à la dilatation des gaz sous l'effet des plus hautes températures. Ce phénomène est en effet mis en évidence dans notre étude par une augmentation progressive de l'entrefer. En effet, alors que cette augmentation était faible à 72 °C (moins de 3%) elle atteignait 22% à 97 °C (Tableau 18). Ainsi, les valeurs des propriétés viscoélastiques sont à prendre avec prudence dans cette gamme de température.

Ces changements structuraux rendent difficiles les caractérisations du produit expansé. Les comparaisons directes avec des systèmes denses sont donc à interpréter avec prudence.

II. 1. 2. 2. *Caractéristiques rhéologiques aux grandes déformations*

Jusqu'à présent, seules les propriétés viscoélastiques de la pâte au cours de la cuisson ont été étudiées car de nombreuses études recensées dans la littérature ont relié directement ces propriétés et les propriétés d'adhésion. Toutefois, la séparation des surfaces est un procédé sollicitant le matériau adhésif, ici la pâte, aux grandes déformations. Dans les profils de séparation obtenus, la F_{max} est atteinte pour un pourcentage de déformation de 10% minimum. Au-delà de ce niveau de déformation on peut considérer être en dehors du domaine des petites déformations. Pour déterminer les propriétés aux grandes déformations, les produits sont sollicités en cisaillement à contrainte croissante. Ainsi, le module de cisaillement et la contrainte pour deux déformations données, 10% et 35%, sont déterminés à des températures spécifiques (Tableau 21). Les deux niveaux de déformation sont choisis car ils correspondent à des comportements spécifiques de la pâte lors de la séparation. 10% correspondent à la déformation à F_{max} et ce, à toutes les températures, et 35 % correspondent à une déformation au-delà du domaine élastique.

Les résultats montrent une légère augmentation du module G entre 35 et 59 °C ce qui souligne les faibles modifications structurales de la pâte ayant lieu dans cette gamme de températures. De plus, les contraintes de déformations résultantes à 10% comme à 35% de déformation évoluent peu également. En revanche, entre 59 et 77 °C, une augmentation significative de module et de la contrainte révèle d'importants changements au sein du produit. Ces valeurs augmentent plus rapidement entre 59 et 68 °C qu'entre 68 et 77 °C.

Tableau 21 : Effet de la température sur les propriétés rhéologiques aux grandes déformations de la pâte à base d'huile de colza). A 35% de déformation, le seuil de plasticité est dépassé pour toutes les températures.

	35°C	59°C	68°C	77°C
Module G (Pa)	1340 ± 1.5	2560 ± 1.5	20900 ± 15	25500 ± 33
Contrainte (Pa) à 10% de déformation	101 ± 10	190 ± 16	1490 ± 100	2107 ± 232
Contrainte (Pa) à 35% de déformation	210 ± 18	391 ± 33	2435 ± 148	4820 ± 127

Les modifications physico-chimiques du produit ont également un impact sur les propriétés rhéologiques de la pâte aux grandes déformations. L'augmentation d'une décade des modules et contraintes entre 59 et 77 °C confirme un domaine de températures de transition dans le produit, également identifié en viscoélasticité. Cependant, alors que le module élastique G' n'augmente pas dans l'intervalle de température 68-77 °C, le module G et les contraintes aux grandes déformations continuent d'augmenter.

Pour conclure sur les propriétés rhéologiques de la formule Réf, comme il a été montré que le module élastique (G') et le module (G) n'évoluent pas de façon identique, il apparaît nécessaire de tenir compte des deux valeurs qui fournissent des informations complémentaires sur les propriétés de la pâte. Par ailleurs, une des limites de ce type de caractérisation tant viscoélastique qu'aux grandes déformations, est qu'elles ont été réalisées par des tests en cisaillement alors les tests d'adhérence utilisent un mode de sollicitation de la pâte en extension (Davidou et al., 2008).

II. 1. 2. 3. Relation entre les propriétés rhéologiques et les propriétés d'adhérence

Le profil d'évolution de la force d'adhérence en fonction de la température évolue de façon assez similaire au profil d'évolution du module conservatif au moins jusqu'à 70°C ce qui semble moins probant pour l'énergie d'adhérence. Ceci semble indiquer que les propriétés rhéologiques gouvernent les propriétés d'adhérence. Mais contrairement à ce qui est observé pour des pâtes de farine où l'énergie d'adhérence diminue lorsque le module élastique augmente jusqu'à atteindre une valeur nulle pour des G' de l'ordre de 10^5 Pa, définie par Dalhquist comme la limite d'adhérence des ASP (Dorra Ghorbel & Launay, 2014), l'énergie d'adhérence semble en partie corrélée à la valeur du module élastique G' .

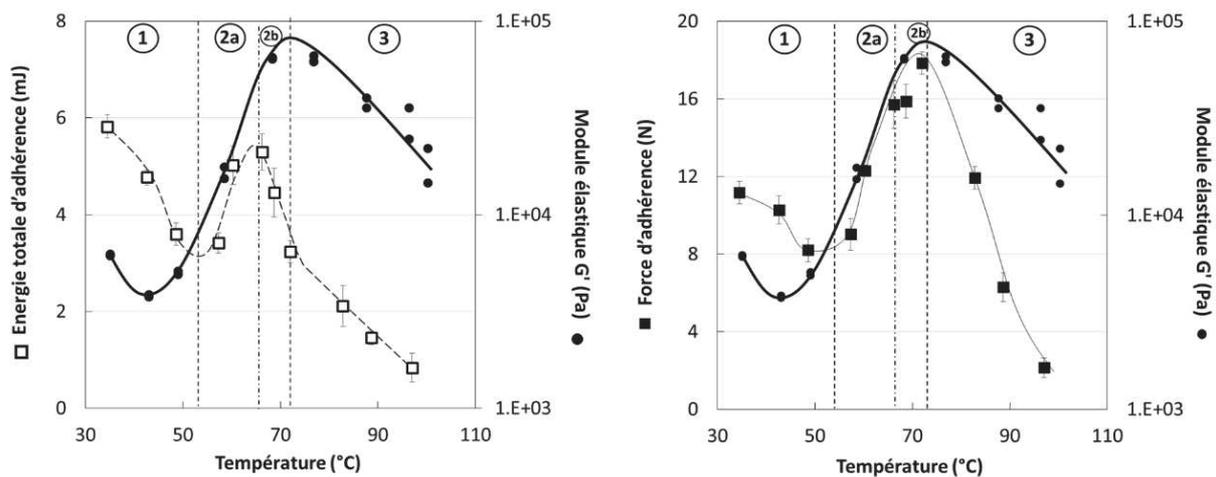


Figure 75 : Effet de la température sur l'énergie d'adhérence, le module élastique (graphique de gauche) ainsi que sur la force maximale (graphique de droite).

Ainsi l'évolution de l'adhérence jusqu'à 57 °C ne peut pas être attribuée aux seules propriétés rhéologiques. L'énergie d'adhérence et la force diminuent alors que G' évolue peu (Figure 75) tout comme les propriétés aux grandes déformations et que l'angle de déphasage présente un maximum dans cet intervalle (Figure 76). Or, certains auteurs ont relié les propriétés d'adhésion d'adhésifs sensibles à la pression (ASP) aux contributions visqueuses de la pâte par dissipation de l'énergie de la pâte au moment de la séparation. Ces résultats laissent penser que dans cette gamme de températures la contribution thermodynamique (W_0) et son évolution pourraient également contrôler les propriétés d'adhésion. La contribution visqueuse aurait pu contribuer à une dissipation de l'énergie au moment de la séparation et donc à une augmentation de l'énergie d'adhérence. Celle-ci n'est pas observée et peut être le résultat de la présence d'huile dans la pâte de farine jouant un rôle de lubrifiant.

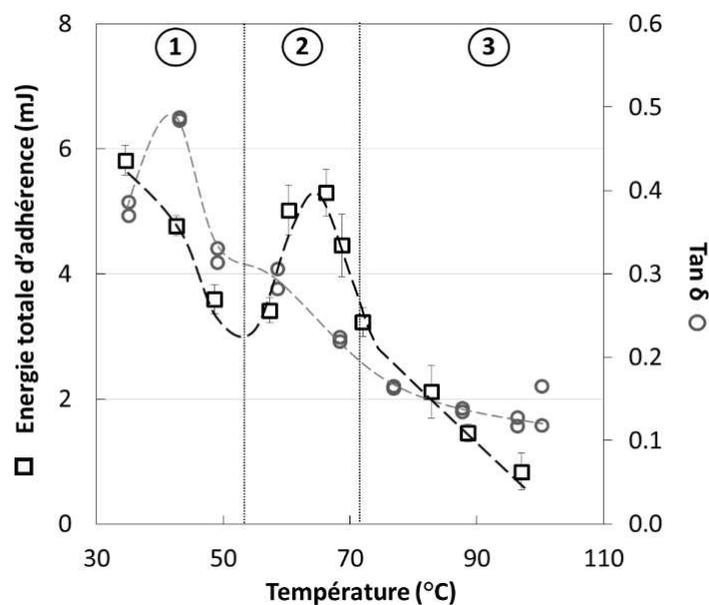


Figure 76 : Effet de la température sur l'énergie d'adhérence et la valeur de $\tan \delta$

Entre 57 et 66°C F_{\max} , l'énergie d'adhérence et G' augmentent de façon continue. Puis, F_{\max} continue à augmenter jusqu'à 72 °C, alors que l'énergie d'adhérence diminue entre 66 et 72 °C et que G' évolue peu. A ces températures (68 et 77 °C), lors des mesures aux grandes déformations, le module G et les contraintes à 10% et 35% de déformation, quant à elles continuent à augmenter. Ceci indique que les propriétés aux grandes et aux petites déformations n'ont pas la même contribution et que F_{\max} est davantage gouvernée par les grandes déformations. Ainsi dans la phase (2a), la rigidification du produit qui est mise en évidence par l'augmentation de G' , G contribue à faire augmenter F_{\max} .

Puis dans la phase (2b), malgré l'augmentation des valeurs de F_{\max} et du module G , une diminution de l'énergie d'adhérence se produit. Dans cette zone de températures on observe aussi une transition du profil de séparation (Tableau 20). Le produit ne s'étire pas après le début de la séparation. Les forces d'adhésion deviennent moins importantes que les forces de déformation du produit et la séparation a lieu rapidement. Ceci souligne le fait que la contribution thermodynamique, via les propriétés interfaciales influence en partie l'évolution de l'adhérence.

Dans la troisième gamme de températures, à partir de 72 °C, la diminution de G' indique des changements de la structure du produit (Figure 75), ainsi les propriétés viscoélastiques pourraient être impliquées dans la diminution de l'adhérence entre 72 et 97 °C. Mais ces résultats ne permettent pas de conclure sur l'implication ou non des propriétés interfaciales dans l'adhérence dans la phase (3). Une autre explication de la diminution d'adhérence dans la troisième gamme de température pourrait être liée à l'expansion des gaz et à la formation d'une structure alvéolée. Il peut être envisageable que des alvéoles se forment à l'interface, réduisant ainsi la surface de contact entre la pâte et la surface solide ou le mode de rupture.

Si l'on considère la diminution d'énergie d'adhérence dans sa globalité, et le fait que les seules propriétés rhéologiques ne peuvent pas expliquer les évolutions, il en ressort que la pâte a de moins en

moins d'affinité avec la surface hydrophobe. Il est établi depuis de nombreuses années que les pâtes de farine ne subissent pas d'importantes transformations physico-chimiques pour des températures inférieures à 55 °C (Bloksma, 1980; Dobraszczyk & Morgenstern, 2003; Dreese et al., 1988). Par ailleurs, Stathopoulos et al. (2008) a mis en évidence une diminution de l'hydrophobicité des protéines du gluten en solution avec l'augmentation de la température dans une gamme comprise entre 40 et 90 °C. Ceci pourrait être une des explications de la diminution d'affinité de la pâte pour la surface hydrophobe tout au moins dans la première gamme de températures. Par ailleurs, nous avons montré qu'à partir de 70 °C l'amidon commence à gélatiniser pouvant libérer de l'amylose. Or, plusieurs auteurs ont montré que les polymères de l'amidon pouvaient influencer les propriétés interfaciales notamment dans des aliments dépourvus de gluten tels que le riz. Le rôle de l'amylose dans l'adhésion entre grains de riz peut toutefois être différent dans les pâtes de farine pâte et entre grains de riz (Tester & Morrison, 1990b). Ces observations peuvent en partie résulter des propriétés interfaciales (en surface du grain de riz) mais également de l'interpénétration des macromolécules en surface des grains. Si l'on considère les propriétés interfaciales, on peut suggérer que l'amylose libéré lors de la gélatinisation des grains puisse contribuer aux interactions à l'interface entre la pâte et la surface solide, favorisant ainsi des phénomènes d'adhésion. A des températures plus hautes dans un stade beaucoup plus avancé de la gélatinisation, l'amylopectine pourrait, de façon plus anecdotique, sortir des granules d'amidon et contribuer à la diminution de l'adhérence. En effet, des auteurs ont montré une diminution des propriétés adhésives d'une émulsion modèle au cours de la cuisson sur une surface anti-adhésive lorsque de l'amylopectine était ajoutée (Zorita et al., 2010). Cet effet pourrait expliquer la diminution observée dans la phase (2b) dans la Figure 75.

En d'autres termes, l'affinité de la pâte pour la surface hydrophobe diminuerait avec l'augmentation de température. Partant de ce constat, l'hypothèse formulée est que la pâte devient de moins en moins hydrophobe avec l'augmentation de la température, et ce indépendamment de la perte en eau. En effet, les tests d'adhérence étant réalisés en milieu confiné, la perte en eau des échantillons de pâte est très faible.

II. 1. 2. 4. Evolution de l'énergie de surface de la pâte au cours du chauffage

Dans le but d'étudier l'évolution des propriétés de surface de la pâte, des mesures de mouillabilité sont effectuées sur la pâte avant chauffage et après un chauffage à 72 °C dans des conditions identiques au test d'adhérence au contact avec la surface hydrophobe. Les résultats montrent une augmentation de l'énergie de surface, avec une composante polaire qui tend à diminuer (Tableau 22).

Tableau 22 : Energie de surface des échantillons de pâte de formule Réf non chauffée (ND) et chauffée (C) à 72 °C ($mN.m^{-1}$) et composantes polaire et dispersive

	Réf - NC	Réf - C
γ_s	24,0	35,9
γ_s^p	2,4	0,7
γ_s^d	21,6	35,2

Dans la mesure où l'affinité de la pâte pour la surface hydrophobe diminue au cours de la cuisson, on aurait pu s'attendre à voir la composante polaire augmenter. Ces résultats tendent cependant à montrer le contraire. Toutefois, la différence entre les valeurs des composantes polaires est faible et l'état de dessèchement avancé de la pâte chauffée peut induire des biais aux mesures d'angles de contact. Par ailleurs, ces mesures sont réalisées à température ambiante, or les propriétés interfaciales peuvent changer avec la température. Ainsi la tension superficielle de l'eau passe de 72 mN.m^{-1} à 20°C à 63 mN.m^{-1} à 80°C . Le second moyen mis en œuvre pour étudier l'implication de la contribution thermodynamique dans l'évolution d'adhésion de la pâte a été de modifier les propriétés de surface de la surface en contact.

II. 1. 3. Evolution de l'adhérence de la pâte au contact d'une surface de haute énergie

Les propriétés de l'interface surface/pâte sont modifiées en remplaçant la surface hydrophobe par une surface hydrophile de plus haute énergie. Cette surface est une surface de verre dont la chimie n'est pas modifiée. Ainsi, son énergie de surface était de 69 mJ.m^{-1} et sa rugosité est très faible. Des tests d'adhérence identiques aux précédents sont réalisés.

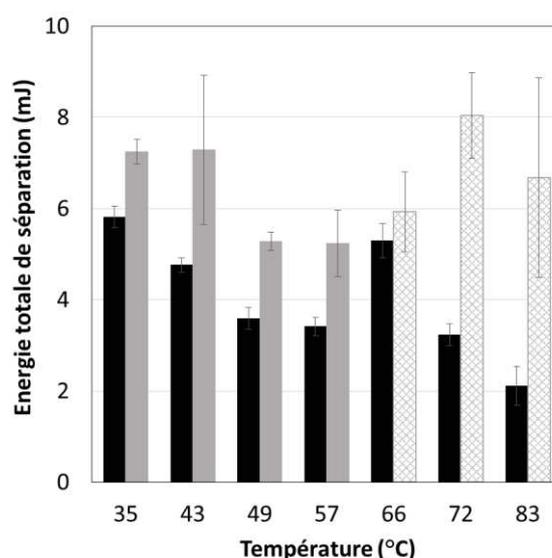


Figure 77 : Comparaison des effets de la température sur l'énergie de séparation de la pâte Référence avec deux surfaces différentes, l'une hydrophobe (noir) et la seconde hydrophile (gris). Les barres pleines correspondent aux ruptures adhésives, les barres avec losanges à une rupture adhésive/cohésive pour au moins 1 des 3 répétitions.

La Figure 77 compare les valeurs d'énergie d'adhérence obtenues pour les deux surfaces hydrophile et hydrophobe en fonction de la température. L'adhérence sur la surface hydrophile présente une dépendance à la température jusqu'à 57°C , comparable à celle mesurée au contact de la surface hydrophobe. Les valeurs d'énergie obtenues au contact de la surface hydrophile sont, quant à elles, plus importantes qu'au contact de la surface hydrophobe. Les propriétés rhéologiques des pâtes étant identiques, les différences observées sont le reflet d'interactions plus importantes des pâtes avec les surfaces hydrophiles. Finalement, les propriétés de surfaces jouent un rôle sur la valeur d'énergie

d'adhérence, mais pas forcément sur son évolution avec la température. Ceci semble indiquer que dans cette première gamme de températures, les propriétés rhéologiques seraient le facteur gouvernant majoritairement l'adhérence.

A partir de 66 °C, le mode de rupture qui était jusqu'à présent adhésif devient mixte, adhésif/cohésif, c'est-à-dire qu'une partie de la séparation se fait à l'interface pâte/surface et une partie au sein de la pâte elle-même. La Figure 78 montre les images des mobiles et des bandes pâtes après séparation. Alors qu'à 66 °C, une seule séparation sur trois s'est produite par rupture mixte, à 72 °C l'ensemble des séparations se sont produites selon ce type de rupture. Cela révèle que les interactions interfaciales pâte/surface hydrophile sont devenues plus importantes que les interactions au sein du produit. En d'autres termes, l'adhésion surface solide/produit est devenue plus importante que la cohésion de la pâte. L'énergie de séparation mesurée ne correspondait plus à une énergie d'adhérence mais à l'énergie nécessaire à la séparation. Il n'est toutefois pas possible de parler d'énergie de cohésion, car sur la totalité de la surface de l'échantillon, une partie de la séparation s'est faite à l'intérieur du produit et une seconde à l'interface entre la surface solide et le produit (Figure 78). A 89 °C et 97 °C, le dispositif mis en place n'a plus été performant pour les mesures de forces. En effet, la séparation est survenue entre la pâte et le ruban double-face positionné sur le plan Peltier.

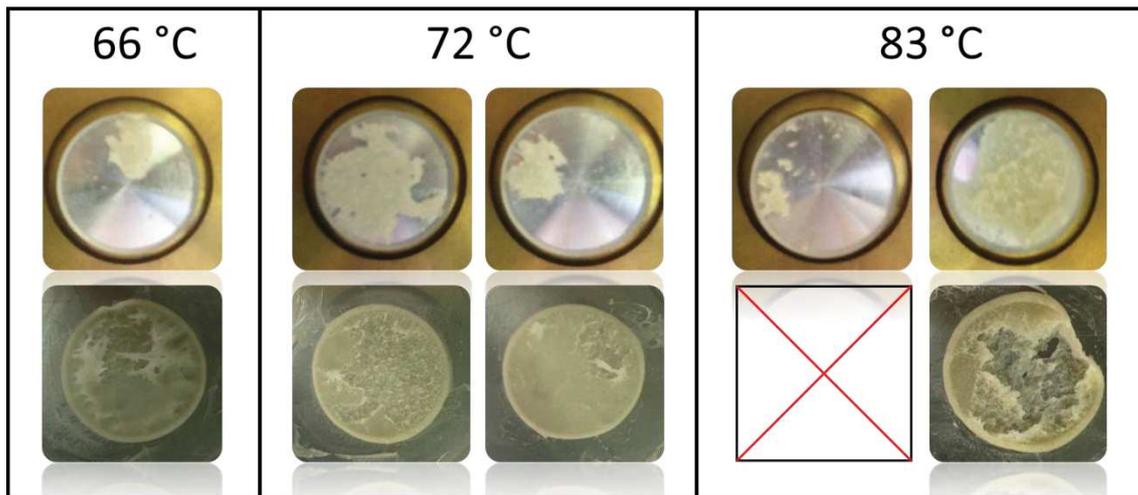


Figure 78 : Images des bandes de pâte (bas) et du mobile (haut) après séparation à 66 °C, 72 °C et 83 °C pour la formule Réf et la surface de haute énergie (à 66 °C : 1 rupture adhésive/cohésive sur 3, à 72 °C 3 ruptures adhésives/cohésives sur 3 et à 83 °C : 2 ruptures adhésives/cohésives sur 3)

Il apparaît que l'augmentation de température induit une augmentation de l'affinité de la pâte pour la surface hydrophile. Cette observation confirmerait l'interprétation formulée à partir des tests effectués au contact de la surface hydrophobe, qui indiquait que les propriétés interfaciales de la pâte contribuaient à l'évolution d'adhérence sous l'effet d'une augmentation de température et notamment que la surface de la pâte devenait de moins en moins hydrophobe. De plus, ces résultats sont cohérents avec les observations de Stathopoulos et al. (2008) sur la diminution de l'hydrophobicité de surface des protéines du gluten sous l'effet de la température.

