



**HAL**  
open science

## Impact de la composition et des procédés sur la réactivité d'un produit modèle alvéolé de type cake

Josselin Bousquières

► **To cite this version:**

Josselin Bousquières. Impact de la composition et des procédés sur la réactivité d'un produit modèle alvéolé de type cake. Ingénierie des aliments. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLA004 . tel-02043049

**HAL Id: tel-02043049**

**<https://theses.hal.science/tel-02043049>**

Submitted on 20 Feb 2019

**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.

NNT : 2017SACLA004



THESE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY  
PREPAREE A  
AGROPARISTECH

ECOLE DOCTORALE N° 581 ABIES  
Agriculture, alimentation, biologie, environnement et santé

Génie des aliments

Par

**Josselin Bousquières**

Impact de la composition et des procédés sur la réactivité d'un produit modèle  
alvéolé de type cake

**Thèse présentée et soutenue publiquement à Massy le 25 janvier 2017**

**Composition du Jury :**

Mme Carole Prost  
M. Lazhar Benyahia  
M. Frédéric Tessier  
M. Philippe Bohuon  
M. Heiko Oertling  
Mme Catherine Bonazzi  
Mme Camille Michon  
Mme Barbara Rega

Professeure, ONIRIS Nantes  
Professeur, Université du Maine  
Professeur, Université de Lille 2  
Professeur, Montpellier SupAgro  
Docteur, Nestlé Research Center, Suisse  
Directrice de recherche, INRA  
Professeure, AgroParisTech  
Maître de conférences, AgroParisTech

Présidente du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directrice de thèse  
Co-encadrante  
Co-encadrante, invitée







*À mes parents  
qui m'ont toujours poussé  
à aller plus loin*



# Remerciements

La réalisation de ce mémoire a été rendu possible grâce à plusieurs personnes à qui j'adresse mes sincères remerciements.

En premier lieu, je remercie Madame Catherine Bonazzi, Directrice de Recherche à l'INRA. En tant que directrice de thèse, elle fut un guide précieux dans l'ensemble de mon travail et m'a permis de me poser les bonnes questions pour avancer efficacement.

Je remercie Madame Camille Michon, Professeure à l'AgroParisTech et Madame Barbara Rega, Maître de Conférences à l'AgroParisTech, qui m'ont également suivi tout au long de ces 3 années. En tant que co-encadrantes, elles m'ont formé et accompagné durant la thèse et nos nombreuses discussions ont permis des échanges particulièrement fructueux.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Aliette Verel, Madame Tiphaine Lucas et Monsieur Pierre Giampaoli, qui, en tant que membres de mon comité de thèse, ont suivi l'ensemble du travail. Leurs précieux conseils ont été un cadre important pour rester sur le bon chemin.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Nicolas Descharles sans qui la TD-GC-MS serait restée pour moi une grosse machine avec plein de boutons (sauf quand elle décide de tomber en panne...). Un grand merci à Madame Séverine Keller pour son aide professionnelle et son écoute sur le « canal empathique ». Je remercie également Monsieur Even Le Roux pour son aide précieuse, notamment en HPLC. J'adresse tous mes remerciements à Madame Paola Soto, Monsieur Julien Cartailier, Madame Gabrielle Moulin et Madame Anne-Marie Gibon pour leur gentillesse, leur disponibilité et leur aide quotidienne au sein du laboratoire.

J'adresse toute ma sympathie et un merci tout particulier à Monsieur Bertrand Heyd qui, deux jours avant son accident, m'a expliqué les principales fonctions de Matlab à utiliser concernant l'analyse d'image. Nos discussions sur le traitement d'image ont été indispensables à une bonne marche des analyses.

Le travail n'aurait pas autant avancé sans l'aide précieuse de Messieurs Adrien Forestier, Rohit Srivastava et Marzouk Mamou qui, dans le cadre de leur stage de Master 2, ont grandement participé à enrichir mon sujet de thèse. Leur implication et leur bonne humeur (sans oublier le test par inadvertance de la douche d'urgence !) ont permis de progresser dans une ambiance des plus sympathiques.

Je remercie également Madame Delphine Huc-Mathis, toujours positive et attentionnée. Sa grande implication dans l'encadrement du stage de Marzouk a permis d'aboutir à des résultats



de grande qualité. De plus, à l'époque de sa thèse avec Madame Tiphaine Lucas, toutes deux ont largement participé à mon envie de m'engager dans l'aventure du doctorat.