II. 2. Effet de la formule sur l'adhérence des pâtes au cours du chauffage

Etant donnée l'influence des propriétés rhéologiques des pâtes dans la mesure d'adhérence, il apparaît nécessaire de comparer dans un premier temps les propriétés rhéologiques des différentes formules au cours du chauffage. La comparaison de l'effet des formules sur les différentes contributions de l'adhésion pourra ensuite être menée.

II. 2. 1. Effet de la nature et de l'état de la matière grasse

II. 2. 1. 1. Effet sur les propriétés viscoélastiques de la pâte

Les propriétés viscoélastiques des formules Réf et Marga sont comparées (Figure 79). Aucune différence significative n'est mise en évidence entre les propriétés viscoélastiques (G' et $\tan \delta$) des deux formules dans la gamme de température considérée (de 35 à 96 °C).

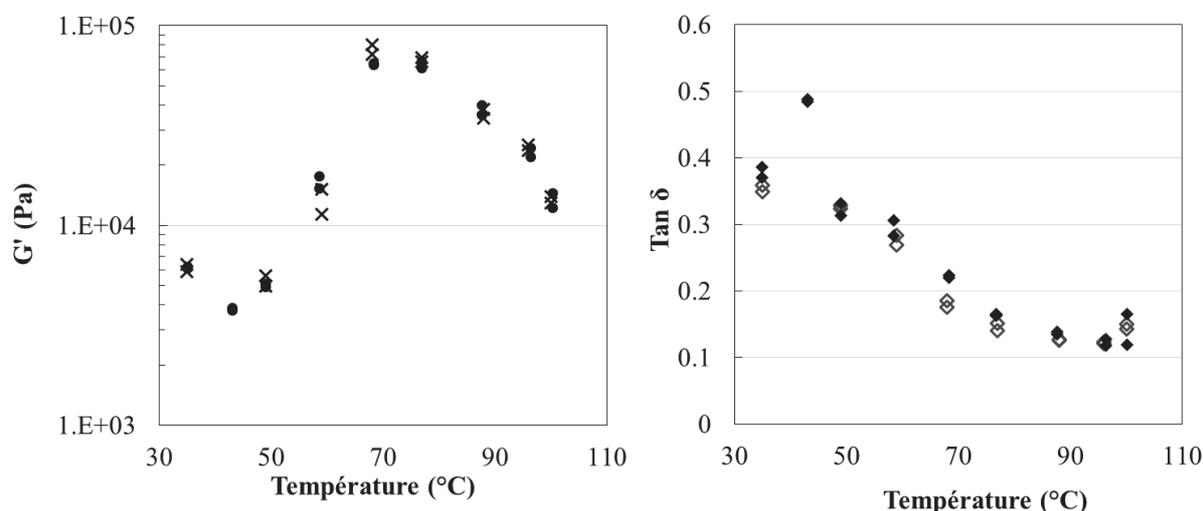


Figure 79 : Comparaison de l'effet de la température sur les modules élastiques et les $\tan \delta$ des pâtes Réf (formes pleines) et Marga (croix et losanges vides).

Les propriétés d'adhérence pourront donc être facilement comparées et interprétées.

II. 2. 1. 2. Effet de la nature et de l'état de la matière grasse sur les propriétés d'adhérence

L'hypothèse selon laquelle les propriétés de surfaces des protéines du gluten contribueraient aux propriétés interfaciales de la pâte a été formulée précédemment. Par ailleurs, les lipides étant connus pour leur influence sur les propriétés interfaciales, ce paragraphe a pour objectif de mettre en évidence l'influence du remplacement de l'huile de colza par de la margarine sur le comportement adhésif de la pâte.

II. 2. 1. 2. 1. Adhérence au contact d'une surface de faible énergie

Les tests d'adhérence effectués sur la formule Marga au contact d'une surface en verre de faible énergie, ont montré un profil proche de celui obtenu avec la formule Réf pour les plus faibles températures (Figure 80). Malgré une variabilité des résultats plus importante que pour la seconde formule, la pâte préparée à partir de margarine s'est caractérisée par des énergies d'adhérence plus importantes jusqu'à 70 °C conduisant même, à 66 et 70 °C, à des ruptures mixtes (Figure 81).

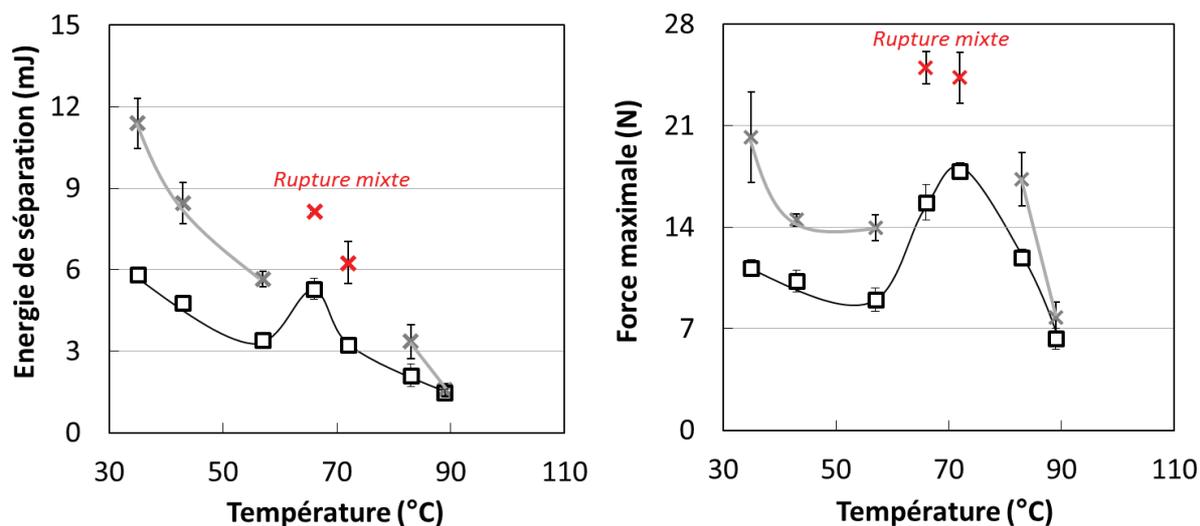


Figure 80 : Effet de la température sur l'énergie totale de séparation (graphique de gauche) et sur la force maximale (graphique de droite) pour deux formules : Référence (carrés vides) et Margarine (croix). Les marques rouges correspondent à un mode de rupture mixte contrairement aux autres marques (rupture adhésive).

Alors que la rupture redevient adhésive au-delà de ces températures avec des niveaux d'adhérence rejoignant ceux de la formule Réf à 97 °C. Ces différences pourraient s'expliquer par un état différent des deux types de matière grasse. En effet, alors que l'huile de colza est liquide à température ambiante, la margarine utilisée dans cette étude a une plage de fusion très large (entre 38 et 65 °C).

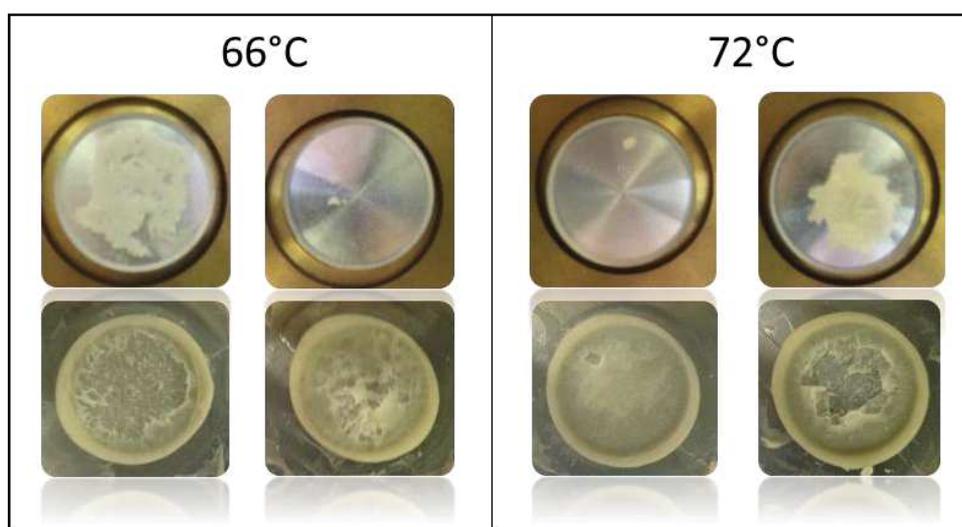


Figure 81 : Images des bandes de pâte (bas) et du mobile (haut) après séparation pour deux répétitions à 66 °C et 72 °C et pour la formule margarine et la surface de faible énergie.

Par ailleurs, les propriétés viscoélastiques, très proches de celles de la formule Réf, ne peuvent pas être à l'origine des différences observées. Toutefois, deux hypothèses pourraient ressortir. D'une part, la cohésion et les propriétés aux grandes déformations (propriétés à la rupture) du produit pourraient être affectées par l'état de la matière grasse (solide aux plus faibles températures). En revanche, si les forces de cohésion ne sont pas affectées, l'adhérence, plus importante pour cette formule que pour la formule Réf, pourrait devenir supérieure à la cohésion du produit. Il est également à noter que la pâte de formule Marga semble plus sensible à la compression de 2N pendant la phase de relaxation. La hauteur de pâte diminue de 30%. Ainsi, la fusion de la margarine pourrait assouplir la pâte qui remonterait en partie sur les bords de la surface en verre. Mais il a été vérifié qu'aucun effet de bords n'influçait les valeurs d'adhérence.

Globalement, aux températures les plus faibles, la formule Marga a plus d'affinité avec la surface hydrophobe que la formule Réf. Grâce aux mesures d'angle de contact, qui ont été effectuées sur la pâte avec 3 liquides (glycérol, bromonaphtalène et diiodométhane), il a été mis en évidence que la composante dispersive de l'énergie de surface de la pâte Marga était plus élevée que celle de la pâte Réf (Tableau 23). Toutefois, le faible écart entre les composantes polaires ne permet pas de conclure à une différence d'hydrophobicité entre les deux formules. Là encore les mesures ont été faites à température ambiante et il est probable que les propriétés de surfaces changent avec la température.

Tableau 23 : Energies de surfaces des échantillons de pâte non chauffée en fonction de leur formule ($mN.m^{-1}$)

	Réf	Marga
γ_s	24,0	29,1
γ_s^p	2,4	1,0
γ_s^d	21,6	28,1

Le remplacement de la surface hydrophobe par une surface hydrophile a permis de modifier l'interface afin de mettre en évidence la contribution thermodynamique.

II. 2. 1. 2. 2. Influence du contact avec une surface de haute énergie

Comme les résultats précédents semblent montrer que la formule Marga présente un caractère plus hydrophobe que la formule Réf jusqu'à 57 °C, des niveaux d'adhérence plus faibles étaient attendus pour la formule Marga au contact d'une surface hydrophile de haute énergie, que pour la formule Réf.

Au contact de la surface hydrophile, la rupture devient mixte dès 66 °C et le reste sur l'étendue de la gamme de températures. Les forces interfaciales sont plus fortes que les forces de cohésion du produit. Les énergies d'adhérence ont été relevées à 35 et 57 °C et comparées aux énergies sur surface hydrophobe (Figure 82).

L'énergie d'adhérence de la formule Marga à 35°C sur la surface hydrophile était plus faible que sur la surface hydrophobe, alors que l'inverse est observé pour la formule Réf. Ces résultats confortent

l'hypothèse d'une surface de pâte au caractère hydrophobe plus marqué pour la formule Marga. A 57 °C, la différence d'adhérence pour la formule Marga entre les deux surfaces devient très faible, ce qui met en évidence le fait que la contribution des propriétés de surface à cette température est faible.

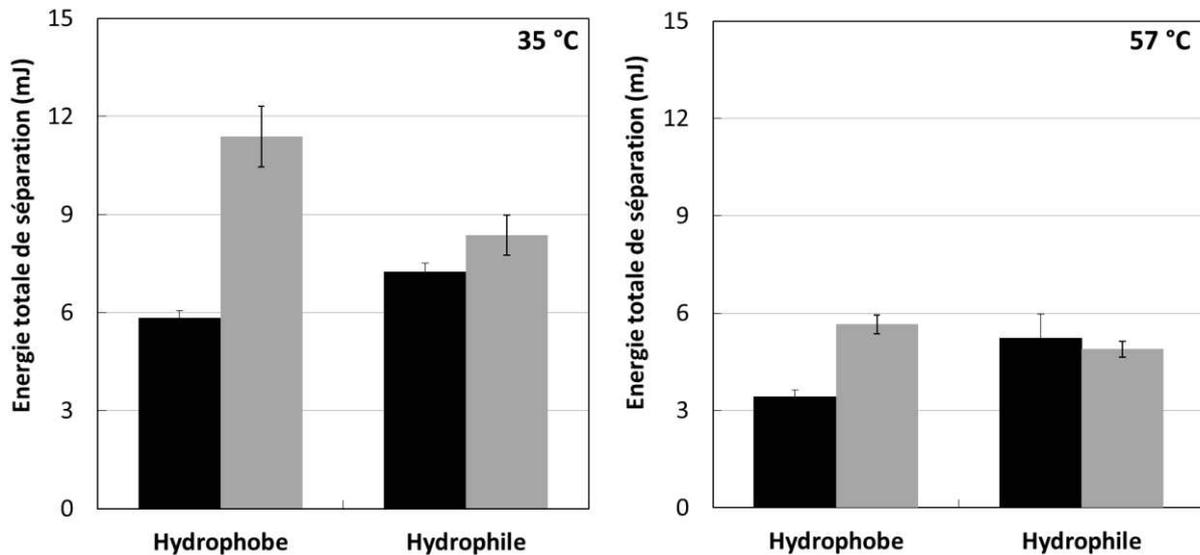


Figure 82 : Effet de la formule (Réf en noir et Marga en gris) sur l'énergie de séparation en fonction de la surface au contact, l'une hydrophobe et la seconde hydrophile pour deux températures différentes (35 °C et 57 °C).

II. 2. 2. Effet de l'ajout de fibres

L'ajout de fibres avait été identifié comme favorisant les problèmes de démoulage en usine. Toutefois, les chapitres précédents ont permis de préciser que l'ajout d'eau en compensation de l'ajout de fibres avait un rôle tout aussi important que les fibres elles-mêmes dans les forces de démoulage. Des auteurs ont en effet montré que la disponibilité en eau jouait un rôle sur la conformation des protéines du gluten (Bock & Damodaran, 2013) et donc potentiellement sur les propriétés d'adhésion des pâtes de farine. Des tests d'adhérence sont réalisés sur la formule non levurée Fibr2. Afin d'éviter au maximum de modifier des paramètres influençant les mesures d'adhérence, la pâte Fibr2 a été formulée de telle sorte que sa consistance soit la même que celle des deux formules précédemment traitées.

II. 2. 2. 1. Effet de l'ajout de fibres sur les propriétés viscoélastiques

L'effet formule a été étudié dans le but de mettre en évidence l'impact de l'incorporation de farine complète contenant une importante quantité de fibres, sur les propriétés viscoélastiques des pâtes (Figure 83). Globalement, peu de différences ont été mises en évidence entre les deux formules en fonction de la température. Toutefois, de petites différences peuvent être observées mais qui, étant donnés les niveaux ne permettront pas d'expliquer des différences d'adhérence. Les différences les plus flagrantes généralement rencontrées pour ce type de formule résident dans l'absorption d'eau de la pâte. En effet, la capacité d'absorption d'eau des fibres est très importante réduisant ainsi l'eau disponible à la formation du réseau de gluten. Ainsi, des mesures d'activité d'eau auraient permis d'avoir une première réponse sur ce paramètre, en complément des mesures de teneurs en eau. Or, la quantité

d'eau ajoutée à la formule Fibr2 a été ajustée afin de parvenir à une consistance similaire à celle de la formule Réf à 25 °C.

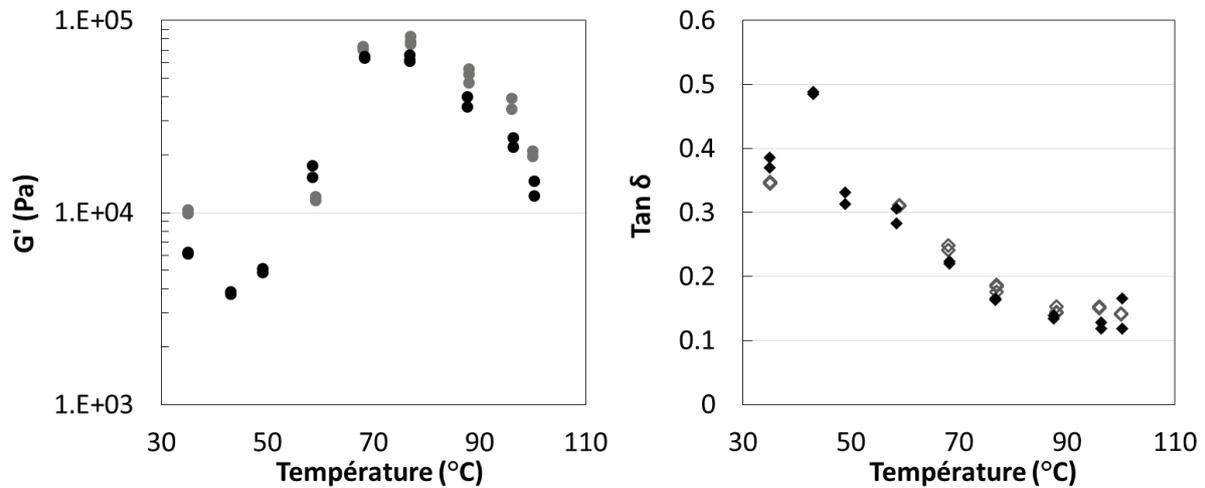


Figure 83 : Comparaison de l'effet de la température sur les modules élastiques et les $\tan \delta$ des pâtes Réf (formes noires) et Fibr2 (formes grises).

Les formules Fibr2 et Réf avaient des propriétés viscoélastiques assez proches et les différences observées ne devraient pas impacter les tests d'adhérence. Il aurait été intéressant de caractériser la formule Fibr2 aux grandes déformations car il a été montré que les propriétés viscoélastiques et les propriétés rhéologiques aux grandes déformations n'évoluent pas tout à fait de façon identique, même si globalement les deux ont montré une rigidification de la pâte sous l'effet de chauffage. Ceci est dû au fait que les valeurs de G' relèvent des propriétés des macromolécules. Dans le cas des grandes déformations, la structure complète de la pâte est sollicitée.

II. 2. 2. 2. Effet de l'ajout de fibres sur les propriétés d'adhérence de la pâte

L'adhérence de la formule Fibr2 n'a été étudiée qu'au contact de la surface de faible énergie. La Figure 84 montre d'une part que la force maximale évolue de la même façon pour les formules Fibr2 et Réf. F_{\max} étant impliquée dans la résistance à la déformation, ces résultats indiquent que l'ajout de fibres a peu d'effet sur ce paramètre lorsque la quantité d'eau est adaptée.

Dans la gamme de température intermédiaire, à 66 et 71 °C, le comportement de la formule à base de fibres diffère globalement peu de celui de la formule Réf. D'une part, F_{\max} évolue de la même façon pour les deux formules, ce qui indique que la rigidification liée à la coagulation des protéines s'opère pour les deux pâtes dans la même gamme de températures. Toutefois, un décalage de l'évolution de l'énergie d'adhérence est identifié et le mode de rupture à 72 °C devient mixte pour la formule Fibr2. Ce type de rupture pourrait s'expliquer par la présence de grosses particules fragilisant la structure de la pâte. Ainsi, les interactions cohésives pourraient être plus faibles que les interactions interfaciales, dans un domaine de températures déjà identifié comme caractéristique pour les autres formules.

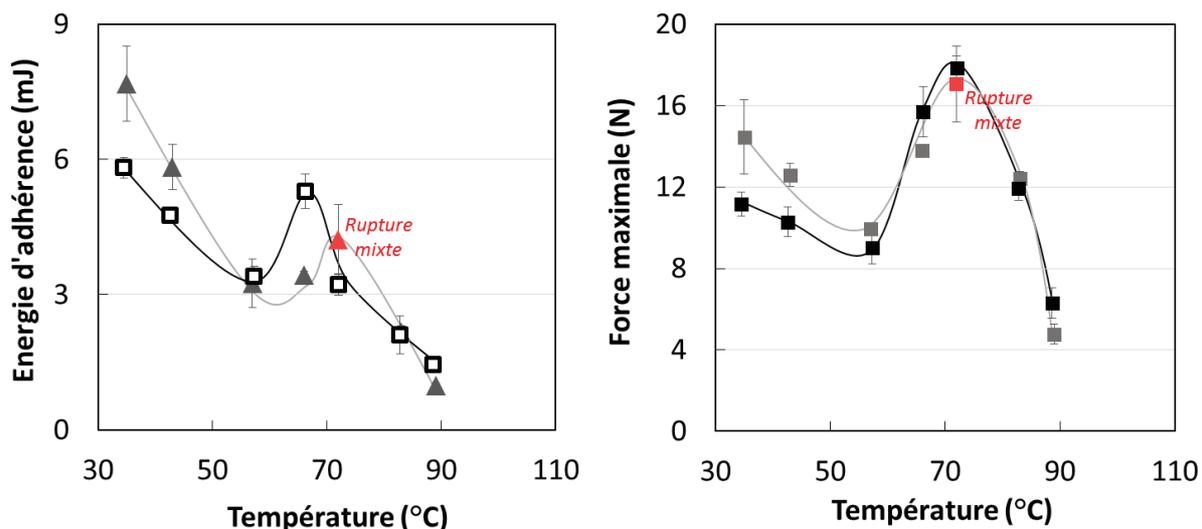


Figure 84 : Effet de la température sur l'adhérence (Energie totale d'adhérence (graphique de gauche) et Force maximale (graphique de droite)). Les formes noires vides et pleines correspondent à la formule Référence alors que les formes grises correspondent à la formule Fibr2.

La méthodologie développée a permis de formuler des hypothèses quant aux contributions gouvernant l'évolution d'adhésion au cours de la cuisson. Toutefois, l'interprétation de la totalité des phénomènes reste difficile du fait de la grande complexité du matériau étudié. En effet, la cuisson d'une pâte ne met pas en jeu un seul paramètre, les propriétés rhéologiques notamment, comme c'est souvent le cas dans le domaine des polymères. La cuisson de la pâte induit diverses réactions chimiques et transformations physico-chimiques et biochimiques qui se produisent simultanément et de façon souvent interdépendante. Etudier l'évolution des propriétés adhésives de pâtes de farine représente donc un véritable défi.

Par ailleurs, cette méthodologie n'est pas complètement représentative des interactions entre le moule et le produit en conditions réelles de cuisson, toutefois elle permet d'étudier l'évolution de l'adhésion de la pâte en début de cuisson. Ce point est intéressant dans la mesure où nous avons montré que les pains d'adhéraient plus aux moules en fin de cuisson. A 97 °C les échantillons de pâte présentaient encore des propriétés d'adhésion, mais il est possible d'envisager de chauffer davantage le produit au contact d'une surface, et d'identifier la température à laquelle le produit n'adhère plus à la surface solide. Cette information pourrait aider à la compréhension de la cuisson en moules et notamment si la surface au contact est caractéristique des surfaces des moules.

III Effet du vieillissement des moules sur l'adhérence de la pâte au cours de la cuisson

Afin de compléter l'étude sur l'effet du vieillissement des revêtements anti-adhésifs, des tests d'adhérence sont réalisés au contact de surfaces SIL 810 Réf et SIL 890, neuves et vieilles 800 cycles. Ces surfaces ont été découpées dans des moules de format industriel. Le but est ici de déterminer si le vieillissement a un effet sur l'évolution de l'adhésion du produit au moule au cours de la cuisson et si le vieillissement joue un rôle sur le temps à partir duquel le produit se détache de lui-même de la surface au contact.

Les tests d'adhérence sont effectués avec la pâte de formule Réf et les mesures sont réalisées à différentes températures : 35 °C, 57 °C, 66 °C, 72 °C, 83 °C et 97 °C. Les surfaces étant de forme rectangulaire (40 x 30 mm), la pâte est positionnée différemment par rapport aux tests précédemment décrits. Ainsi, la pâte est laminée puis déposée sur la surface chauffante du rhéomètre. La variante réside dans le fait de découper un disque de pâte de 25 mm de diamètre avant la mise au contact avec la surface solide. Le disque de pâte est donc plus petit que la surface solide. On considère que la pâte va s'étaler différemment que dans le cas des surfaces solides circulaire et où le surplus de pâte était découpé autour de la surface après la mise au contact.

La Figure 85 présente les valeurs d'énergie d'adhérence en fonction de la température de séparation pour chacune des quatre surfaces considérées. Les valeurs sont rapportées à la surface de contact entre produit et plaquette car la pâte a tendance à s'étaler légèrement sous l'effet de la température. Cet étalement est uniquement lié à la température mais aucune différence significative n'a été montrée entre les surfaces sur ce point.

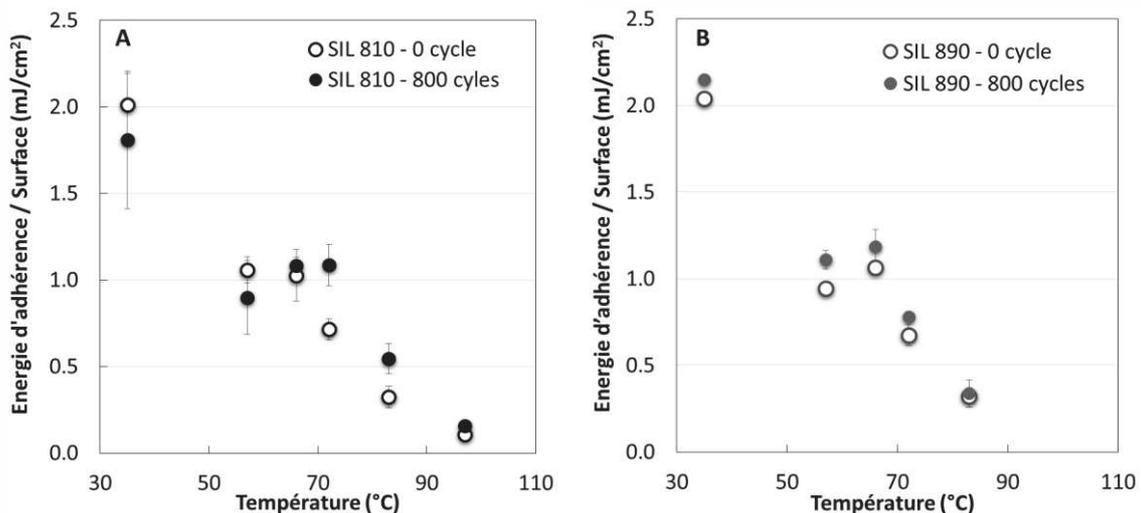


Figure 85 : Evolution de l'énergie d'adhérence en fonction de la température et du niveau de vieillissement des revêtements SIL 810 Référence (A) et SIL 890 (B) (n=3 sauf à 97 °C où n=1)

Comme dans le cas des surfaces modèles, pour les deux revêtements, et quel que soit l'état de vieillissement, une diminution globale de l'énergie d'adhérence est montrée avec l'augmentation de la température de séparation. Les revêtements sont ensuite considérés un par un. Aucune différence

significative n'a été mise en évidence entre les surfaces neuve et vieillie pour le revêtement SIL 810 Référence jusqu'à 66 °C. A 72 °C et 83 °C, l'énergie d'adhérence pour la surface vieillie devient légèrement supérieure à l'énergie obtenue avec la surface neuve alors que les énergies sont de nouveau comparables à 97 °C (Figure 85A). Le fait qu'à la température maximale l'adhérence de la pâte soit identique quelle que soit la surface, est en accord avec les observations faites sur moules en fin de cuisson. En effet, les énergies de démoulage pour ce revêtement montraient peu de différences en fonction du vieillissement. Par ailleurs, même si l'adhérence paraît plus importante entre 72 et 83 °C pour la surface vieillie, ces différences restent faibles.

Il semble par ailleurs que 97 °C ne soit pas une température suffisante pour atteindre une perte totale d'adhérence, même si la valeur est faible. Etant donnée l'allure des courbes, il est possible que l'adhérence soit nulle avant 110 °C. Ce qui est un peu différent des résultats des tests de démoulage au cours de la cuisson (petits moules) qui montraient une température de transition proche de 136 °C. Toutefois, il est difficile de comparer les deux types de tests notamment du fait des conditions de mises au contact entre surface et produit. En effet, le contact est forcé tout au long du test d'adhérence (2 N appliqués jusqu'à la séparation, soit 0,4 N/cm²), alors que la force appliquée sur le fond du pain est proche de 0,02 N/cm², mais certainement plus faible au niveau des bords, le pain ayant tendance à se rétracter au cours de la cuisson.

Pour le revêtement SIL 890 (Figure 85B), aucun effet significatif du vieillissement sur l'adhérence de la pâte à pain n'est identifié. Le vieillissement jusqu'à 800 cycles n'a pas d'effet sur l'évolution d'adhésion du produit au moule au cours de la cuisson en test d'adhérence.

Le fait que les mesures n'aient été effectuées que sur une zone du moule, rend toutefois délicat tout extrapolation des observations faites sur le rhéomètre aux phénomènes se produisant en moule. Il aurait été intéressant de faire une cartographie de l'état des propriétés anti-adhésives des différentes zones d'un moule afin d'identifier les points les plus affectés d'un moule, et de relier ces informations aux contraintes ou sollicitations accélérant le vieillissement de certaines zones en particulier. Toutefois, il est à noter qu'il sera toujours difficile de caractériser les arêtes et angles d'un moule.

Tout au long de ces tests d'adhérence, seules les forces d'adhésion ont été considérées, au regard toutefois des propriétés rhéologiques. Mais, malgré la faible épaisseur de produit (1 mm), on peut envisager une contribution des forces capillaires. Toutefois, le système étudié étant déjà très complexe, nous avons fait le choix de négliger ce paramètre dans cette étude. De plus, la séparation se faisant à chaud, il est peu probable que de l'eau condense à l'interface pâte/surface. Cependant, il serait intéressant de déterminer si une telle condensation peut se produire lors d'une séparation à plus basse température, dans le but de se rapprocher davantage des conditions de cuissons industrielles (où le pain est démoulé à une température plus faible que la température de cuisson).

Bilan chapitre 4 : Evolution de l'adhérence de la pâte au cours de la cuisson

- ❑ **Evolution de l'adhérence avec la température gouvernée par les contributions rhéologique et thermodynamique**
 - Diminution de l'affinité de la pâte pour la surface hydrophobe
 - Adhérence tend à augmenter à partir de 66 °C au contact d'une surface hydrophile
 - ❖ Rupture cohésive aux plus hautes températures
 - ❖ Ainsi, l'hydrophobicité de surface de la pâte pourrait diminuer
 - Zone caractéristique entre 56 °C et 72 °C
 - ❖ Balance entre comportement adhésif et cohésif
- ❑ **Effet formule :**
 - Caractère hydrophobe plus marqué en présence de margarine
 - Pas d'effet de l'ajout de fibres si la quantité d'eau est ajustée pour garder inchangée l'hydratation des protéines

Chapitre 5 Réactivité chimique à l'interface

Un des objectifs finaux du projet Satin était le développement d'un capteur de fluorescence sensible au vieillissement des revêtements et utilisable en usine. Cet objectif est basé sur l'hypothèse selon laquelle le vieillissement des revêtements anti-adhésifs pourrait influencer la production de néoformés relatifs à la réactivité chimique se produisant au cours de la cuisson. Il a été montré dans d'autres études, que la fluorescence était un bon outil pour suivre la réactivité chimique, notamment liée à la réaction de Maillard. Mais cette technique a, jusqu'à présent, majoritairement été utilisée pour le suivi de la qualité de produit sous forme liquide ou semi-solide. Une étude cependant a montré l'efficacité de la fluorescence frontale à évaluer l'impact du procédé sur la production de néoformés sur des produits céréaliers riches en sucres et lipides (Rizkallah et al., 2008).

L'objectif de ce chapitre a dans un premier temps été d'identifier des marqueurs représentatifs de la réactivité chimique caractéristique du pain de mie. Dans un second temps, il a été question de vérifier les hypothèses du projet concernant l'effet du vieillissement des revêtements sur la réactivité. Et dans un troisième temps, l'utilisation de la fluorescence frontale pour le suivi de la réactivité sur le pain a été étudiée.

Les trois marqueurs chimiques étudiés dans ce chapitre sont le furane, l'acrylamide et la N-(carboxyméthyl)-lysine (CML), chacun étant issu de voies de synthèse différentes. L'étude du furane a nécessité la mise au point d'une méthodologie suffisamment discriminante et sensible pour quantifier ce composé sur la croûte de pain, et pour mettre en évidence de faibles différences entre échantillons. Les deux autres composés ont été analysés par des laboratoires prestataires. De plus, le développement du capteur de fluorescence a été mené en collaboration avec une start-up (Spectralys Innovation, France) spécialisée dans ce type de dispositif d'analyse non destructive à destination des industriels.

I Choix des marqueurs de la réactivité chimique du pain

I. 1. Mise au point de la méthode de quantification du furane

I. 1. 1. Etude de faisabilité de l'utilisation de HS-trap pour la quantification du furane

La faisabilité de la méthode HS-trap pour la quantification du furane a été testée en analysant 4 solutions de concentrations en furane dans l'eau proches de 0,3 ng.g⁻¹, 1,2 ng.g⁻¹, 2,4 ng.g⁻¹ et 3,5 ng.g⁻¹ par l'intermédiaire du système HS-static automatique GC/MS et HS-trap automatique GC/MS. Les mêmes conditions GC/MS ont été appliquées et les intensités des pics obtenus pour le furane ont été comparées. La Figure 86 montre la linéarité de la réponse pour ces solutions dans la gamme de concentrations considérées. La méthode est sélective du fait de la séparation correcte de ce composé dans la colonne du GC mais également de la détection de l'ion 68 m/z de la molécule de furane et de l'utilisation du mode SIM.

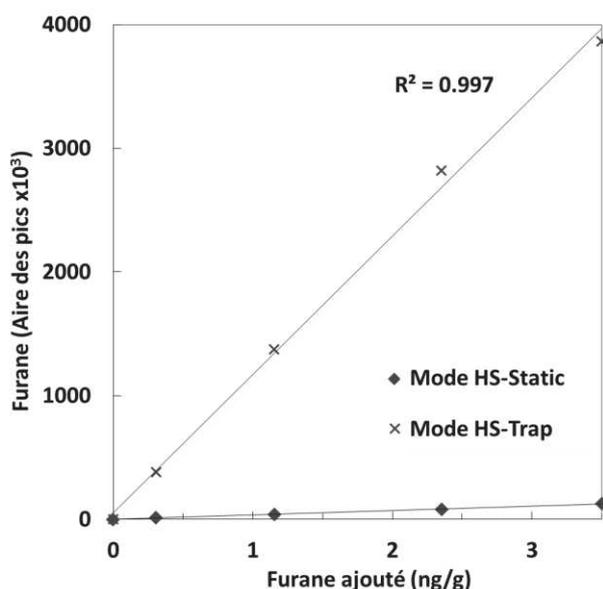


Figure 86 : Droite d'ajouts dosés du furane (68 m/z) obtenue par l'analyse en HS-static GC/MS (losange) et en HS-Trap GC/MS (croix)

Par ailleurs, les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) ont été déterminées graphiquement pour les deux méthodes, et comme étant respectivement 3 et 10 fois le rapport signal sur bruit obtenu en mode SIM pour des échantillons d'eau Milli-Q. Par HS-static, la LD est de 0,3 ng.g⁻¹ et la LQ de 1 ng.g⁻¹. Ces résultats sont cohérents avec la littérature et notamment les travaux de Becalski et al. (2005) qui sont parvenus à atteindre une LD de 0,1 ng.g⁻¹ dans des solutions aqueuses de furane et analysées dans des conditions identiques de thermostatisation. Par ailleurs, le mode HS-trap a permis d'atteindre une LD 10 fois plus faible (0,03 ng.g⁻¹) qu'avec la méthode précédente. Le système HS-trap est donc capable de concentrer de façon efficace le furane. Les limites de détection et de quantification, respectivement de 0,03 ng.g⁻¹ et 0,1 ng.g⁻¹, sont plus faibles que les limites obtenues par Becalski et al. (2005). Ces résultats montrent l'avantage d'utiliser la méthode HS-trap automatique GC/MS pour quantifier le furane à l'état

de traces. L'intérêt réside dans le fait de pouvoir quantifier de faibles différences lors du suivi de la réactivité.

I. 1. 2. Validation de la méthode sur des échantillons de pain

Le second objectif était de vérifier la possibilité d'utiliser cette méthode pour le dosage de furane dans des échantillons de croûte de pain. La méthode des ajouts dosés a été choisie pour la quantification en travaillant avec le ratio des signaux (furane/furane-d₄). Des pains de petit format ont été fabriqués spécifiquement pour cette étape de validation. Plus précisément, 3 fabrications de 6 pains ont été effectuées. Les pains d'une même fabrication étaient analysés comme un seul échantillon et les répétitions de fabrications considérées séparément. La Figure 87 montre une des trois droites indépendantes d'ajouts dosés, obtenue pour un échantillon de pain, sachant que chaque droite est obtenue à partir de différents lots de pains (donc différentes fabrications de pains).

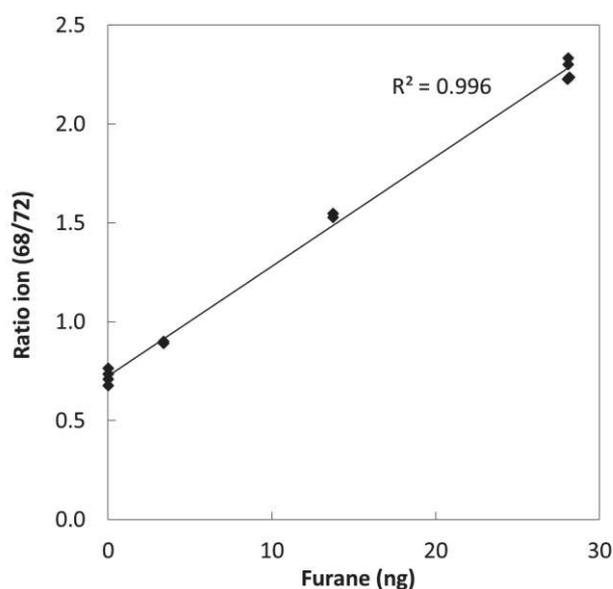


Figure 87 : Exemple de droite d'ajouts dosés pour la quantification du furane dans un échantillon de croûte de pain

Les coefficients de variation des trois répétitions sont très satisfaisants au regard de la complexité de la matrice ($R^2 = 0,996$; $0,990$ et $0,994$ respectivement). La quantité moyenne de furane détectée est de $15,1 \pm 1,1$ ng par g de croûte de pain (matière sèche). Cette valeur est plus haute que la limite de quantification de la méthode ($LQ = 0,1 \text{ ng.g}^{-1}$). La précision est de 2,3% si chaque répétition de fabrication est considérée séparément, mais elle s'élève à 7,3% s'il s'agit de la variabilité totale tenant compte de la fabrication, de l'échantillonnage et de l'analyse. Ces résultats sont tout à fait satisfaisants au regard de la variabilité obtenue par d'autres auteurs utilisant la technique HS-GC/MS. En effet, des études précédentes mettent en évidence une précision de 1,6% à 6% dans la quantification du furane dans des aliments pour bébés d'un seul lot et de 13 % lorsque la moyenne était faite sur plusieurs lots (Becalski et al., 2005; Zoller et al., 2007). La méthode HS-trap automatique GC/MS semble suffisamment sensible ($LQ = 0,1 \text{ ng.g}^{-1}$) et précise (variabilité < 3%) pour mettre en évidence de faibles différences de furane.

I. 2. Choix des marqueurs chimiques

I. 2. 1. Etude sur la formule Réf (à base de farine raffinée)

Le premier objectif a été de choisir des marqueurs représentatifs de l'effet de la réactivité chimique du pain au niveau de l'interface avec le moule. Le furane, l'acrylamide et la N-(carboxyméthyl)-lysine (CML) ont ainsi été étudiés. Ces trois composés sont représentatifs de différents voies de synthèse de la réaction de Maillard et/ou de caramélisation. La pertinence de ces trois marqueurs est étudiée pour une cuisson en moule SIL 810 Référence (0 cycle). Les formules Réf, Fibr1 et Indus sont utilisées pour ce choix.

La Figure 88 montre des quantités de furane dans la croûte de pain de mie de formule Réf, différentes selon qu'il s'agisse de la croûte prélevée au niveau des bords ou du fond. Après 20 min de cuisson dans un four à 200 °C, la température de l'interface pain-moule était de 170 °C au niveau des bords alors qu'elle atteignait 190 °C au niveau de fond. Ainsi, une plus forte réactivité était donc attendue au niveau du fond. Au contraire, les analyses mettent en évidence une plus grande quantité de furane au niveau des bords ($15,9 \pm 6,5 \text{ ng.g}^{-1}$ de matière sèche pour le moule neuf) qu'au niveau du fond ($2,3 \pm 0,2 \text{ ng.g}^{-1}$ de matière sèche pour le moule neuf). Ainsi, environ 5 fois plus de furane ont été quantifiés dans la croûte de bord. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que la température n'est le seul facteur gouvernant la réactivité à l'interface entre le pain et le moule. Les réactions de caramélisation et de Maillard sont également influencées par le taux d'humidité. La différence de teneur en eau de la croûte pourrait expliquer les différences de réactivité : la croûte prélevée au niveau du fond présente une teneur en eau plus importante ($20,6 \pm 3,6\%$ mat. tot.) que celle prélevée au niveau des bords ($14,8 \pm 1,8\%$ mat. tot.). Il est possible que la différence de teneur en eau entre fond et bords soit expliquée par un phénomène d'évaporation au cours du procédé de cuisson (Wagner et al., 2007). L'eau évaporée au niveau du fond du produit pourrait être piégée entre le pain et le moule, alors que l'eau évaporée au niveau des bords pourrait être libérée dans le four si le pain se rétracte et s'éloigne des bords laissant place à une lame d'air ouverte sur l'atmosphère du four. On peut donc penser que la réactivité pourrait être influencée si les contacts entre pain et moule sont modifiés du fait, par exemple d'un changement des propriétés de surface des moules.