Ce travail de thèse ne serait pas complet sans remercier toutes les personnes que j'ai pu rencontrer au sein des équipes de recherche de l'UMR, notamment les équipes Calipro et SP2. Merci pour votre écoute et vos conseils lorsque j'avais besoin de vos lumières scientifiques. Merci à Marine Masson pour ses justes recommandations en statistiques. Merci à Mesdames Colette Wong, Brigitte Deau et Christiane Lajeune pour leur gentillesse et leur efficacité concernant mes demandes administratives.

Je remercie mes compagnons de route et, pour certains, membres actifs au sein de l'association des doctorants ASTHERE, qui ont tous partagé ces trois années et ont permis de les embellir : Charlène (qui a réussi à me refiler la présidence), Marine D (Matlab c'est cool !), Lucie (attention à l'attaque du pull orange !), Cassandre (oui je sais, c'est meilleur avec de la cannelle !), Anne-Flore (à qui j'ai réussi à refiler la présidence), Christiane (on se souviendra du retour épique en train d'Amsterdam), Sarah (la crème anti-rides, très peu pour moi !), Marine M (vive les yaourts !), Damien (la digestion se passe bien ?), Mayela (le furane, quelle plaie !), Aurélia (c'est la « transmorfation » !), Pierre (j'attends toujours la bouteille dont tu m'as parlé), Marion (un petit jus d'orange ?), Yacine (la chaleur ça peut être fatal), Rayo, Gaëlle LG, Gaëlle P, Grégoire, Adrien, Eugénie, Cristian, Julien (un petit quizz ?), Anne (prête à refaire des crêpes ?), Braulio, Jean-Michaël, Farnaz, Odile, Axel, Oscar, et j'espère que je n'oublie personne...

Bien entendu, le travail effectué n'aurait pas été possible sans la profonde affection et le support inconditionnel de ma famille. Merci maman, merci papa, pour votre amour et pour m'avoir toujours poussé à aller de l'avant, surtout dans les moments plus difficiles, pour en sortir plus grand et plus fort. Un immense merci à mes frères, Vincent et Thomas, pour l'attention permanente portée à leur « grand petit frère ». Qu'est-ce que j'ai pu vous gonfler avec ma génoise !!

Merci à tous mes amis qui, de près ou de loin, m'ont soutenu et tout particulièrement à Nathalie, compagne de galère (même si je ne comprends toujours rien à l'allemand suisse). Comment aurait-on fait sans Skype ?!

Un merci spécial à toi, Christophe, qui m'a patiemment et tendrement supporté sur la fin de la thèse. Tu es ma bouffée d'oxygène et sans toi je ne sais pas ce que je serai devenu !

Enfin, un remerciement particulier s'adresse à ma professeure de CM2, Madame Dunand, qui, à l'époque, avait vu en moi l'âme d'un chercheur.

***« Dans la vie, rien n'est à craindre,  
tout est à comprendre. »***

Marie Curie



# Sommaire

<b>VALORISATION.....</b>	<b>15</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>17</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>23</b>
<b>NOMENCLATURE .....</b>	<b>25</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>29</b>
<b>CHAPITRE 1 - ÉTAT DE L'ART.....</b>	<b>35</b>
1.1. NOTION DE MATERIAU ALIMENTAIRE .....	37
1.2. DEVELOPPEMENT DE LA STRUCTURE AU COURS DE L'ELABORATION D'UN PRODUIT CEREALIER .....	40
1.3. LA REACTIVITE CHIMIQUE AU COURS DE L'ELABORATION D'UN PRODUIT CEREALIER .....	62
CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1.....	85
<b>STRATEGIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>87</b>
<b>CHAPITRE 2 - MATERIELS ET METHODES .....</b>	<b>93</b>
2.1. PREPARATION ET CARACTERISATION DES GENOISES REELLES ET MODELES .....	95
2.2. MESURE DES CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES.....	105
2.3. MESURE DE LA REACTIVITE .....	112
<b>CHAPITRE 3 - FORMULATION D'UNE GENOISE MODELE NON-REACTIVE.....</b>	<b>123</b>
3.1. INTRODUCTION.....	128
3.2. MATERIALS AND METHODS .....	131
3.3. RESULTS AND DISCUSSIONS.....	134
3.4. CONCLUSION.....	147
3.5. BIBLIOGRAPHY.....	147
CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3 .....	151
<b>CHAPITRE 4 - PROPRIETES DES DERIVES DE CELLULOSE DANS LE PRODUIT MODELE .....</b>	<b>157</b>