Tout comme le furane, l'acrylamide est produit en plus grande quantité au niveau des bords que du fond (Figure 88). Des hypothèses identiques à celles avancées pour le furane, sont émises dans le cas de la production d'acrylamide. Ce processus semble affecter différentes voies de synthèse de la réaction de Maillard. En effet, alors que le furane n'est pas formé par une voie de synthèse en particulier, l'acrylamide est principalement synthétisé à partir d'asparagine entrant dans les voies réactionnelles de la réaction de Maillard.

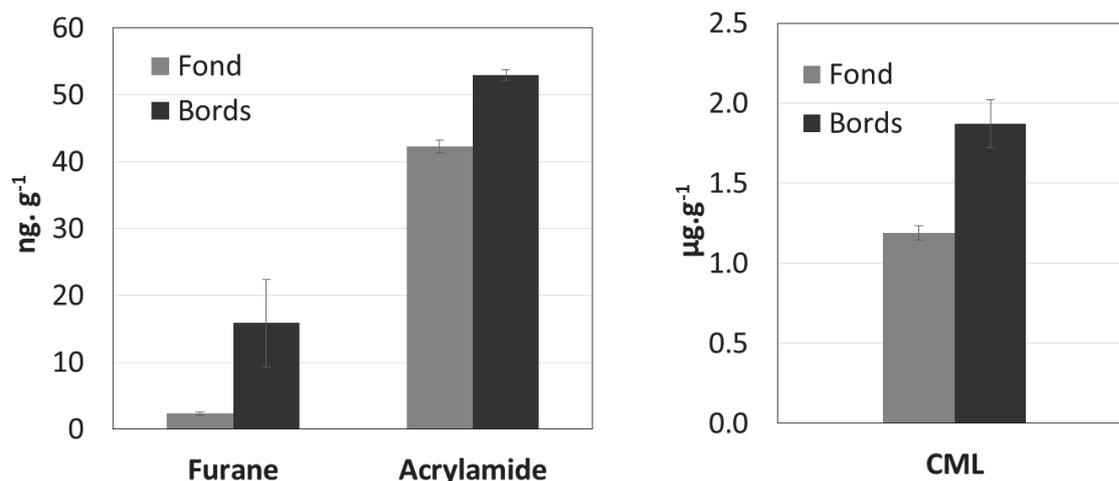


Figure 88 : Quantité de furane (par rapport à la mat. sec), acrylamide (par rapport à la mat. Tot) et CML (par rapport à la mat. Tot.) dans la croûte de pain de formule Réf et cuit en moule 0 cycle.

Le troisième marqueur étudié est la N-(carboxyméthyl)-lysine (CML). Ce résidu est formé au cours des réactions précoces de la réaction de Maillard à partir de résidus lysine. Une plus forte réactivité au niveau de la croûte prélevée sur les bords que sur le fond est confirmée (Figure 88). La CML se distingue toutefois des deux autres marqueurs par une quantité produite plus importante (1000 fois plus environ). Cette différence pourrait s'expliquer par une évaporation du furane et de l'acrylamide. La CML semble au contraire être un bon marqueur de la réactivité.

I. 2. 2. Effet formule sur la réactivité

L'objectif est de comparer trois, la formule Réf, la formule Fibr1 et la formule Indus. La formule Réf est la formule standard définie dans le cadre du projet Satin. Cette formule est préparée à partir d'une farine raffinée et ne contient pas d'émulsifiant. La formule Fibr1 est une déclinaison de la formule Réf dans laquelle une partie de la farine raffinée est remplacée par un mélange de céréales complètes (son et remoulage). Ce prémix contient également des émulsifiants de type de mono et diglycérides. La formule Indus est adaptée d'une formule fabriquée en usine. Elle contient la même proportion farine raffinée/céréales complètes que la formule Fibr2 mais la matière grasse est ajoutée sous d'huile de colza émulsionnée avec des mono et diglycérides. Un autre émulsifiant, le stéaroyllactate de sodium (SSL), est également ajouté à cette formule. De plus, sachant que la composition en acides aminés du son de blé et de la farine raffinée est différente, nous avons fait l'hypothèse que la quantité de néoformés pouvait être affectée par le changement de farine. Des quantités plus importantes d'acrylamide et de CML sont ainsi attendues pour les formules à base de farine complète. En effet, le son contient plus de globulines riches en lysine que la farine raffinée. D'autre part, il semble que la farine complète contienne environ deux fois plus d'asparagine que la farine raffinée (Feillet, 2000). Toutefois, aucune information relative à la production de furane sur ce sujet n'a été trouvée. Le nombre élevé de précurseurs du furane présents dans le pain rend difficile toute hypothèse.

Les résultats sont présentés dans la Figure 89. Les quantités d'acrylamide et de CML produites pour la formule Fibr1 sont significativement plus élevées que pour la Formule Réf. Ces résultats sont cohérents

avec les hypothèses formulées. Des auteurs avaient déjà fait ce constat concernant la production d'acrylamide et de résidus CML en présence de farine complète (Assar et al., 2009; Capuano et al., 2009).

Les quantités de furane ne sont significativement pas différentes. Toutefois, la très grande variabilité des résultats obtenus pour la formule Réf limite l'interprétation de ces résultats. En effet une tendance se dessine. La quantité de furane pourrait, tout comme les deux autres marqueurs, augmenter pour la formule Fibr1 par rapport à l'utilisation seule de farine raffinée.

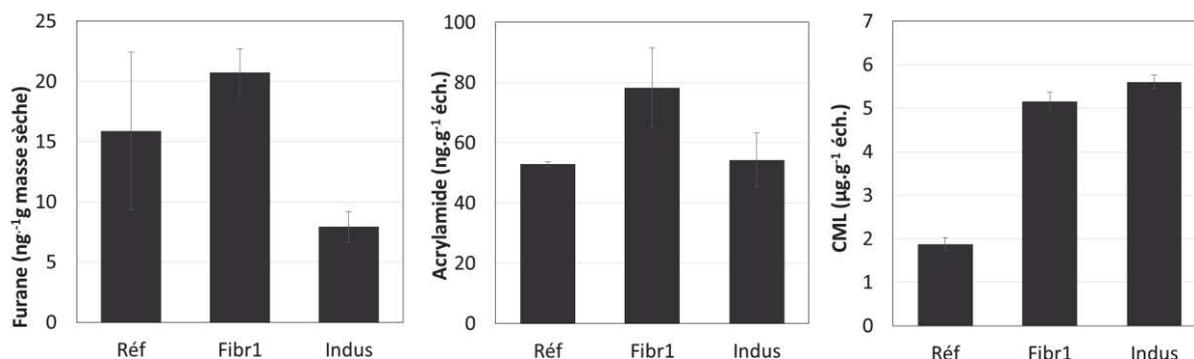


Figure 89 : Quantités de furane, d'acrylamide et de CML en fonction de la formule (moule 0 cycle de cuisson) Echantillons prélevés sur les bords.

Les résultats obtenus pour la formule Indus sont beaucoup moins catégoriques et semblent très dépendants du marqueur considéré (Figure 89). Alors que les quantités de furane et d'acrylamide sont plus faibles pour la formule Indus que pour formule Fibr1, les quantités de CML sont très proches. La proportion de farine raffinée et de prémix céréales est la même pour les deux formules. Toutefois, ces formules diffèrent par l'incorporation dans la formule Indus de nombreux additifs qui ne semblent pas affecter (sauf si compensation entre les réactions) la production de CML. En revanche, des ingrédients de la formule Indus limitent la formation de furane et d'acrylamide. L'ajout d'émulsifiants en quantités variables pourrait en effet intervenir sur la réactivité des lipides dans la formation du furane. L'action des différents enzymes pourrait également jouer un rôle dans la réactivité.

Globalement, le remplacement d'une quantité de farine raffinée par le prémix céréales contenant notamment du son de blé induit une augmentation de la quantité de néoformés et donc une augmentation de la réactivité. Toutefois, si l'ajout de prémix céréales est combiné avec celui d'additifs, certaines voies de synthèse semblent modifiées. En effet, les quantités de furane et d'acrylamide diminuent de nouveau. Les trois marqueurs sont représentatifs de différentes voies de synthèse, sensibles à la formule comme aux paramètres exogènes de la réaction (eau ou température). Ils sont donc retenus pour le suivi de la réactivité et la mise en évidence d'un effet du vieillissement des revêtements anti-adhésifs.

II Effet du vieillissement sur la réactivité chimique du pain

L'étude de l'effet du vieillissement des revêtements sur la réactivité est basée sur le fait que cette réactivité, se produisant au niveau de la croûte (bords et fond), va être influencée par les interactions entre moule et pain. Or, il a précédemment été mis en évidence que ces interactions étaient gouvernées par les propriétés des produits, mais également par les propriétés de la surface solide et dans ce cas, le moule. Il faut toutefois préciser que même si le pain n'adhère pas au moule, il peut être en contact avec ce dernier. L'effet du vieillissement des moules après 800 cycles (SIL 810 Référence) sur la réactivité chimique a été testé sur la formule Réf (Farine raffinée).

Les Figure 90 et Figure 91 donnent les quantités de furane, d'acrylamide et de CML en fonction du vieillissement des moules. Globalement, les différences en furane et en acrylamide, que ce soit au niveau du fond que des bords, ne sont pas significatives.

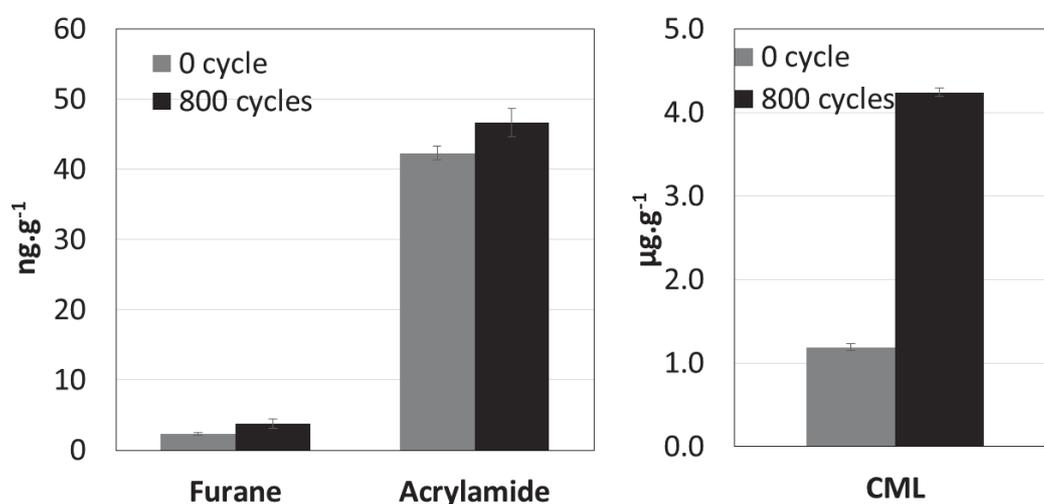


Figure 90 : Effet du vieillissement (0 et 800 cycles) sur la production de Furane, d'acrylamide et de CML au niveau de la croûte prélevée sur le fond des pains de formule Réf

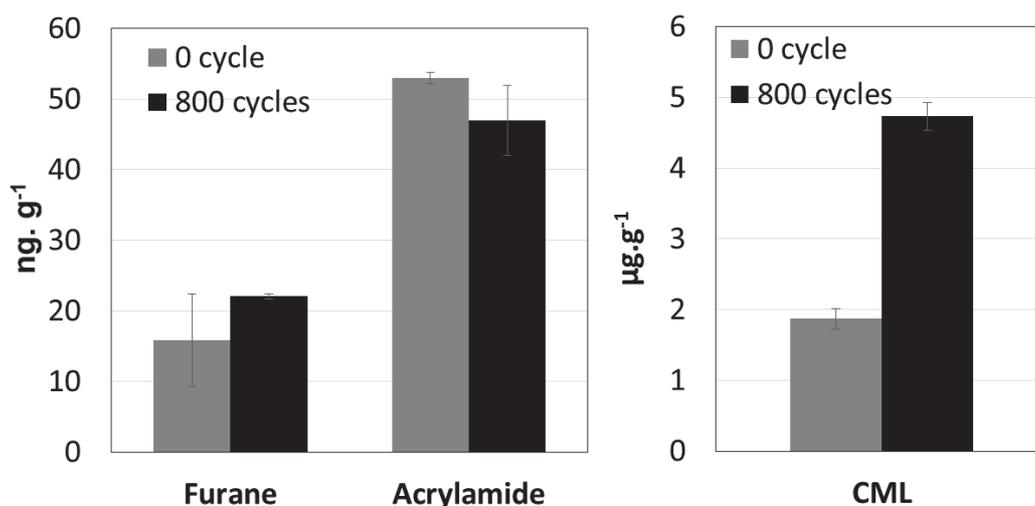


Figure 91 : Effet du vieillissement (0 et 800 cycles) sur la production de Furane, d'acrylamide et de CML au niveau de la croûte prélevée sur les bords des pains de formule Réf

En revanche, les analyses révèlent une plus grande quantité de CML dans les échantillons de croûte de pains cuits en moule vieilli 800 cycles, que de pains cuits en moule neuf. La quantité est respectivement multipliée par 2,5 et par 3,5 au niveau des bords et du fond.

Le vieillissement n'a pas d'effet probant sur la production de furane. Comme la production de ce dernier est régie par la présence de multiples précurseurs, nous nous attendions à ne voir aucun effet pour les deux autres précurseurs dont la production est beaucoup plus spécifique. De plus, aucun effet du vieillissement n'a été mis en évidence lors des tests de démoulage et des tests d'adhérence. Or, selon notre hypothèse, l'absence d'effet du vieillissement des moules sur l'évolution des interactions entre moule et pain ne devrait pas influencer les transferts thermiques et de matières lors de la cuisson. Le vieillissement des moules ne devrait donc pas influencer la réactivité à l'interface moule/pain. Cependant, la CML semble montrer un effet significatif du vieillissement des moules sur la réactivité chimique à l'interface. Une explication pourrait être qu'en adhérence les contacts sont à l'échelle macroscopique, contrairement à la réactivité chimique, où l'échelle atomique doit être considérée. De plus, la quantité de furane et d'acrylamide dans les échantillons de croûte n'est pas représentative de la réactivité du fait d'un équilibre entre production et évaporation, le vieillissement des moules pourrait, au regard de la CML, avoir un impact sur la production de néoformés.

III Effet sur le signal de fluorescence et utilisation et validation du modèle mathématique

Une des finalités du projet était de développer une méthode permettant d'évaluer le niveau de vieillissement des revêtements par fluorescence. Dans l'hypothèse où le niveau de vieillissement des revêtements est corrélé avec l'avancement de la réactivité au niveau de la croûte du pain, l'évaluation du niveau de vieillissement pourrait être indirectement déterminée par le suivi de la réactivité. Le but est donc de vérifier que la formation des marqueurs chimiques choisis (CML et acrylamide) est corrélée avec le signal de fluorescence. En industriel, il s'agira de relever une empreinte globale de la croûte de pain par fluorescence et d'étudier son évolution en fonction du vieillissement des moules. Plus précisément, nous souhaitons qu'un modèle relie les signaux de fluorescence à des données quantitatives sur les marqueurs. Un modèle prédictif de la réactivité et notamment de la quantité d'acrylamide et de CML a donc été développé par une entreprise prestataire. Ce modèle mathématique a été calibré grâce à la corrélation entre les résultats d'analyses chimiques conventionnelles de l'acrylamide et de la CML, et les résultats de fluorescence dont les mesures ont été effectuées sur les mêmes échantillons de pains. Le principe est ensuite, à partir de simples mesures de fluorescence dont les données sont traitées par le modèle mathématique, de prédire la quantité d'acrylamide ou de CML présents dans les échantillons.

Le modèle a été construit à partir de données obtenues sur des pains ayant subi des niveaux de cuisson différents (différents temps de cuisson) afin de maximiser la gamme d'étalonnage. Cette calibration a été effectuée sur des pains préparés uniquement avec la formule Réf (à base de farine raffinée). Toutefois, comme la formule a un effet sur la réactivité, et que différentes formules sont fabriquées sur la ligne de pains de mie en usine, le modèle doit être adapté à ces différentes formules. Aussi, l'objectif est double. Il s'agit d'une part de valider le modèle prédictif et sa fiabilité à identifier le niveau de vieillissement sur la formule Réf et en conditions normale de cuisson. D'autre part, il s'agit de valider le modèle prédictif sur les formules à base de farine complète car il a été montré que cet ingrédient influençait la réactivité. La formule Indus et la formule Fibr1 ont donc été étudiées.

III. 1. Validité de prédiction d'acrylamide et de CML dans des pains, en fonction du vieillissement

La Figure 92 compare les données d'acrylamide obtenues à partir d'analyses conventionnelles et à partir des prédictions, pour des échantillons préparés à partir de la formule Réf.

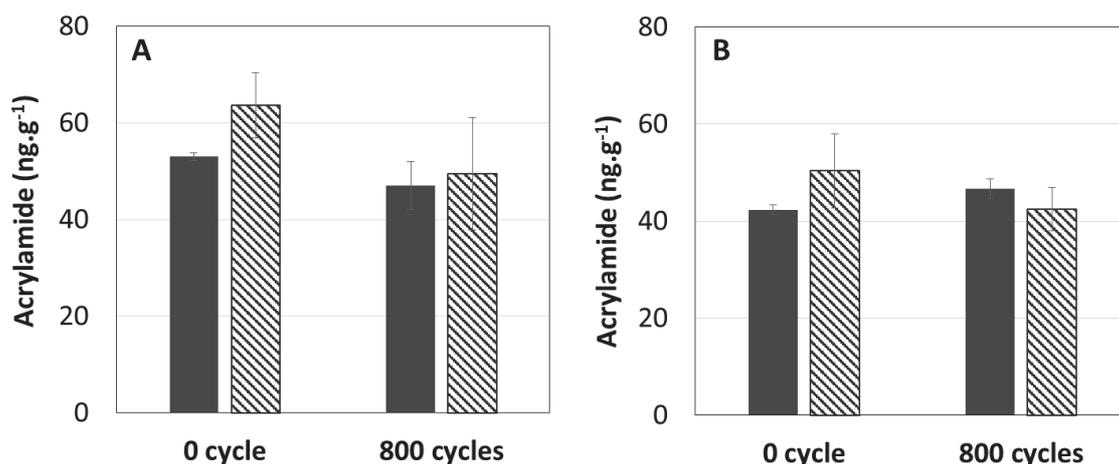


Figure 92 : Comparisons des données d'acrylamide issues d'analyses chimiques conventionnelles (formes pleines) et les données issues de la prédiction (formes striées) obtenue à partir du modèle mathématique associé au traitement des données de fluorescence pour des échantillons de croûte prélevés sur le fond (A) et les bords (B) de pains préparés à partir de la formule Réf et cuits dans les moules SIL 810 référence.

Aucune différence significative n'a été mise en évidence entre ces données, exceptée pour les échantillons prélevés au niveau des bords, cuits dans en moule neuf. Le modèle semble satisfaisant pour quantifier l'acrylamide. Par ailleurs, il était attendu qu'aucun effet vieillissement ne serait mis en évidence par les données issues de la prédiction. En effet, les analyses conventionnelles n'avaient déjà pas permis d'identifier de différence.

La Figure 93 compare les données de CML obtenues par prédictions et par analyses conventionnelles. Contrairement à l'acrylamide, les données de CML prédites ne correspondent pas à la quantité réelle présente dans le produit, elles sont en effet surestimées.

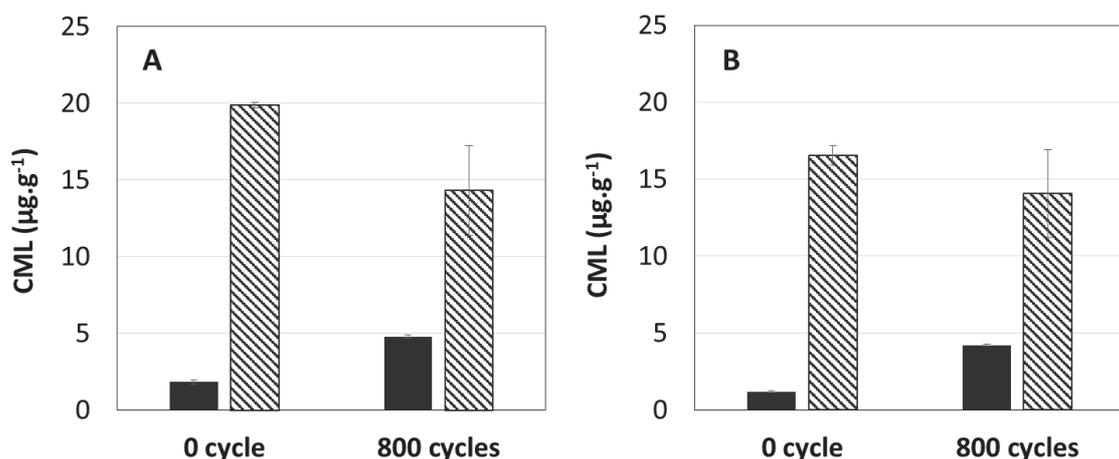


Figure 93 : Comparaison des données de CML issues d'analyses chimiques conventionnelles (formes pleines) et les données issues de la prédiction (formes striées) obtenue à partir du modèle mathématique associé au traitement des données de fluorescence pour des échantillons de croûte prélevés sur le fond (A) et les bords (B) de pains préparés à partir de la formule Réf et cuits dans les moules SIL 810 référence (valeurs de CML par rapport à mat. Tot.).

L'écart entre les valeurs prédites et les valeurs réelles pourrait s'expliquer par le fait que les conditions de fabrications de pains n'étaient pas exactement semblables lors des mesures pour la calibration que

lors de la validation du modèle. En effet, alors que la calibration a été faite à partir de mesures réalisées sur des pains de petit format, les tests de vieillissement et la validation du modèle ont été menés sur des pains de format industriel. Par ailleurs, l'évolution de la CML entre 0 et 800 cycles ne suit pas la même tendance selon la méthode d'analyse, ce qui doit être liée à la variabilité des prédictions. Cependant, il a été montré que la CML pouvait être un bon marqueur de la réactivité, ainsi il apparaît nécessaire d'améliorer le modèle. Un second modèle a été développé à partir de nouvelles données. Ceci a été décrit après avoir discuté de l'effet formule.

III. 2. Effet formule

La mise en place du capteur en usine suggère qu'il soit adapté à tout type de formules car les moules sont utilisés quelle que soit le pain fabriqué. Aussi, après l'étude de la formule avec farine raffinée, deux formules contenant de la farine complète sont étudiées, à savoir les formules Fibr1 et Indus. Ces formules contiennent également des émulsifiants contrairement à la formule Réf.

La Figure 94 compare les données issues d'analyses conventionnelles et celles issues des prédictions, et ce, pour l'acrylamide et la CML. Les prédictions d'acrylamide aussi bien que les prédictions de CML ne sont pas en accord avec les analyses conventionnelles pour la formule Fibr1. Les résultats sur la CML ne sont pas surprenant dans la mesure où la prédiction n'était pas satisfaisante avec la formule Réf qui a servi pourtant à construire le modèle. De plus, l'ajout de céréales complètes semble modifier la réactivité, et la prédiction en acrylamide pour cette formule n'est plus satisfaisante. En effet, la prédiction minimise la quantité d'acrylamide pour la formule Fibr1. Le modèle de calibration actuel n'est donc pas adapté à toutes les formules. Ces résultats mettent surtout en évidence le très faible nombre de données. Au contraire, la formule Indus pourtant préparée à partir de farine complète, présente une corrélation satisfaisante entre la prédiction et les données d'analyse conventionnelle pour l'acrylamide. La présence d'un émulsifiant supplémentaire (SSL) par rapport à la formule Fibr1 pourrait jouer un rôle. Cet émulsifiant est connu pour modifier la structure des protéines et notamment des protéines du gluten (Gómez et al., 2013). Cela pourrait hypothétiquement jouer sur la disponibilité en asparagine libre. Ces résultats sont également cohérents avec le fait que les différences de réactivité entre la formule Réf et la formules Fibr1 étaient faibles.

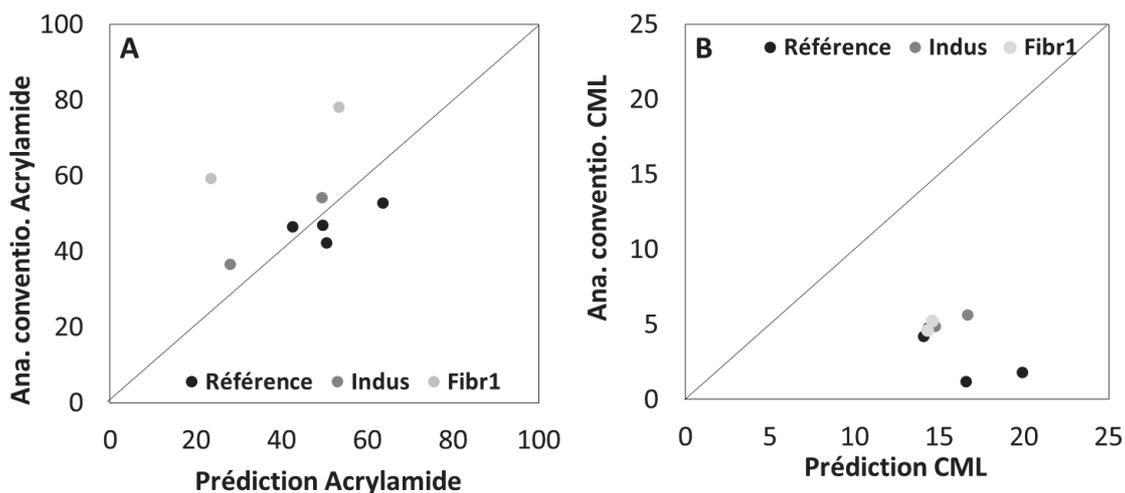


Figure 94 : Quantité d'Acrylamide (A) et de CML (B) en fonction des valeurs prédites.

Au regard des résultats aléatoires de la prédiction de l'acrylamide sur l'effet formule, et de la surestimation des quantités réelles de CML, la société Spectralys Innovation a effectué une nouvelle calibration du modèle en ajoutant une partie des données obtenues avec les tests de vieillissement et les tests de formulations (2/3 de ces données). Ces données présentent l'avantage d'être recueillies dans les mêmes conditions que les données qui serviront à la validation du modèle et lors de son utilisation en conditions réelles (fabrication en moule industriel). Ainsi, le modèle a été calibré à partir d'une gamme plus large de produits (notamment différentes formules) mais également avec un plus grand nombre de données. Ensuite, la seconde partie des résultats (1/3) a servi à la validation du nouveau modèle.

Le nouveau modèle de prédiction d'acrylamide et CML est désormais validé sur les formules Réf et Indus (Figure 95). Ainsi, le modèle développé pour l'utilisation du capteur pourra être utilisé sur des produits formulés à base de farine raffinée et à base de farine complète. En effet, la Figure 95 montre que les points sont proches des deux droites de régression linéaires, ce qui montre une corrélation satisfaisante entre les données prédites et les données mesurées. Toutefois, les quantités prédites principalement sur l'acrylamide ne correspondent pas tout à fait aux valeurs réelles. En effet, les valeurs prédites semblent légèrement sous-estimer les valeurs réelles pour les plus grandes concentrations.

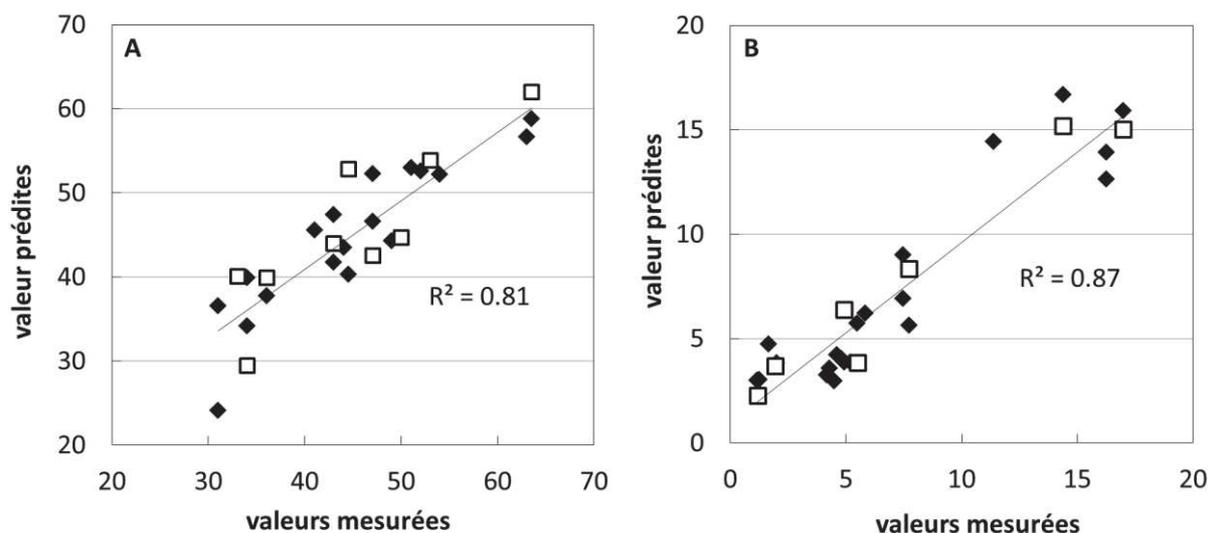


Figure 95 : Données prédites en fonction des valeurs mesurées par analyses conventionnelles pour l'acrylamide (A) et la CML (B). Données ayant servi à la calibration (losanges noirs) et données ayant servi à la validation (carrés vides) (Données fournies par Spectralys Innovation)

Ceci représente une première validation satisfaisante, mais il est indispensable de consolider le modèle et de procéder à une nouvelle validation avec un plus grand nombre de données.

Bilan chapitre 5 : Réactivité chimique à l'interface

- Peu d'effet du vieillissement sur la réactivité chimique dans la croûte de pain.**
Malgré tout, possible effet du vieillissement des revêtements sur la réactivité du pain (CML)
- Furane, Acrylamide et Carboxyméthyl-lysine représentatifs de la réactivité chimique du pain**
 - **Equilibre possible entre production et Evaporation pour furane et Acrylamide**
- Effet formule :**
 - **Farine complète / sans additif :** ↗ **de la production d'acrylamide et de CML**
(tendance identique pour le furane)
 - **Farine complète / avec additifs :**
 - Pas d'effet de la farine complète (ou compensation) sur la production de furane et d'acrylamide.
 - Pas d'effet des additifs sur la production de CML
- Fluorescence frontale : corrélation avec Acrylamide et CML**
 - **Prédiction des quantités pas encore optimale**
 - **Consolidation indispensable du modèle**

Discussion générale et Conclusion

La problématique de ce travail a évolué dans le contexte du projet Satin dont l'objectif principal était de fournir des connaissances sur les technologies liées à la fabrication de pain de mie en moule, pour un meilleur contrôle des risques chimiques associés aux revêtements perfluorés utilisés comme anti-adhésifs. De plus, il s'agissait d'évaluer le vieillissement de ces revêtements, et également de fournir une meilleure connaissance des interactions à l'interface moule/pain de mie en termes de réactivité à l'interface.

Les objectifs de la thèse étaient plus particulièrement d'identifier l'impact du vieillissement des moules sur les propriétés de surface des revêtements anti-adhésifs. Il s'agissait dans un deuxième temps d'identifier les conséquences du vieillissement sur l'adhésion du pain au moule en fin de cuisson et de déterminer les mécanismes conduisant à l'évolution de l'adhésion de la pâte à pain au cours de la cuisson. Le troisième objectif de la thèse était d'identifier les conséquences de l'évolution des interactions moules/pains en termes de réactivité à l'interface.

Deux types de revêtements PFA ont fait l'objet de cette étude. Par ailleurs, plusieurs formules de pains de mie déclinées à partir d'une formule référence ont été étudiées pour prendre en compte la variété des produits en contact avec les moules au cours de leur utilisation. Le choix des formules s'est basé sur un constat industriel mettant en avant des problèmes de démoulage plus fréquents avec l'avancement du vieillissement.

Il ressort de cette étude que globalement, le vieillissement des moules n'entraîne pas de modification importante des propriétés de surface des revêtements. En effet, la chimie de surface et notamment l'hydrophobicité n'est pas modifiée sous l'effet du vieillissement des moules. Seule une évolution des propriétés physiques des revêtements a été mise en évidence. Pour le revêtement SIL 810, la rugosité a tendance à diminuer avec le vieillissement du fait d'une probable abrasion, et ce quelle que soit la rugosité initiale du moule. En revanche, la rugosité augmente pour le second revêtement (SIL 890) avec l'apparition de rayures. Les revêtements PFA sont reconnus pour leur stabilité thermique et chimique, qui est en effet confirmée dans cette étude. Les propriétés chimiques ne sont en effet pas altérées outre

mesure en conditions d'utilisation industrielle, lors de contact avec des pains de mie. Cependant le vieillissement n'a été considéré qu'après seulement 800 cycles d'utilisation, ce qui est plus faible que temps habituel d'utilisation de ce type de moules avant reconditionnement.

Cependant, si les propriétés de surface des revêtements évoluent peu, un décollement des revêtements au niveau de la partie supérieure des moules peut parfois être observé au cours du vieillissement, laissant ainsi affleurer l'acier nu. Ce phénomène s'amorce généralement dans une zone où le moule n'est pas en contact avec le pain, ou en limite supérieure, pouvant conduire à des zones de contact ponctuelle acier/pain. Sans revêtement anti-adhésif, le pain va adhérer fortement rendant le démoulage impossible, même en fin de cuisson.

Outre ce cas extrême, l'évolution de la rugosité du fait du vieillissement des moules, n'a pas eu d'effet sur les forces de démoulage en fin de cuisson mesurées en laboratoire. Les modifications des surfaces des revêtements ne sont pas suffisantes pour impliquer davantage d'interactions entre le pain et moule. Le fait que le pain adhère à l'acier montre toutefois que les propriétés de surface de la surface en contact avec la pâte ont une réelle importance sur les interactions moule/produit.

Quel que soit le revêtement anti-adhésif PFA au contact du pain, et son niveau de vieillissement atteint dans le cadre de cette étude, les considérations précédentes sont propres aux forces de démoulage en fin de cuisson qui demeurent nulles ou très faibles. Or, il est connu que les pâtes de farine, avant cuisson, présentent un caractère collant qui peut conduire à une adhésion plus ou moins importante selon les surfaces en contact (W. Z. Chen & Hosney, 1995; D. Ghorbel & Launay, 1998). Les transformations physico-chimiques des produits pendant la cuisson modifient donc leurs propriétés adhésives. La question se pose alors de déterminer à quel moment la transition (produit adhésif / produit non adhésif) intervient et si le vieillissement des moules peut affecter le moment de cette transition.

Les forces de démoulage diminuent effectivement au cours de la cuisson lorsque le revêtement est neuf et de faible énergie (et hydrophobe) (SIL 810 Référence) et deviennent nulle avant la fin de la cuisson. La diminution de la teneur en eau de la croûte semble en partie à l'origine de ce phénomène. Il aurait été intéressant de suivre l'état physico-chimique de la croûte de pain au moment du démoulage et notamment de situer le produit par rapport à sa température de transition vitreuse. Des auteurs ont en effet montré sur d'autres produits que les mécanismes de détachement de films par séchage étaient contrôlés par la transition vitreuse du produit (Collares, Finzer, & Kieckbusch, 2004).

Comme réponse préliminaire, les différentes cuissons de pains réalisées ont été replacées sur un diagramme d'état construit par Cuq et al. (2003) pour une farine de blé (Figure 96). Il peut être ainsi mis en évidence que pour toutes les températures de cuisson inférieures à celle atteinte à 12 min, le produit n'a pas dépassé les températures de transition vitreuse ni de l'amidon ni des protéines au moment du démoulage du produit à 40°C. En revanche lorsque les conditions de cuisson conduisent à des teneurs en eau de la croûte, telles que la croûte peut être dans un état vitreux à 40°C (comme après 12 min de cuisson), limite de Tg de l'amidon et protéines, la force de démoulage est nulle. Il semble ainsi que cette théorie de la transition vitreuse pourrait s'appliquer à nos produits. Ces résultats nécessitent d'être validés par des analyses calorimétriques des croûtes de pain réels. Toutefois, cela appuie l'hypothèse

selon laquelle l'eau a un rôle indirecte sur l'adhésion des produits en contrôlant notamment les propriétés physico-chimiques. Dans le cas des tests d'adhérence, les conditions d'humidité de la pâte supérieures à 30% ou les températures de séparation supérieures à 90 °C impliquent que le produit est toujours à l'état caoutchouteux au moment de la séparation. En relation avec le concept de la transition vitreuse, ceci explique que le produit présente toujours des propriétés d'adhésion dans ces conditions.

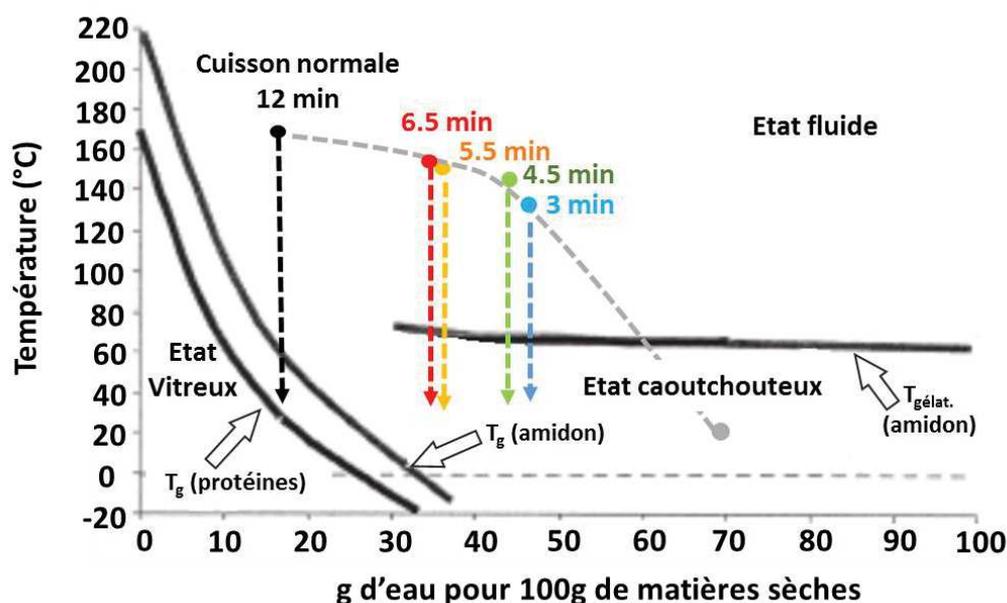


Figure 96 : Représentation schématique d'un diagramme d'état « température-teneur en eau » des deux composants principaux d'une farine de blé, où T_g correspond aux températures de transition vitreuse et $T_{g\acute{e}lat.}$ aux températures de gélatinisation de l'amidon en noir (Cuq et al., 2003). Les points correspondant aux cuissons de la formule Réf ont été placés sur le schéma (en couleur).

Les mesures de forces de démoulage présentent l'avantage d'être représentatives des conditions industrielles de cuisson et de démoulage. Cependant, ces mesures ne permettent pas de distinguer la contribution de chaque composante des forces de démoulage. Dans le but de se focaliser sur les propriétés d'adhésion des pâtes, des tests d'adhérence sur différents supports ont été mis au point. Ainsi, l'importance relative des propriétés rhéologiques des produits et des propriétés thermodynamiques des produits et des surfaces solides dans les phénomènes d'adhésion au cours de chauffage ont été déterminées.

L'adhérence d'une pâte est évaluée par une force maximale et par une énergie. Au contact, d'une surface de faible énergie, proche de celle des revêtements PFA, l'adhérence diminue globalement jusqu'à devenir nulle à des températures au-delà de 100°C. Un comportement spécifique entre 56 et 72 °C conduisant à un regain d'adhérence, est toutefois observé. Il résulte de transitions physico-chimiques au niveau du produit conduisant à des évolutions simultanées de la rhéologie du produit et de ses propriétés de surface. Dans le cas de contact avec des surfaces de fortes énergies, les interactions à l'interface entre la pâte et la surface deviennent supérieures aux propriétés cohésives de la pâte. La séparation des surfaces ne se fait plus totalement à interface mais également par rupture au sein du produit. La séparation devient même totalement cohésive au-delà de 72°C. Ces évolutions observées

sur des surfaces modèles pourraient permettre d'expliquer l'évolution d'adhésion de pain sur des moules en cours de vieillissement. Ainsi, tant que le revêtement PFA est présent et que ses propriétés chimiques ne changent pas, le pain est démoulé. Au contraire, en l'absence de revêtement, le pain peut adhérer assez fortement au moule. En effet, au niveau de ces zones, le pain est directement en contact avec l'acier nu, surface de forte énergie (en moyenne 40-50 mN.m⁻¹) et proche de la surface modèle testée de plus forte énergie. Des résidus de pains restent d'ailleurs collés, montrant une rupture mixte entre le pain et le moule. Il est toutefois à noter que contrairement aux surfaces modèles étudiées, l'acier peut être oxydé et présente une rugosité ou une porosité de surface qui peut influencer davantage l'adhésion.

Les propriétés adhésives de pâtes de farine non chauffées sont couramment mises au regard des propriétés viscoélastiques des ASP. En effet, l'adhérence diminue avec le module élastique G' , le produit adhésif vérifiant ainsi le critère de Dalhquist. Au contraire, pour les pâtes de farine chauffées, mais encore considérées comme ASP, au contact d'une surface de faible énergie (et hydrophobe), l'évolution des propriétés adhésives et des propriétés viscoélastiques suivent la même tendance. La part de la dissipation liée à la résistance de la pâte à la déformation semble donc importante dans l'évolution d'adhésion. Cette déviation du comportement d'un ASP pur est probablement due au fait que chauffer la pâte induit d'importantes transformations physico-chimiques et rhéologiques.