**PARTIE I : PROPRIETES FONCTIONNELLES DES DERIVES DE CELLULOSE ET IMPACT SUR LA STRUCTURE – VISCOSITE ET GELIFICATION ..... 161**

4.1. INTRODUCTION.....	164
4.2. MATERIALS AND METHODS .....	166
4.3. RESULTS AND DISCUSSIONS .....	170
4.4. CONCLUSION.....	182
4.5. ACKNOWLEDGEMENTS .....	182
4.6. BIBLIOGRAPHY.....	182

**PARTIE II : PROPRIETES FONCTIONNELLES DES DERIVES DE CELLULOSE ET IMPACT SUR LA STRUCTURE – TENSION DE SURFACE ..... 185**

4.1. INTRODUCTION.....	188
4.2. MATERIALS AND METHODS.....	190
4.3. RESULTS AND DISCUSSIONS .....	194
4.4. CONCLUSION.....	208
4.5. ACKNOWLEDGEMENTS .....	209
4.6. BIBLIOGRAPHY.....	209
CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4.....	211

**CHAPITRE 5 - VALIDATION DU PRODUIT MODELE COMME BASE D’ETUDE DE LA REACTIVITE..... 215**

5.1. INTRODUCTION.....	217
5.2. MATERIELS ET METHODES .....	217
5.3. ANALYSE QUALITATIVE DES COMPOSES VOLATILS .....	217
5.4. ANALYSE QUANTITATIVE DE L’HMF .....	221
5.5. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 5.....	221

**CHAPITRE 6 - SUIVI CINETIQUE DE LA REACTIVITE DANS UN PRODUIT MODELE SOLIDE ALVEOLE ..... 223**

**PARTIE I : ANALYSES DYNAMIQUE DES COMPOSES ISSUS DE LA REACTIVITE DANS LES VAPEURS DE CUISSON..... 227**

6.1. INTRODUCTION.....	230
6.2. MATERIALS AND METHODS.....	232
6.3. RESULTS AND DISCUSSIONS .....	237
6.4. CONCLUSIONS .....	248

6.5. AKNOWLEDGEMENTS.....	249
6.6. BIBLIOGRAPHY.....	249
<b>PARTIE II : ANALYSE DYNAMIQUE DE COMPOSES FURANIQES ISSUS DE LA REACTIVITE DANS LA MATRICE .....</b>	<b>253</b>
6.1. INTRODUCTION.....	256
6.2. MATERIALS AND METHODS .....	257
6.3. RESULTS AND DISCUSSIONS .....	261
6.4. CONCLUSION.....	270
6.5. BIBLIOGRAPHY.....	271
CONCLUSIONS DU CHAPITRE 6.....	273
<b>CHAPITRE 7 - CONCLUSIONS &amp; DISCUSSION GENERALE .....</b>	<b>281</b>
7.1. CONTEXTE ET RAPPEL DES OBJECTIFS .....	283
7.2. PERTINENCE DU PRODUIT MODELE ET DE L'ETUDE DE LA REACTIVITE.....	284
7.3. LIMITES DES ETUDES REALISEES .....	286
7.4. APPLICATIONS ET PISTES D'UTILISATION DES RECHERCHES REALISEES .....	294
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>297</b>
<b>TABLE DES MATIERES .....</b>	<b>321</b>
<b>ANNEXE .....</b>	<b>331</b>



# Valorisation

## Publications dans des revues internationales à comité de lecture

---

**Bousquières, J.**, Bonazzi, C., and Michon, C. (2017). Rational design to develop a non-reactive model food imitative of a baked cereal product by replacing the functional properties of ingredients. *Food Hydrocolloids*, 63, 552–560.

**Bousquières, J.**, Michon, C., Bonazzi, C. (Submitted to *Food Hydrocolloids*). Functional properties of cellulose derivatives to tailor a model sponge cake using rheology and cellular structure analysis. Special Issue of the 13<sup>th</sup> International Hydrocolloids Conference.

Huc-Mathis, D., **Bousquières, J.**, Mamou, M., Bonazzi, C., Michon, C. (Submitted to *Food Hydrocolloids*). Multiscale evaluation of surface active properties of cellulose derivatives – from one bubble to the foam.

**Bousquières, J.**, Descharles, N., Michon, C., Rega, B., Bonazzi, C. (in preparation for *Food Bioprocess Technology*). Following kinetics of reaction markers during the baking of a model food enriched in specific precursors: an on-line extraction approach using TD-GC-MS.

Srivastava, R., **Bousquières, J.**, Cepeda-Vásquez, M., Roux, S., Bonazzi, C., Rega, B. (in preparation for *Food Chemistry*). Generation of furan and furfural from glucose and leucine during baking: a kinetic study in a cake model.

## Posters

---

**Bousquières, J.**, Descharles, N., Michon, C., Rega, B., Bonazzi, C. (2016). Thermodesorption (TD-GC-MS) as a tool for following the kinetics of release of volatile compounds during baking: study on a model food imitative a sponge cake. 1<sup>st</sup> Food Chemistry Conference, Amsterdam, The Netherlands



Srivastava, R., **Bousquière, J.**, Cepeda-Vásquez, M., Bonazzi, C., Camel, V., Rega, B. (2016). New frontiers in food quality design: An application of a solid and inert food model to study the chemical reactivity towards furanic compounds generation during processing. 1<sup>st</sup> Food Chemistry Conference, Amsterdam, The Netherlands

**Bousquière, J.**, Michon, C. and Bonazzi, C. (2016). Impact of type and concentration of cellulose derivatives on the rheological behavior of the batter of a model sponge cake. 16<sup>th</sup> Food Colloids Conference, Wageningen, The Netherlands.

**Bousquière, J.**, Michon, C., and Bonazzi, C. (2015). Tailored model sponge cake for studying reactivity. 12<sup>th</sup> International Congress on Engineering and Food (ICEF), Quebec, Canada.

**Bousquière, J.**, Bonazzi, C. and Michon, C. (2014). Mise au point d'un produit modèle alvéolé de type génoise pour étudier la réactivité des constituants au cours de la cuisson. 1<sup>er</sup> prix pour les applications à long terme. 65<sup>ème</sup> Journées Techniques des Industries Céréalières (JTIC), Reims, France.

### **Présentation orales**

---

**Bousquière, J.**, Bonazzi, C. and Michon, C. (2016). Non-reactive sponge cake formulated with starch and cellulose derivatives: effect of process to design various cellular crumb structures. 13<sup>th</sup> International Hydrocolloids Conference, Guelph, Canada.

**Bousquière, J.**, Bonazzi, C. and Michon, C. (2015). Formulation d'une génoise modèle non réactive à l'aide de dérivés de celluloses. Polymères dans les formulations, Société Chimique de France, Groupe Formulation, Rouen, France.

**Bousquière, J.**, Bonazzi, C. and Michon, C. (2015). Starchy foam tailored with cellulose derivatives and transformed in non-reactive sponge cake after backing. 7<sup>th</sup> International Symposium on Food Rheology and Structure (ISFRS), Zürich, Switzerland.

**Bousquière, J.**, Bonazzi, C. and Michon, C. (2015). Cellulose derivatives to tailor non-reactive sponge cakes. The Food Hydrocolloids Trust, 18<sup>th</sup> Gums & Stabilisers for the Food Industry Conference, Wrexham, UK.