Par ailleurs, les propriétés de surface des pâtes crues et des pâtes en cours de cuisson peuvent être modulées par la formulation et notamment la nature des matières grasses utilisées. Sans modification des propriétés rhéologiques, l'adhérence des pâtes à base de margarine est supérieure à celle des pâtes à base d'huile de colza sur des surfaces hydrophobes, présentant même ponctuellement aux températures de transition du produit (65-70°C) une rupture mixte (adhésive/cohésive). Cependant les propriétés des surfaces en contact avec la pâte jouent un rôle majeur dans l'adhérence. Ainsi moduler les propriétés de surface de la pâte peut conduire à une modification du niveau d'adhérence sans changement de la dépendance à la température. En revanche, passer d'une surface de faible énergie, telles que les surfaces anti-adhésives, à des surfaces énergies plus élevées, modifie le mode de rupture au-delà d'une certaine température. Le passage d'une séparation adhésive à une séparation cohésive peut être obtenu. Les écarts des énergies de surfaces des surfaces au contact sont peut-être d'un ordre de grandeur supérieur à celui obtenu pour les pâtes de différentes formulations. De la même façon, les propriétés de surfaces de moules évoluant peu avec le vieillissement considéré (la surface conserve ses propriétés hydrophobes), il est finalement normal de ne voir aucune différence significative en termes d'adhérence sur les surfaces des moules (plaquettes découpées).

D'un point de vue général, l'adhérence d'une pâte de farine montre une forte dépendance de la surface au contact. La dépendance intervient à deux niveaux. Le premier concerne les conditions de mises en contact, pression et durée du contact. En effet les interactions varient en fonction de ces deux paramètres. Ceci pourrait expliquer les différences majeures d'adhérence entre l'étude d'Heddleson et al. (1993) et le présent travail. Avec un temps de contact réduit, Heddleson et al. (1993) montrent des niveaux d'adhérence plus faibles que nos résultats réalisés en conditions de contact plus long. On peut

imaginer que le temps de contact a un effet d'autant plus important que des transformations liées à la cuisson de la pâte se produisent au contact de la surface. Mais ceci n'a jamais été étudié auparavant. Le fait de procéder à un chauffage en contact avec la surface est un atout majeur du dispositif expérimental mis au point sur le rhéomètre. En effet, les conditions réelles de cuisson en moule (comprenant l'évolution des interactions au cours de la cuisson) sont davantage mimées par ce dispositif.

Bien que le dispositif expérimental de tests d'adhérence sur le rhéomètre rende possible le chauffage du produit au contact de la surface solide, une différence majeure existe entre le chauffage sur le rhéomètre et la cuisson en moule. En effet, sur le rhéomètre, le chauffage est réalisé en milieu confiné limitant les pertes en eau et la température ne dépasse pas 100 °C. Les conditions d'humidité et de température dans lesquelles se trouvent les échantillons ne sont pas favorables à une réactivité chimique. Le produit ne se colore d'ailleurs pas et aucune croûte n'est formée. Les conditions ne sont pas réunies, dans l'échelle de temps considérée, pour permettre aux réactions de Maillard et de caramélisation de se produire.

S'il n'a pas été possible de mettre en évidence de problème de démoulage en fonction des vieillissements des moules, il n'est pas exclu que les contacts puissent être différentes au cours de la cuisson selon l'état des surfaces pouvant induire des réactivités différentes. Dans le but de suivre la réactivité au niveau de la croûte de pain, le furane, l'acrylamide et la carboxyméthyl-lysine (CML) ont été choisis comme marqueurs chimiques car chacun est produit dans des conditions différentes. La CML est formée au cours des étapes précoces de la réaction de Maillard alors que l'acrylamide et le furane sont produits plus tardivement. Toutefois, les niveaux de CML sont de l'ordre du $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de produit alors que les niveaux des deux autres marqueurs sont 20 à 100 fois plus faibles. La disponibilité en précurseurs ne peut pas expliquer ces différences, suggérant ainsi qu'une partie du furane et de l'acrylamide se volatilise après leur production. Ainsi, un équilibre se crée entre production et volatilisation. La CML, résultats de la réaction de la lysine protéique, ne serait pas affectée par ce problème.

En conditions réelles de cuisson, la réactivité à l'interface entre le moule et le pain est dépendante des transferts thermiques et de matières entre le pain et le four, en tenant compte de la présence du moule. Ceci a été montré par une réactivité plus importante au niveau des bords des pains par rapport au fond. Malgré une température plus forte au fond des moules, la teneur en eau plus élevée limite les réactions. En revanche, le vieillissement n'entraîne pas d'effet majeur sur les interactions en fin de cuisson et au cours de la cuisson (adhérence au contact de surfaces neuves et vieilles 800 cycles et découpées dans les moules). Ainsi, aucun effet du vieillissement des moules n'était attendu en termes de réactivité.

Aucune différence de la concentration en furane ni en acrylamide n'a été observée confortant cette hypothèse. En revanche la quantification de la CML semble plus importante dans la croûte prélevée sur les échantillons cuits en moules vieillis. Le vieillissement des moules conduirait à une augmentation de la formation de la CML sans toutefois qu'une explication puisse être avancée. Au regard du faible nombre de répétitions, ces résultats sont à confirmer par des expériences complémentaires.

Outre le fait que les revêtements utilisés dans le projet Satin sont stables, et que leur vieillissement a montré peu d'effets sur la réactivité chimique, une méthode globale de suivi de la réactivité sur les pains

a été mise au point. Cette méthode a pour but d'être implantée en usine. Elle doit donc être simple et rapide à mettre en œuvre. Basée sur la fluorescence frontale, elle a l'avantage d'être non destructive. Partant du fait que la cinétique de formation de ces deux composés non fluorescents suit la cinétique du signal de fluorescence à des longueurs d'ondes spécifiques, un modèle prédictif a été mis au point. En effet, grâce à une intégration des données de CML et d'acrylamide issues d'analyses conventionnelles et des données issues de mesure de fluorescence, un modèle de calibration a été développé. Suite à la validation, il a été montré que le modèle présente une bonne corrélation des données réelles et prédites. Il faut toutefois relever que la validation préliminaire du modèle réalisé par Spectralys Innovation a été faite à partir du très faible nombre de données que nous leur avons fournies. Le modèle nécessite donc d'être consolidé.

Toutefois, dans l'état actuel, le modèle a l'avantage d'être valide sur des formules présentant une réactivité chimique différente, ce qui est indispensable pour un transfert du capteur en usine où plusieurs formules sont produites dans des moules identiques. En effet, la fluorescence est représentative de la réactivité qui dépend fortement de la formule. La calibration et la validation préliminaire ont été effectuées en incluant des pains préparés à partir de farine raffinée et des pains préparés à partir de farine complète (directement issues d'une formule industrielle). La formation de CML et d'acrylamide est dépendante de la quantité de précurseurs (arginine ou lysine), ce qui explique que ces composés sont formés en plus grandes quantité dans les formules à base de farine complète. L'utilisation de ce capteur est prometteuse puisqu'elle est parvenue à mettre en évidence les différences de CML et d'acrylamide dans les différentes formules.

Pour résumer, dans le contexte du projet Satin, le vieillissement des moules jusqu'à 800 cycles ne conduit pas à une augmentation des problèmes de démoulage. De plus, il semble que la réactivité soit très peu affectée par le vieillissement et ce quelle que soit la formule. Il ressort toutefois que les propriétés de surfaces au contact ont un effet plus important que la formule sur les interactions surface/produit. Ceci signifie que les propriétés interfaciales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adhésion des pâtes et pains. Bien que les propriétés du produit soient dépendantes de la température, le niveau d'adhésion est gouverné par les propriétés interfaciales de la surface au contact. Par ailleurs, les pâtes de farine se distinguent des adhésifs sensibles à la pression traditionnels par leur complexité. En effet, les ASP ne contiennent pas de solvant et seules les propriétés rhéologiques évoluent avec la température. Au contraire, les pâtes sont le siège de plusieurs réactions interdépendantes et simultanées, faisant de l'étude des propriétés adhésives de pâtes en fonction de la température un défi.

Toute la méthodologie de mesure d'adhérence développée au cours de cette thèse pourra être utilisée pour caractériser les propriétés adhésives de produits de formulation différentes ou d'autres types de revêtements en condition d'usage. Des études systématiques des propriétés de surface voire de topographie de revêtements pourraient ainsi être réalisées.

Il serait également intéressant d'étudier l'effet d'autres propriétés de surfaces, notamment les propriétés de rugosité de façon à établir une relation entre le niveau de rugosité, la viscosité du produit et les niveaux d'adhérence.

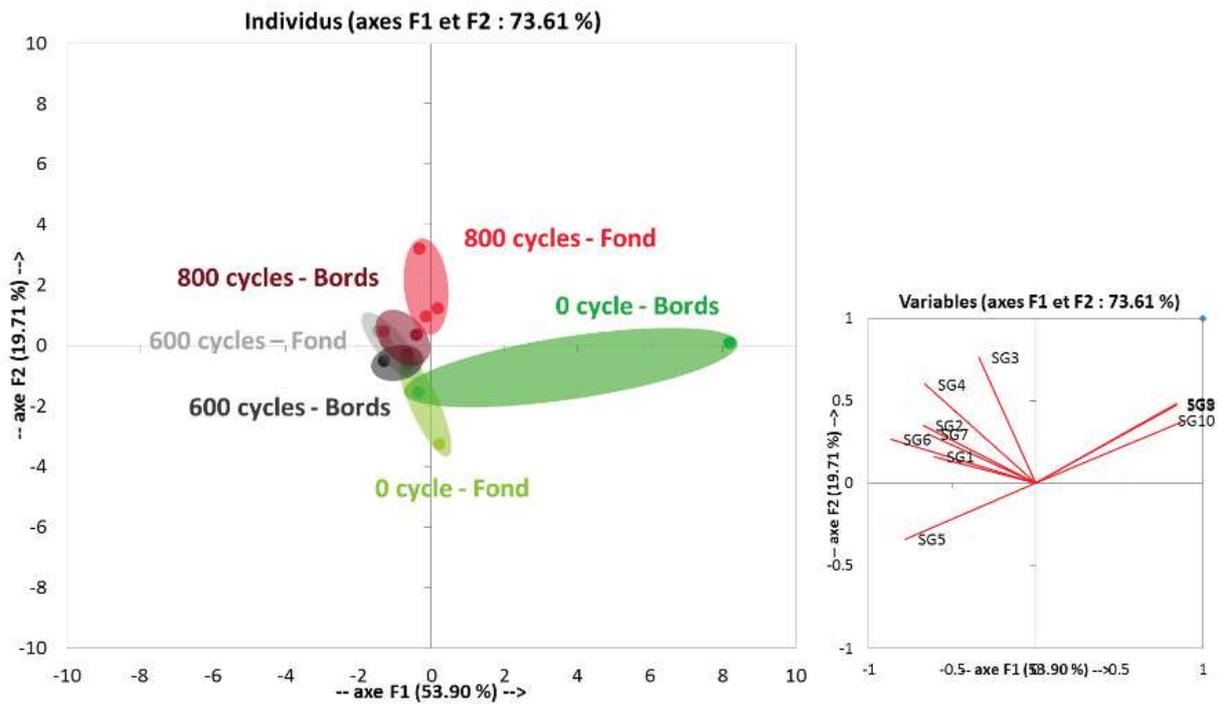
Par ailleurs, le système de mesure d'adhérence pourrait être utilisé également pour déterminer l'importance de la température de transition vitreuse dans les phénomènes de collage. Ainsi en contrôlant les températures de refroidissement avant séparation de la pâte, il pourrait être envisagé d'encadrer la température T_g afin de mettre en relation mesures propriétés d'adhérence et T_g .

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adhésion de la pâte au cours de la cuisson, il serait intéressant de suivre les modifications de surface de la pâte liées à la cuisson. En effet, nous avons avancé l'hypothèse selon laquelle les protéines du gluten jouant un rôle sur les propriétés de surface de la pâte. On pourrait en effet envisager de suivre l'évolution de protéines dans une pâte de farine en fonction de la température à l'aide d'un système d'ATR-IR chauffant. La transition entre 56 et 72 °C pourrait être appréhendée, ainsi que les différences inter-formules qui jouent sur le niveau d'adhérence.

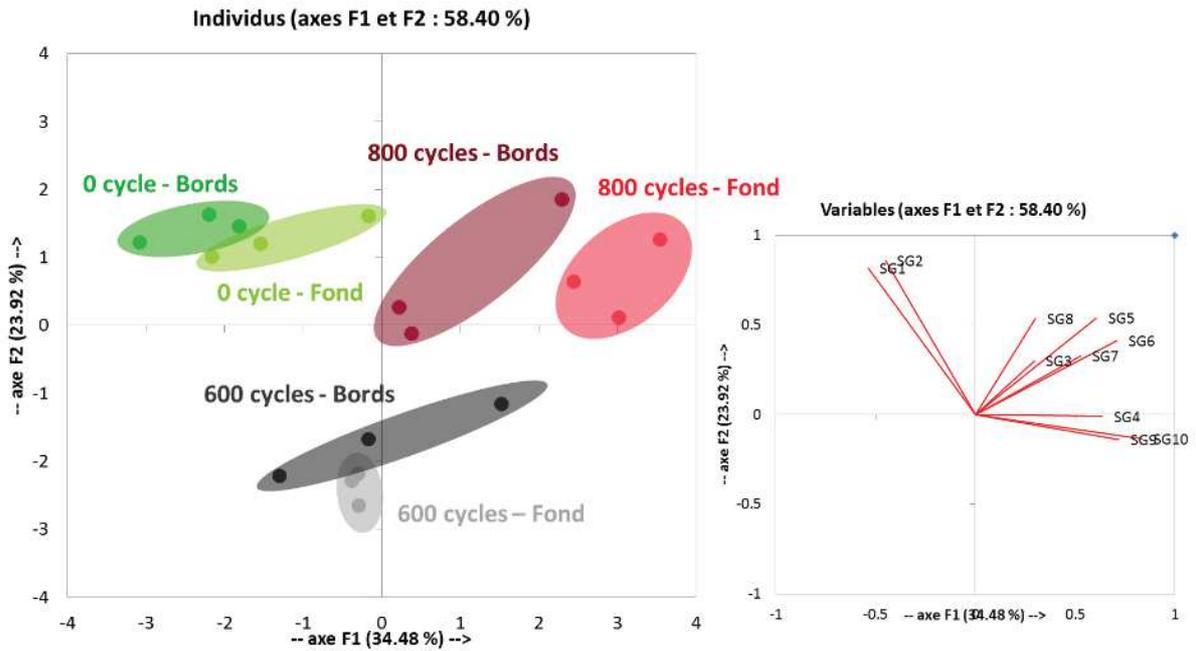
La limite du dispositif réside dans le fait que le milieu est confiné limitant les pertes en eau et bloquant ainsi la réactivité chimique. Or, on peut envisager que la réactivité chimique joue un rôle direct en produisant des composés présentant des propriétés adhésives. Deux solutions pourraient être mises en place pour forcer la réactivité : d'une part augmenter la température, tout en sachant que le milieu est confiné et que la teneur en eau pourrait rester élevée. D'autre part, il pourrait être envisagé de forcer la réactivité par l'ajout de réactifs de type mélange protéines et sucres réducteurs à l'interface.

Annexes

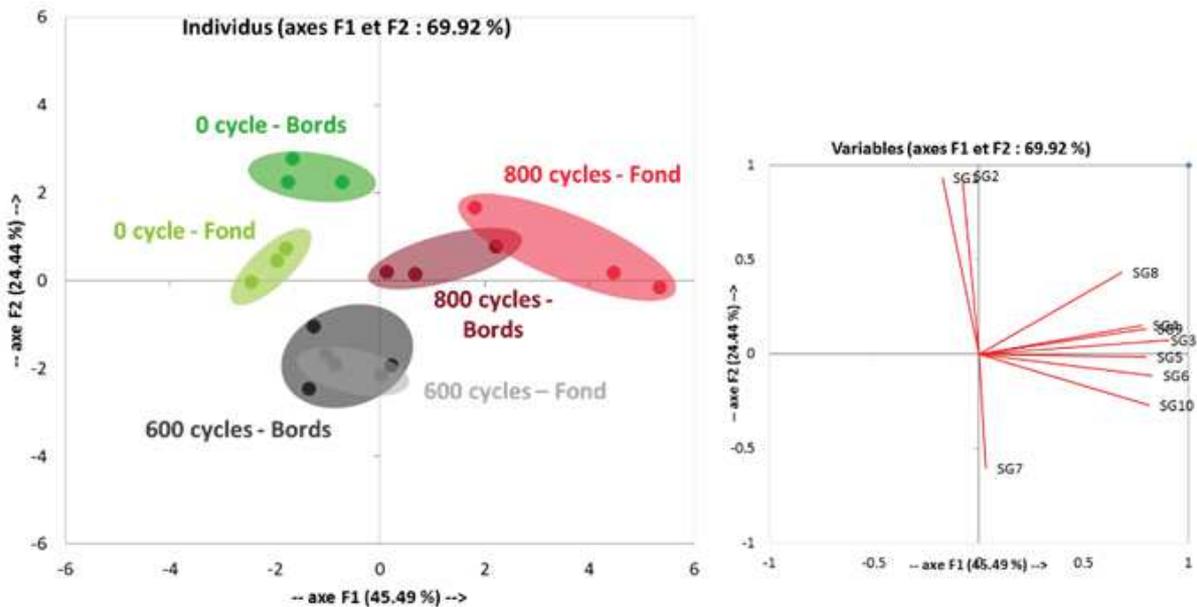
Annexe A : Représentation descriptive issue d'une analyse multivariée (analyse en composante principale ACP) de l'effet du vieillissement des revêtements (0 cycle, 600 cycles et 800 cycles) sur les signaux de fluorescence (transformés par un modèle PARAFAC en score – SG) acquis pour les moules SIL 810 Référence. Le plan des 2 premières composantes permet d'expliquer 73 % de l'information. Les échantillons ne sont pas discriminés dans ce cas.



Annexe B : Représentation descriptive issue d'une analyse multivariée (analyse en composante principale ACP) de l'effet du vieillissement des revêtements (0 cycle, 600 cycles et 800 cycles) sur les signaux de fluorescence (transformés par un modèle PARAFAC en score – SG) acquis pour les moules SIL 810 Rugueux. Les échantillons pourraient paraître discriminés. Toutefois, le plan des 2 premières composantes permet d'expliquer 58 % de l'information seulement et certains des scores sont relatifs à la diffusion de la lumière et non aux propriétés chimiques des revêtements. De plus, le moule neuf et le moule vieilli sont deux moules fabriqués dans les mêmes conditions mais sont deux moules distincts avec probablement de la variabilité qui pourrait expliquer leur explication.



Annexe C : Représentation descriptive issue d'une analyse multivariée (analyse en composante principale ACP) de l'effet du vieillissement des revêtements (0 cycle, 600 cycles et 800 cycles) sur les signaux de fluorescence (transformés par un modèle PARAFAC en score – SG) acquis pour les moules SIL 890. Le plan des 2 premières composantes permet d'expliquer 70 % de l'information. Comme dans le cas des moules SIL 810 Rugueux, les échantillons pourraient paraître discriminés, mais certains des scores sont relatifs à la diffusion de la lumière et non aux propriétés chimiques des revêtements. De plus, le moule neuf et le moule vieilli sont deux moules fabriqués dans les mêmes conditions mais sont deux moules distincts avec probablement de la variabilité qui pourrait expliquer leur explication.



Références bibliographiques

- Aboubacar, A., & Hamaker, B. (2000). Low Molecular Weight Soluble Starch and its Relationship with Sorghum Couscous Stickiness. *Journal of Cereal Science*, 31(2), 119–126.
- Acharid, a., Rizkallah, J., Ait-Ameur, L., Neugnot, B., Seidel, K., Särkkä-Tirkkonen, M., ... Birlouez-Aragon, I. (2012). Potential of front face fluorescence as a monitoring tool of neoformed compounds in industrially processed carrot baby food. *LWT - Food Science and Technology*, 49(2), 305–311.
- Adams, A., Van Lancker, F., De Meulenaer, B., Owczarek-Fendor, A., & De Kimpe, N. (2012). On-fiber furan formation from volatile precursors: a critical example of artefact formation during Solid-Phase Microextraction. *Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 897, 37–41.
- Ahmed, M. U., Thorpe, S. R., & Baynes, J. W. (1986). Identification of N-carboxymethyllysine as a degradation product of fructoselysine in glycated protein. *Journal of Biological Chemistry*, 261(11), 4889–4894.
- Ahrné, L., Andersson, C. G., Floberg, P., Rosén, J., & Lingnert, H. (2007). Effect of crust temperature and water content on acrylamide formation during baking of white bread: Steam and falling temperature baking. *LWT - Food Science and Technology*, 40(10), 1708–1715.
- Albert, a., Perez-Munuera, I., Quiles, a., Salvador, a., Fizman, S. M., & Hernando, I. (2009). Adhesion in fried battered nuggets: Performance of different hydrocolloids as preducts using three cooking procedures. *Food Hydrocolloids*, 23(5), 1443–1448. doi:10.1016/j.foodhyd.2008.11.015
- Anese, M., & Suman, M. (2013). Mitigation strategies of furan and 5-hydroxymethylfurfural in food. *Food Research International*, 51(1), 257–264.
- Ashokkumar, S., & Adler-Nissen, J. (2011). Evaluating non-stick properties of different surface materials for contact frying. *Journal of Food Engineering*, 105(3), 537–544.
- Assar, S. H., Moloney, C., Lima, M., Magee, R., & Ames, J. M. (2009). Determination of Nepsilon-(carboxymethyl)lysine in food systems by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry. *Amino Acids*, 36(2), 317–26. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18389168>
- Aufray, M. (2005). Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique , et de leurs constituants. *Ph D*.
- Aymonier-Marçais, A. (2001). *Modélisation d'adhésifs sensibles à la pression : Corrélation structure-propriétés de tack de copolymères acryliques synthétisés par voie radicalaire en émulsion*. Thesis, Université de Bordeaux 1, Bordeaux.
- Barron, C., Abécassis, J., Chaurand, M., Lullien-Pellerin, V., Mabilie, F., Rouau, X., ... Samson, M. F. (2012). Accès à des molécules d'intérêt par fractionnement par voie sèche Barron. *Innovations Agronomiques*, 19, 51–62.
- Becalski, A., Forsyth, D., Casey, V., Lau, B. P.-Y., Pepper, K., & Seaman, S. (2005). Development and validation of a headspace method for determination of furan in food. *Food Additives and Contaminants*, 22(6), 535–40.
- Berland, S., & Launay, B. (1995). Rheological properties of wheat flour doughs in steady and dynamic shear: Effect of water content and some additives. *Cereal Chemistry*, 72(1), 48–52.
- Besbes, E., Jury, V., Monteau, J.-Y., & Le Bail, A. (2013). Water vapor transport properties during staling of bread crumb and crust as affected by heating rate. *Food Research International*, 50(1), 10–19. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0963996912004000>
- Bianchi, F., Careri, M., Chiavaro, E., Musci, M., & Vittadini, E. (2008). Gas chromatographic–mass spectrometric characterisation of the Italian Protected Designation of Origin “Altamura” bread volatile profile. *Food Chemistry*, 110(3), 787–793.

- Bianchi, F., Careri, M., Mangia, A., & Musci, M. (2006). Development and validation of a solid phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of furan in baby-food. *Journal of Chromatography. A*, *1102*(1-2), 268–72. doi:10.1016/j.chroma.2005.10.056
- Birlouez-Aragon, I., Nicolas, M., Metais, A., Marchond, N., Grenier, J., & Calvo, D. (1998). A rapid fluorimetric method to estimate the heat treatment of liquid milk. *International Dairy Journal*, *8*(9), 771–777. doi:10.1016/S0958-6946(98)00119-8
- Birlouez-Aragon, I., Saavedra, G., Tessier, F. J., Galinier, A., Ait-Ameur, L., Lacoste, F., ... Lecerf, J. M. (2010). A diet based on high-heat-treated foods promotes risk factors for diabetes mellitus and cardiovascular diseases. *American Journal of Clinical Nutrition*, *91*(5), 1220–1226. doi:10.3945/ajcn.2009.28737
- Bloksma, A. H. (1980). Effect of heating rate on viscosity of wheat flour doughs. *Journal of Texture Studies*, *10*, 261–269.
- Bock, J. E., & Damodaran, S. (2013). Bran-induced changes in water structure and gluten conformation in model gluten dough studied by Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Hydrocolloids*, *31*(2), 146–155. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.10.014>
- Bro, R. (1997). PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, *38*(2), 149–171. doi:10.1016/S0169-7439(97)00032-4
- Broyart, B., Trystram, G., & Duquenoy, A. (1998). Predicting colour kinetics during cracker baking. *Journal of Food Engineering*, *35*(3), 351–368. doi:10.1016/S0260-8774(98)00021-1
- Buléon, a, Colonna, P., Planchot, V., & Ball, S. (1998). Starch granules : structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolécules*, *23*(2), 85–112. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9730163>
- Cadden, A.-M. (1988). Moisture Sorption Characteristics of Several Food Fibers. *Journal of Food Science*, *53*(4), 1150–1155. Retrieved from <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2621.1988.tb13550.x>
- Capuano, E., Ferrigno, A., Acampa, I., Serpen, A., Açar, Ö. Ç., Gökmen, V., & Fogliano, V. (2009). Effect of flour type on Maillard reaction and acrylamide formation during toasting of bread crisp model systems and mitigation strategies. *Food Research International*, *42*(9), 1295–1302. doi:10.1016/j.foodres.2009.03.018
- Chen, J., Feng, M., Gonzalez, Y., & Pugnali, L. A. (2008). Application of probe tensile method for quantitative characterisation of the stickiness of fluid foods. *Journal of Food Engineering*, *87*(2), 281–290.
- Chen, W. Z., & Hosney, R. C. (1995). Development of an Objective Method for Dough Stickiness. *LWT - Food Science and Technology*, *28*(5), 467–473.
- Claus, A., Schreiter, P., Weber, A., Graeff, S., Herrmann, W., Claupein, W., ... Carle, R. (2006). Influence of agronomic factors and extraction rate on the acrylamide contents in yeast-leavened breads. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *54*(23), 8968–8976. doi:10.1021/jf061936f
- Collares, F. ., Finzer, J. R. ., & Kieckbusch, T. . (2004). Glass transition control of the detachment of food pastes dried over glass plates. *Journal of Food Engineering*, *61*(2), 261–267. doi:10.1016/S0260-8774(03)00098-0
- Couch, M. ., & Binding, D. . (2003a). An experimental study of the peeling of dough from solid surfaces. *Journal of Food Engineering*, *58*(4), 299–309. doi:10.1016/S0260-8774(02)00338-2
- Couch, M. a., & Binding, D. M. (2003b). An experimental study of the peeling of dough from solid surfaces. *Journal of Food Engineering*, *58*, 299–309. doi:10.1016/S0260-8774(02)00338-2
- Creton, C., Hooker, J., & Shull, K. R. (2001). Bulk and interfacial contributions to the debonding mechanisms of soft adhesives: Extension to large strains. *Langmuir*, *17*(16), 4948–4954. doi:10.1021/la010117g
- Cuq, B., Abecassis, J., & Guilbert, S. (2003). State diagrams to help describe wheat bread processing. *International Journal of Food Science and Technology*, *38*(7), 759–766. doi:10.1046/j.1365-2621.2003.00748.x
- Davidou, S., Michon, C., Ben Thabet, I., & Launay, B. (2008). Influence of shaping and orientation of structures on

- rheological properties of wheat flour dough measured in dynamic shear and in biaxial extension. *Cereal Chemistry*. doi:10.1094/CCHEM-85-3-0403
- Dhaliwal, A. S., Mares, D. J., & Marshall, D. R. (1990). Measurement of dough surface stickiness associated with the 1B/1R chromosome translocation in bread wheats. *Journal of Cereal Science*, 12(2), 165–175. doi:10.1016/S0733-5210(09)80098-2
- Dobraszczyk, B. J. (1996). The rheological basis of dough stickiness. *Journal of Texture Studies*, 28(1997), 139–162.
- Dobraszczyk, B. J., & Morgenstern, M. P. (2003). Rheology and the breadmaking process. *Journal of Cereal Science*, 38(3), 229–245.
- Donald, A. M., Kato, K. L., Perry, P. a, & Waigh, T. a. (2001). Scattering Studies of the Internal Structure of Starch Granules. *Starch - Stärke*, 53(10), 504–512. Retrieved from [http://dx.doi.org/10.1002/1521-379X\(200110\)53:10<504::AID-STAR504>3.0.CO;2-5](http://dx.doi.org/10.1002/1521-379X(200110)53:10<504::AID-STAR504>3.0.CO;2-5)
- Dreese, P. C., Faubion, J. M., & Hosney, R. C. (1988). Dynamic rheological properties of flour, gluten, and gluten-starch doughs. Temperature-dependent changes during heating. *Cereal Chemistry*, 65(4), 348–353.
- Dupeyrat, M. (1989). Méthode de mesure de la tension superficielle ou interfaciale. In *Phénomènes d'interface, Agents de surface : Principes et modes d'action* (Technip.). Paris, Rueil-Malmaison: Insitut Fraçais du Pétrole.
- Ebnesajjad, S. (2011). *Introduction to Fluoropolymers. Applied Plastics Engineering Handbook*. Elsevier. doi:10.1016/B978-1-4377-3514-7.10004-2
- EFSA. (2015). *L'évaluation des risques expliqué par l'EFSA : L'acrylamide dans les aliments*.
- Ermis, E., Farnish, R. J., Berry, R. J., & Bradley, M. S. a. (2011). Centrifugal tester versus a novel design to measure particle adhesion strength and investigation of effect of physical characteristics (size, shape, density) of food particles on food surfaces. *Journal of Food Engineering*, 104(4), 518–524.
- Ewart, J. A. D. (1967). Amino acid analyses of glutenins and gliadins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 18, 111–115.
- Fan, X. (2005). Formation of furan from carbohydrates and ascorbic acid following exposure to ionizing radiation and thermal processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(5 mL), 7826–7831. doi:10.1021/jf051135x
- Feillet, P. (2000). *Le grain de blé : Composition et utilisation* (INRA Editi.).
- Fellers, D. A., Mossman, A. P., & Suzuki, H. (1983). Rice stickiness. II. Application of an Instron method to make varietal comparisons and to study modification of milled rice by hot-air treatment. *Cereal Chemistry*, 60(4), 292–295.
- Fromberg, A., Sisse, F., & Granby, K. (2014). Furan in heated processed foods products including home cooked food products and ready-toeat products. *Czech Journal of Food Sciences*, 32(5), 443–448.
- Fu, M. X., Requena, J. R., Jenkins, A. J., Lyons, T. J., Baynes, J. W., & Thorpe, S. R. (1996). The advanced glycation end product, Ne-(carboxymethyl)lysine, is a product of both lipid peroxidation and glycooxidation reactions. *Journal of Biological Chemistry*, 271(17), 9982–9986. doi:10.1074/jbc.271.17.9982
- Gent, A. N., & Kim, H. (1990). Effect of contact time on tack. *Rubber Chemistry and Technology*, 63(4), 613–623. Retrieved from <http://rubberchemtechnol.org/doi/pdf/10.5254/1.3538277>
- Gent, A. N., & Schultz, J. (1972). Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Material. *The Journal of Adhesion*, 3(4), 281–294.
- Ghorbel, D. (1998). *Propriétés d'adhérence des pates de farine de blé. Méthodes d'évaluation, rôle des énergies libres de surface et du comportement rhéologique des pates*. Thesis, ENSIA - Massy.
- Ghorbel, D., & Launay, B. (1998). Propriétés d'adhésion des pâtes de farine de blé. Les Cahiers de rhéologie,

- 16(1), 159–166.
- Ghorbel, D., & Launay, B. (2014). An investigation into the nature of wheat flour dough adhesive behaviour. *Food Research International*, 64, 305–313.
- Ghorbel, D., Launay, B., & Heyd, B. (2003). Improved method for measuring wheat flour dough pressure-sensitive adhesiveness. *Cereal Chemistry*, 80(6), 732–739.
- Glassmaker, N. J., Hui, C. Y., Yamaguchi, T., & Creton, C. (2008). Detachment of stretched viscoelastic fibrils. *European Physical Journal E*, 25(3), 253–266. doi:10.1140/epje/i2007-10287-y
- Goesaert, H., Leman, P., & Delcour, J. a. (2008). Model approach to starch functionality in bread making. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(15), 6423–6431.
- Gómez, A. V., Ferrer, E. G., Añón, M. C., & Puppo, M. C. (2013). Changes in secondary structure of gluten proteins due to emulsifiers. *Journal of Molecular Structure*, 1033, 51–58. doi:10.1016/j.molstruc.2012.08.031
- Good, R. J., & Chaudhury, M. K. (1991). Theory of adhesion force across interfaces 1. The Lifshitz-Van Der Waals component of interaction and adhesion. In *Fundamentals of Adhesion* (Plenum Pre., pp. 137–151). New York - London: Lee, L. H.
- Graham, P., Stone, M., Thorpe, A., Nevell, T. G., & Tsibouklis, J. (2000). Fluoropolymers with very low surface energy characteristics. *Journal of Fluorine Chemistry*, 104(1), 29–36. doi:10.1016/S0022-1139(00)00224-4
- Hammond, F. H. (1989). Tack. In D. Satas (Ed.), *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology* (2nd ed., pp. 38–60). New York: Van Nostrand Reinhold.
- Heddleson, S. S., Hamann, D. D., & Lineback, D. R. (1993). The dahlquist criterion applicability of a rheological criterion to the loss of pressure sensitive tack in flour water dough. *Cereal Chemistry*, 70(6), 744–748.
- Heddleson, S. S., Hamann, D. D., Lineback, D. R., & Slade, L. (1994). Pressure-Sensitive Adhesive Properties of Wheat Flour Dough and the Influence of Temperature, Separation Rate, and Moisture Content. *Cereal Chemistry*, 71(6), 564–570.
- Hirte, A., Hamer, R. J., Meinders, M. B. J., & Primo-Martín, C. (2010). Permeability of crust is key to crispness retention. *Journal of Cereal Science*, 52(2), 129–135. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcs.2010.04.004>
- Howling, D. (1989). Mechanisms of starch enzymolysis. *International Biodeterioration*, 25(1-3), 15–19. doi:10.1016/0265-3036(89)90024-9
- Hsia H. Y., Smith D. M., S. J. F. (1992). Rheological Properties and Adhesion Characteristics of Flour-Based Batters for Chicken Nuggets as affected by Three Hydrocolloids. *Journal of Food Science*, 57(1), 16–18. doi:10.1111/j.1365-2621.1992.tb05414.x
- Huang, W. N., & Hosney, R. C. (1999). Isolation and Identification of a Wheat Flour Compound Causing Sticky Dough. *Cereal Chemistry Journal*, 76(2), 276–281.
- Hull, G. L. J., Woodside, J. V., Ames, J. M., & Cuskelly, G. J. (2012). Nε-(carboxymethyl)lysine content of foods commonly consumed in a Western style diet. *Food Chemistry*, 131(1), 170–174. doi:10.1016/j.foodchem.2011.08.055
- International Agency for Research on Cancer. (1995). *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks in humans : Dry cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals* (Vol. 63).
- Isleroglu, H., Kemerli, T., Sakin-Yilmazer, M., Guven, G., Ozdestan, O., Uren, A., & Kaymak-Ertekin, F. (2012). Effect of Steam Baking on Acrylamide Formation and Browning Kinetics of Cookies. *Journal of Food Science*, 77(10), 257–263. doi:10.1111/j.1750-3841.2012.02912.x
- Iturriaga, L. B., de Mishima, B. L., & Añón, M. C. (2006). Effect of amylose on starch pastes viscoelasticity and cooked grains stickiness in rice from seven argentine genotypes. *Food Research International*, 39(6), 660–666.

- Izydorczyk, M., Biliaderis, C. G., & Bushuk, W. (1991). Physical Properties of Water-Soluble Pentosans from Different Wheat Varieties. *Cereal Chemistry*, 68(2), 145–150.
- Jekle, M., & Becker, T. (2011). Dough microstructure: Novel analysis by quantification using confocal laser scanning microscopy. *Food Research International*, 44(4), 984–991. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2011.02.036>
- Joint FAO/WHO expert committee on food additives. (2010). Summary Report of the seventy-second meeting of JECFA.
- Keijbets, E. L., Chen, J., Dickinson, E., & Vieira, J. (2009). Surface energy investigation of chocolate adhesion to solid mould materials. *Journal of Food Engineering*, 92(2), 217–225.
- Lassoued-Oualdi, N. (2005). *Structure alvéolaire des produits céréaliers de cuisson en lien avec les propriétés rhéologiques et thermiques de la pâte : effet de la composition*. Thesis, ENSIA, Massy.
- Launay, B. (1990). A Simplified Nonlinear Model for Describing the Viscoelastic Properties of Wheat Flour Doughs at High Shear Strain. *Cereal Chemistry*, 67(1), 25–31.
- Le Bleis, F., Chaunier, L., Chiron, H., Della Valle, G., & Saulnier, L. (2015). Rheological properties of wheat flour dough and French bread enriched with wheat bran. *Journal of Cereal Science*, 65, 167–174. doi:10.1016/j.jcs.2015.06.014
- Leclère, J., & Birlouez-Aragon, I. (2001). The fluorescence of advanced maillard products is a good indicator of lysine damage during the maillard reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(10), 4682–4687. doi:10.1021/jf001433o
- Lee, S., Park, J. S., & Lee, T. R. (2008). The wettability of fluoropolymer surfaces: Influence of surface dipoles. *Langmuir*, 24(9), 4817–4826. doi:10.1021/la700902h
- Leray, C. (2013). Nature et source des principaux lipides. In *Les lipides – nutrition et santé* (Lavoisier.). Tech et Doc.
- Létang, C., Piau, M., & Verdier, C. (1999). Characterization of wheat flour-water doughs. Part I: Rheometry and microstructure. *Journal of Food Engineering*, 41(2), 121–132.
- Levine, H., & Slade, L. (1990). Influences of the glassy and rubbery states on the thermal, mechanical, and structural properties of doughs and baked products. *Dough Rheology and Baked Product Texture*, 157–330.
- Li, C., Li, W., Lee, B., Laroche, A., Cao, L., & Lu, Z. (2011). Morphological characterization of triticale starch granules during endosperm development and seed germination. *Canadian Journal of Plant Science*, 91, 57–67.
- Mann, J., Schiedt, B., Baumann, A., Conde-Petit, B., & Vilgis, T. a. (2014). Effect of heat treatment on wheat dough rheology and wheat protein solubility. *Food Science and Technology International*, 20(5), 341–351. Retrieved from <http://fst.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/1082013213488381>
- Mariotti, M., Granby, K., Fromberg, A., Risum, J., Agosin, E., & Pedreschi, F. (2012). Furan Occurrence in Starchy Food Model Systems Processed at High Temperatures: Effect of Ascorbic Acid and Heating Conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. doi:10.1021/jf3022699
- Martins, S. I. F. S., Jongen, W. M. F., & Van Boekel, M. A. J. S. (2000). A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends in Food Science and Technology*, 11(9-10), 364–373. doi:10.1016/S0924-2244(01)00022-X
- Meiron, T. S., Marmur, A., & Saguy, I. S. (2004). Contact angle measurement on rough surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274(2), 637–644. doi:10.1016/j.jcis.2004.02.036
- Mesías, M., Holgado, F., Márquez-Ruiz, G., & Morales, F. J. (2016). An investigation of process contaminants' formation during the deep frying of breadcrumbs using a bread coat model. *Food Funct.* doi:10.1039/C6FO00031B

- Michalski, M. C., Desobry, S., & Hardy, J. (1997). Food materials adhesion: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37(7), 591–619. doi:10.1080/10408399709527791
- Mohd Jusoh, Y. M., Chin, N. L., Yusof, Y. a., & Abdul Rahman, R. (2009). Bread crust thickness measurement using digital imaging and L a b colour system. *Journal of Food Engineering*, 94(3-4), 366–371. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877409001885>
- Morehouse, K. M., Nyman, P. J., McNeal, T. P., Dinovi, M. J., & Perfetti, G. a. (2008). Survey of furan in heat processed foods by headspace gas chromatography/mass spectrometry and estimated adult exposure. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 25(February 2015), 259–264. doi:10.1080/02652030701552949
- Morton, D. N., Robert, C. J., Hey, M. J., Mitchell, J. R., Hipkiss, J., & Vercauteren, J. (2003). Surface characterization of caramel at the micrometer scale. *Journal of Food Science*, 68, 1411–1415.
- Nicolas, V., Salagnac, P., Glouannec, P., Ploteau, J.-P., Jury, V., & Boillereaux, L. (2014). Modelling heat and mass transfer in deformable porous media: Application to bread baking. *Journal of Food Engineering*, 130, 23–35.
- Niquet-Léridon, C., Jacolot, P., Niamba, C. N., Grossin, N., Boulanger, E., & Tessier, F. J. (2015). The rehabilitation of raw and brown butters by the measurement of two of the major Maillard products, N-carboxymethyllysine and 5-hydroxymethylfurfural, with validated chromatographic methods. *Food Chemistry*, 177, 361–368. doi:10.1016/j.foodchem.2015.01.011
- Noguchi, G., Shinya, M., Tanaka, K., & Yoneyama, T. (1976). Correlation of dough stickiness with texturometer reading and with various quality parameters. *Cereal Chemistry*, 53(1), 72–75.
- Nosonovsky, M., & Bhushan, B. (2008). Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(22), 225009. doi:10.1088/0953-8984/20/22/225009
- Olkkut, J. (1978). Gelatinization of starch and wheat flour starch - A review. *Food Chemistry*, (3), 293–317.
- Ong, M. H., & Blanshard, J. M. V. (1995). Texture determinants of cooked , parboiled rice . II : Physicochemical properties and leaching behaviour of rice. *Journal of Cereal Science*, 21, 261–269.
- Onishi, M., Inoue, M., Araki, T., Iwabuchi, H., & Sagara, Y. (2011). Characteristic Coloring Curve for White Bread during Baking. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 75(2), 255–260. doi:10.1271/bbb.100558
- Owczarek-Fendor, A., De Meulenaer, B., Scholl, G., Adams, A., Van Lancker, F., Eppe, G., ... De Kimpe, N. (2012). Furan formation in starch-based model systems containing carbohydrates in combination with proteins, ascorbic acid and lipids. *Food Chemistry*, 133(3), 816–821. doi:10.1016/j.foodchem.2012.01.098
- Owens, D. K., & Wendt, R. C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13, 1741–1747.
- Pareyt, B., Finnie, S. M., Putseys, J. a., & Delcour, J. a. (2011). Lipids in bread making: Sources, interactions, and impact on bread quality. *Journal of Cereal Science*, 54(3), 266–279. doi:10.1016/j.jcs.2011.08.011
- Pareyt, B., Finnie, S. M., Putseys, J. A., & Delcour, J. A. (2011). Lipids in bread making: Sources, interactions, and impact on bread quality. *Journal of Cereal Science*, 54(3), 266–279. doi:10.1016/j.jcs.2011.08.011
- Peng, X., Ma, J., Cheng, K.-W., Jiang, Y., Chen, F., & Wang, M. (2010). The effects of grape seed extract fortification on the antioxidant activity and quality attributes of bread. *Food Chemistry*, 119(1), 49–53. doi:10.1016/j.foodchem.2009.05.083
- Perez Locas, C., & Yaylayan, V. a. (2004). Origin and mechanistic pathways of formation of the parent furan--a food toxicant. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(22), 6830–6. doi:10.1021/jf0490403
- Peykova, Y., Guriyanova, S., Lebedeva, O. V., Diethert, A., Müller-Buschbaum, P., & Willenbacher, N. (2010). The effect of surface roughness on adhesive properties of acrylate copolymers. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30(4), 245–254. doi:10.1016/j.ijadhadh.2010.02.005
- Primo-Martín, C., Pijpekamp, a. Van De, Vliet, T. Van, Jongh, H. H. J. De, Plijter, J. J., & Hamer, R. J. (2006). The

- role of the gluten network in the crispness of bread crust. *Journal of Cereal Science*, 43(3), 342–352. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0733521006000063>
- Primo-Martín, C., van Nieuwenhuijzen, N. H., Hamer, R. J., & van Vliet, T. (2007). Crystallinity changes in wheat starch during the bread-making process: Starch crystallinity in the bread crust. *Journal of Cereal Science*, 45(2), 219–226.
- Purlis, E., & Salvadori, V. O. (2007). Bread browning kinetics during baking. *Journal of Food Engineering*, 80(4), 1107–1115.
- Purlis, E., & Salvadori, V. O. (2009a). Bread baking as a moving boundary problem. Part 1: Mathematical modelling. *Journal of Food Engineering*, 91(3), 428–433. doi:10.1016/j.jfoodeng.2008.09.037
- Purlis, E., & Salvadori, V. O. (2009b). Modelling the browning of bread during baking. *Food Research International*, 42(7), 865–870. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2009.03.007>
- Ram, B. P., & Nigan, S. N. (1983). Texturometer as a tool for studying varietal differences in wheat flour doughs and gluten proteins. *Journal of Texture Studies*, 14, 245–249.
- Ramirez-Jiménez, A., Garcíanda-Villanova, B., & Guerra-Hernandez, E. (2001). Effect of toasting time on the browning of sliced bread. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(5), 513–518.
- Ramirez-Jiménez, A., Guerra-Hernandez, E., & García-Villanova, B. (2000). Browning indicators in bread. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(9), 4176–4181.
- Rizkallah, J., Morales, F. J., Ait-ameur, L., Fogliano, V., Hervieu, A., Courel, M., & Aragon, I. B. (2008). Front face fluorescence spectroscopy and multiway analysis for process control and NFC prediction in industrially processed cookies. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 93(2), 99–107. doi:10.1016/j.chemolab.2008.04.008
- Roberts, D., Crews, C., Grundy, H., Mills, C., & Matthews, W. (2008). Effect of consumer cooking on furan in convenience foods. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 25(February 2015), 25–31. doi:10.1080/02652030701551842
- Rouillé, J., Chiron, H., Colonna, P., Della Valle, G., & Lourdin, D. (2010). Dough/crumb transition during French bread baking. *Journal of Cereal Science*, 52(2), 161–169. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcs.2010.04.008>
- Rufian-Henares, J. A., Delgado-Andrade, C., & Morales, F. J. (2006). Relationship between acrylamide and thermal-processing indexes in commercial breakfast cereals: A survey of Spanish breakfast cereals. *Molecular Nutrition and Food Research*, 50(8), 756–762. doi:10.1002/mnfr.200600039
- Sakin, M., Kaymak-Ertekin, F., & Ilicali, C. (2007). Simultaneous heat and mass transfer simulation applied to convective oven cup cake baking. *Journal of Food Engineering*, 83(3), 463–474. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.04.007
- Salvador, a., Sanz, T., & Fiszman, S. M. (2006). Dynamic rheological characteristics of wheat flour-water doughs. Effect of adding NaCl, sucrose and yeast. *Food Hydrocolloids*, 20(6), 780–786.
- Sarafraz-Yazdi, A., Abbasian, M., & Amiri, A. (2012). Determination of furan in food samples using two solid phase microextraction fibers based on sol–gel technique with gas chromatography–flame ionisation detector. *Food Chemistry*, 131(2), 698–704. doi:10.1016/j.foodchem.2011.09.019
- Schirmer, M., Höchstötter, A., Jekle, M., Arendt, E., & Becker, T. (2013). Physicochemical and morphological characterization of different starches with variable amylose/amylopectin ratio. *Food Hydrocolloids*, 32(1), 52–63.
- Schirmer, M., Zeller, J., Krause, D., Jekle, M., & Becker, T. (2014). In situ monitoring of starch gelatinization with limited water content using confocal laser scanning microscopy. *European Food Research and Technology*, 239(2), 247–257. doi:10.1007/s00217-014-2213-0
- Schmiele, M., Jaekel, L. Z., Patricio, S. M. C., Steel, C. J., & Chang, Y. K. (2012). Rheological properties of wheat flour and quality characteristics of pan bread as modified by partial additions of wheat bran or whole grain

- wheat flour. *International Journal of Food Science & Technology*, 47(10), 2141–2150. Retrieved from <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2621.2012.03081.x>
- Schofield, J. D., Bottomley, R. C., Timms, M. F., & Booth, M. R. (1983). The effect of heat on wheat gluten and the involvement of sulphhydryl-disulphide interchange reactions. *Journal of Cereal Science*, 1(4), 241–253.
- Senyuva, H. Z., & Gökmen, V. (2005). Analysis of furan in foods. Is headspace sampling a fit-for-purpose technique? *Food Additives and Contaminants*, 22(February 2007), 1198–1202. doi:10.1080/02652030500337310
- Singh, H. (2005). A study of changes in wheat protein during bread baking using SE-HPLC. *Food Chemistry*, 90(1-2), 247–250. doi:10.1016/j.foodchem.2004.03.047
- Spies, R. D., & Hosene, R. C. (1982). effect of sugar on starch gelatinization.pdf. *Cereal Chemistry*, 59(2), 128–131.
- Srey, C., Hull, G. L. J., Connolly, L., Elliott, C. T., Del Castillo, M. D., & Ames, J. M. (2010). Effect of inhibitor compounds on N-(carboxymethyl)lysine (CML) and N-(carboxyethyl)lysine (CEL) formation in model foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(22), 12036–12041. doi:10.1021/jf103353e
- Stamp, J. A., & Labuza, T. P. (1983). Kinetics of the Maillard reaction between aspartame and glucose in solution at high temperatures. *Journal of Food Science*, 48(2), 543–544. doi:10.1111/j.1365-2621.1983.tb10785.x
- Stathopoulos, C. E., Tsiami, A. a., David Schofield, J., & Dobraszczyk, B. J. (2008). Effect of heat on rheology, surface hydrophobicity and molecular weight distribution of gluteins extracted from flours with different bread-making quality. *Journal of Cereal Science*, 47, 134–143.
- Surdyk, N., Rosén, J., Andersson, R., & Åman, P. (2004). Effects of Asparagine, Fructose, and Baking Conditions on Acrylamide Content in Yeast-Leavened Wheat Bread. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(7), 2047–2051. doi:10.1021/jf034999w
- Surget, A., & Barron, C. (2005). Histologie du grain de blé. *Industries Des Céréales*, 145, 3–7. doi:Cited By (since 1996) 6\rExport Date 25 August 2011
- Tessier, F. J., Gadonna-Widehem, P., & Laguerre, J. C. (2006). The fluorimetric FAST method, a simple tool for the optimization of microwave pasteurization of milk. *Molecular Nutrition and Food Research*, 50(9), 793–798. doi:10.1002/mnfr.200500263
- Tester, R. F., & Morrison, W. R. (1990a). Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. *Cereal Chemistry*, 67(6), 551–557.
- Tester, R. F., & Morrison, W. R. (1990b). Swelling and gelatinization of cereal starches. II. Waxy rice starches. *Cereal Chemistry*, 67(6), 558–563.
- Therdthai, N., Zhou, W., & Adamczak, T. (2002). Optimisation of the temperature profile in bread baking. *Journal of Food Engineering*, 55(1), 41–48. doi:10.1016/S0260-8774(01)00240-0
- Thorpe, S. R., & Baynes, J. W. (2002). CML: a brief history. *International Congress Series*, 1245, 91–99. doi:10.1016/S0531-5131(02)00881-6
- Thorvaldsson, K., & Skjoldbrand, C. (1998). Water Diffusion in Bread During Baking1. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie*, 31(7-8), 658–663.
- Tipler, A., & Mazza, C. (2004). Système et procédé pour l'extraction de composés volatils.
- Troise, A. D., Fiore, A., Wiltafsky, M., & Fogliano, V. (2015). Quantification of N-(2-Furoylmethyl)-l-lysine (furosine), N-(Carboxymethyl)-l-lysine (CML), N-(Carboxyethyl)-l-lysine (CEL) and total lysine through stable isotope dilution assay and tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 188, 357–364. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.04.137>
- U.S. Food and Drug Administration (FDA). (2006). Determination of furan in foods. Retrieved from <http://www.fda.gov/Food/FoodbornellnessContaminants/ChemicalContaminants/ucm078400.htm>

- Ucciani, E. (1995). *Nouveau dictionnaire des huiles végétales* (Lavoisier.). Tech et Doc.
- van Velzen, E. J. J., van Duynhoven, J. P. M., Pudney, P., Weegels, P. L., & van der Maas, J. H. (2003). Factors Associated with Dough Stickiness as Sensed by Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy. *Cereal Chemistry Journal*, 80(4), 378–382. doi:10.1094/CCHEM.2003.80.4.378
- van Velzen, E. J. J., van Duynhoven, J. P. M., Pudney, P., Weegels, P. L., & van der Maas, J. H. (2003). Factors associated with dough stickiness as sensed by attenuated total reflectance infrared spectroscopy. *Cereal Chemistry*, 80(4), 378–382.
- Vanin, F. M., Lucas, T., & Trystram, G. (2009). Crust formation and its role during bread baking. *Trends in Food Science & Technology*, 20(8), 333–343.
- Vanin, F. M., Michon, C., & Lucas, T. (2013). Effect of the drying rate on the complex viscosity of wheat flour dough transforming into crust and crumb during baking. *Journal of Cereal Science*, 58(2), 290–297.
- Vanin, F. M., Michon, C., Trystram, G., & Lucas, T. (2010). Simulating the formation of bread crust in a DMTA rheometer. *Journal of Cereal Science*, 51(3), 277–283.
- Vranová, J., Bednářiková, A., & Ciesarová, Z. (2007). In-house validation of a simple headspace gas chromatography- mass spectrometry method for determination of furan levels in food, 46(3), 123–127.
- Wagner, M. (2005). *Suivi local et dynamique par IRM de la cuisson du pain et étude des mécanismes contrôlant la mise en place de la structure alvéolaire*. ENSIA, Massy.
- Wagner, M., Lucas, T., Le Ray, D., & Trystram, G. (2007). Water transport in bread during baking. *Journal of Food Engineering*, 78(4), 1167–1173. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.12.029
- Zaidel, D. N. A., Chin, N. L., Yusof, Y. A., Rahman, R. A., & Karim, R. (2009). Statistical Modelling of Gluten Production by Varying Mixing Time, Salt and Water Levels During Dough Mixing. *International Journal of Food Engineering*, 5(3). doi:10.2202/1556-3758.1447
- Zanoni, B., Peri, C., & Bruno, D. (1995). Modelling of Browning Kinetics of Bread Crust During Baking. *Lebensmittel Wissenschaft Und Technologie*, 609, 604–609.
- Zanoni, B., Peri, C., & Pierucci, S. (1993). a Study of the Bread-Baking Process-I. A phenomenological Model. *Journal of Food Engineering*, 19(4), 389–398.
- Zoller, O., Sager, F., & Reinhard, H. (2007). Furan in food: headspace method and product survey. *Food Additives and Contaminants*, 24 Suppl 1(February 2015), 91–107. doi:10.1080/02652030701447389
- Zorita, S., Niquet, C., Bonhoure, J. P., Robert, N., & Tessier, F. J. (2010). Optimisation of a model food mixture using response surface methodology to evaluate the anti-adhesive properties of cooking materials. *International Journal of Food Science and Technology*, 45, 2494–2501.
- Zosel, A. (1998). The effect of fibrillation on the tack of pressure sensitive adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18(December 1997), 265–271. doi:10.1016/S0143-7496(98)80060-2
- Zyzak, D. V., Sanders, R. a, Stojanovich, M., Tallmadge, D. H., Eberhart, B. L., Ewald, D. K., & Morsch, T. R. (2003). Acrylamide Formation in Heated Foods Figure 1. *Water*, 74–75.

Résumé : Les revêtements perfluorés sont utilisés comme anti-adhésifs dans des moules de cuisson pour pains de mie. Ils font l'objet de diverses interrogations relatives à leur vieillissement. Dans ce contexte, la problématique de ce travail a porté sur l'étude des conséquences du vieillissement de revêtements perfluoroalkoxy (PFA) sur leurs performances anti-adhésives. De plus, les conséquences de la perte des propriétés anti-adhésives des revêtements ont été évaluées en termes de risque chimique. La production de néoformés dans la croûte de pain au contact des moules a donc été étudiée. Pour répondre à la problématique, des moules ont été vieillis en conditions industrielles, puis à partir d'un protocole mis au point spécifiquement dans le cadre de cette étude, des mesures de forces ont pu être réalisées pendant le démoulage des pains. Par ailleurs, plusieurs formules de pains de mie ont été testées. Il s'agissait d'étudier d'une part l'effet de l'état physique des lipides sur le démoulage. De plus, l'effet d'autres constituants tels que protéines et fibres a été étudié (utilisation de farine complète).

Le vieillissement en conditions industrielles n'affecterait que les propriétés physiques (rugosité) des revêtements PFA. Ces modifications de surface n'ont cependant pas entraîné de problème de démoulage en fin de cuisson. Par ailleurs, les marqueurs choisis de la réactivité (furane, acrylamide et CML) évoluent peu avec le vieillissement, et ce quelle que soit la formule. La CML montre toutefois une tendance à augmenter avec le vieillissement, ce qui pourrait malgré tout indiquer un effet du vieillissement des revêtements sur la réactivité du produit.

Par ailleurs, pour caractériser plus spécifiquement l'adhésion de pâtes de farine au cours de la cuisson, une méthodologie basée sur des tests d'adhérence en simulateur expérimental sur rhéomètre a été mise au point. Ces tests d'adhérence ont été effectués avec des surfaces modèles en verre, choisies pour être représentatives des propriétés chimiques des revêtements PFA. Il apparaît que les propriétés adhésives des pâtes évoluent de la même façon que les propriétés viscoélastiques en fonction de la température. Par ailleurs, les propriétés interfaciales contribuent pour une part à l'évolution d'adhésion des pâtes avec la température. Les pâtes tendent à adhérer plus facilement sur des surfaces hydrophiles. D'ailleurs, sur ces surfaces, les ruptures peuvent devenir cohésives au-delà d'une certaine température, indiquant une diminution de leur hydrophobicité de surface.

Abstract: Perfluorinated coatings used as anti-adhesive coatings in bread pans are subjected questions relating to their aging. In this context, the objective of this work was to focus on the consequences of aging of perfluoroalkoxy (PFA) coatings on their anti-adhesive performance. The consequences of loss of anti-adhesive properties were studied in terms of chemical risks and neoformed compounds in bread crust during baking in contact with a pan were investigated. To do so, pans were aged under industrial conditions, then a method was specifically developed for this study to measure forces during depanning step. Moreover, several bread formulas were tested. The aim was to determine the impact of physical state of lipids (rapeseed oil versus concrete fat) and of other components as proteins and fibers (by adding whole-wheat flour) on depanning step. Aging in industrial conditions seems to only affect physical properties (roughness) of PFA coatings. These modifications of the pan surface did not led to depanning problem at the end of the baking step. Moreover, the chosen reactivity markers evolve slightly with aging, whatever the bread formula used, even if a slightly increase of CML quantity with aged pan was highlighted.

Furthermore, in order to characterize the adhesion of wheat dough depending on the temperature, a new methodology was developed. It consisted in measuring the adherence forces under experimental simulations on rheometer. We selected model glass surfaces which had chemical properties close to the properties of PFA coatings. We showed that adhesion and viscoelastic properties evolve in the same way with temperature, and interfacial properties also contribute to evolution of dough adhesion. Wheat dough tend to adhere more easily on hydrophilic surfaces. Anyway, on these surfaces, failure may become cohesive from a specific temperature, showing a decrease of the dough surface hydrophobicity.

Title: Monitoring of the adhesion of bread during pan aging and impact on the production of neoformed compounds

Keywords : Adhesion, interface, chemical reactivity, neoformed compound, cereal products, bread

Abstract: Perfluorinated coatings used as anti-adhesive coatings in bread pans are subjected questions relating to their aging. In this context, the objective of this work was to focus on the consequences of aging of perfluoroalkoxy (PFA) coatings on their anti-adhesive performance. The consequences of loss of anti-adhesive properties were studied in terms of chemical risks and neoformed compounds in bread crust during baking in contact with a pan were investigated. To do so, pans were aged under industrial conditions, then a method was specifically developed for this study to measure forces during depanning step. Moreover, several bread formulas were tested. The aim was to determine the impact of physical state of lipids (rapeseed oil versus concrete fat) and of other components as proteins and fibers (by adding whole-wheat flour) on depanning step. Aging in industrial conditions seems to only affect physical properties (roughness) of PFA coatings. These modifications of the pan surface did not led to depanning problem at the end of the baking step. Moreover, the chosen reactivity markers evolve slightly with aging, whatever the bread formula used, even if a slightly increase of CML quantity with aged pan was highlighted.

Furthermore, in order to characterize the adhesion of wheat dough depending on the temperature, a new methodology was developed. It consisted in measuring the adherence forces under experimental simulations on rheometer. We selected model glass surfaces which had chemical properties close to the properties of PFA coatings. We showed that adhesion and viscoelastic properties evolve in the same way with temperature, and interfacial properties also contribute to evolution of dough adhesion. Wheat dough tend to adhere more easily on hydrophilic surfaces. Anyway, on these surfaces, failure may become cohesive from a specific temperature, showing a decrease of the dough surface hydrophobicity.

Titre : Suivi de l'adhésion de pains de mie au cours du vieillissement de moules de cuisson et impact sur la production de néoformés.

Mots clés : Adhésion, interface, réactivité chimique, composés néoformés, produits céréaliers, pain

Résumé : Les revêtements perfluorés sont utilisés comme anti-adhésifs dans des moules de cuisson pour pains de mie. Ils font l'objet de diverses interrogations relatives à leur vieillissement. Dans ce contexte, la problématique de ce travail a porté sur l'étude des conséquences du vieillissement de revêtements perfluoroalkoxy (PFA) sur leurs performances anti-adhésives. De plus, les conséquences de la perte des propriétés anti-adhésives des revêtements ont été évaluées en termes de risque chimique. La production de néoformés dans la croûte de pain au contact des moules a donc été étudiée. Pour répondre à la problématique, des moules ont été vieillis en conditions industrielles, puis à partir d'un protocole mis au point spécifiquement dans le cadre de cette étude, des mesures de forces ont pu être réalisées pendant le démoulage des pains. Par ailleurs, plusieurs formules de pains de mie ont été testées. Il s'agissait d'étudier d'une part l'effet de l'état physique des lipides sur le démoulage. De plus, l'effet d'autres constituants tels que protéines et fibres a été étudié (utilisation de farine complète).

Le vieillissement en conditions industrielles n'affecterait que les propriétés physiques (rugosité) des revêtements PFA. Ces modifications de surface n'ont cependant pas entraîné de problème de démoulage en fin de cuisson. Par ailleurs, les marqueurs choisis de la réactivité (furane, acrylamide et CML) évoluent peu avec le vieillissement, et ce quelle que soit la formule. La CML montre toutefois une tendance à augmenter avec le vieillissement, ce qui pourrait malgré tout indiquer un effet du vieillissement des revêtements sur la réactivité du produit.

Par ailleurs, pour caractériser plus spécifiquement l'adhésion de pâtes de farine au cours de la cuisson, une méthodologie basée sur des tests d'adhérence en simulateur expérimental sur rhéomètre a été mise au point. Ces tests d'adhérence ont été effectués avec des surfaces modèles en verre, choisies pour être représentatives des propriétés chimiques des revêtements PFA. Il apparaît que les propriétés adhésives des pâtes évoluent de la même façon que les propriétés viscoélastiques en fonction de la température. Par ailleurs, les propriétés interfaciales contribuent pour une part à l'évolution d'adhésion des pâtes avec la température. Les pâtes tendent à adhérer plus facilement sur des surfaces hydrophiles. D'ailleurs, sur ces surfaces, les ruptures peuvent devenir cohésives au-delà d'une certaine température, indiquant une diminution de leur hydrophobicité de surface.