# Liste des figures

Figure 1 : Pyramide dépliée de la composition de produits alimentaires en lipides, glucides et protéines (Aguilera & Stanley, 1999). .....	37
Figure 2 : Schéma de la structure de l'aliment à différentes échelles permettant de définir la notion de phases continues identifiables à différentes échelles et de phases dispersées constituées d'éléments dont il faut prendre en compte les interactions entre eux et avec la phase continue environnante. ....	38
Figure 3 : représentation schématique des grandes classes de produits céréaliers en fonction de leurs proportions respectives en farine, matières grasses et sucres (Dewaest, 2016) .....	40
Figure 4 : Structure d'un polymère de D-glucose dont les monomères sont liés en $\beta$ -1,4. Molécule de cellulose pour $R_1=R_2=R_3=H$ , molécule de méthylcellulose pour $R_1$ et/ou $R_2$ et/ou $R_3 = CH_3$ , molécule d'hydroxypropylméthylcellulose pour $R_1$ et/ou $R_2$ et/ou $R_3 = CH_3$ ou $CH_2CH(OH)CH_3$ . .....	52
Figure 5 : Les premières étapes de dégradation des sucres conduisant à la formation d'un composé de type $\alpha$ -dicarbonyl comme le 3-deoxyhexosulose, d'après Kroh (1994).....	64
Figure 6 : Composés aromatiques typiques de la caramélisation .....	64
Figure 7 : Première étape de la réaction de Maillard en partant d'un glucose et aboutissant à la formation des produits d'Amadori.....	66
Figure 8 : Schéma des voies de dégradation des composés d'Amadori d'après Hodge (1953) et Martins et al. (2001).....	67
Figure 9 : Schéma réactionnel issu des réactions de Maillard, de caramélisation et d'auto-oxydation des lipides au cours de la cuisson d'une génoise dans le produit et dans les vapeurs (Fehaili, 2010) .....	72
Figure 10 : schéma réactionnel observable simplifié obtenu d'après une analyse de la matrice stœchiométrique des réactions présentées en Figure 9 dans le produit et dans les vapeurs (Fehaili, 2010).....	72
Figure 11 : Schéma réactionnel simplifié pour un produit céréalier type génoise. Les principales voies réactionnelles sont identifiées par un code couleur spécifique (Rega et al., 2012).....	73
Figure 12 : molécule de furane .....	76
Figure 13 : voies possibles de formation du furane. MR= Reaction de Maillard ; DS= Dégradation de Strecker ; C= Caramélisation ; OL = oxydation des lipides. D'après Vranova & Ciesarova (2009).....	76
Figure 14 : molécule d'HMF .....	77
Figure 15 : voies de formation de l'HMF à partir des sucres (Capuano & Fogliano, 2011; Perez Locas & Yaylayan, 2008).....	78
Figure 16 : Nombre d'articles publiés et recensés sur le <i>Web of Science</i> et contenant le mot « hydroxyméthylfurfural » dans le titre. Année 2016 jusqu'au 20 novembre. ....	79

Figure 17 : molécule de furfural.....	80
Figure 18 : Schéma représentatif des étapes du déroulement de la thèse.....	91
Figure 19 : Ordre de disposition des moules (1 à 6) dans le four ménager (vue de dessus). Le moule 1 est celui rempli en premier et le 6 en dernier. ....	100
Figure 20 : Ordre de disposition des moules (1 à 7) dans le four instrumenté (vue de dessus). Le moule 1 est celui rempli en premier et le 7 en dernier.....	101
Figure 21 : schéma en coupe transversale du moule instrumenté.....	102
Figure 22 : Exemple de régression type puissance appliquée à une mesure de viscosité en mode écoulement sur une pâte de génoise modèle pour un taux de cisaillement $>10 \text{ s}^{-1}$ ...	107
Figure 23 : Exemple de détermination du domaine de linéarité appliquée à une pâte de génoise modèle .....	108
Figure 24 : Exemple de détermination de la température de gélification appliquée à une solution de dérivés de cellulose par croisement des tangentes.....	109
Figure 25 : four instrumenté pour le suivi cinétique des composés volatils par thermo-désorption. Les flèches oranges indiquent le sens d'aspiration de l'air.....	117
Figure 26 : Schéma de composition d'un tube de type Air Toxics .....	118
Figure 27 : Schéma du principe de fonctionnement de l'ATD-650 Perkin Elmer, adapté d'après Maret (2013) .....	119
Figure 28 : Viscosity and gelation properties of the aqueous solutions of HPMC K250M and MC SGA7C at 2% (w/w). a. Evolution of apparent viscosity versus shear rate. b. Changes in storage modulus $G'$ ( $\blacktriangle\triangle$ ) and $\tan \delta$ ( $\bullet\circ$ ) on heating at $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . ( $\bullet\blacktriangle$ for HPMC and $\circ\triangle$ for MC). ....	137
Figure 29 : Apparent viscosity of HMC solutions. a. Apparent viscosity measured at $270 \text{ s}^{-1}$ versus HPMC concentration; b. Evolution of apparent viscosity versus shear rate for the reference batter and for model batters containing different HPMC concentrations (% w/w). ....	139
Figure 30 : Cross section of the model product containing 0.62% (w/w) HPMC.....	139
Figure 31 : Iso-apparent viscosity curves from a projection of the response surface analysis versus cellulose derivative concentrations. Different levels of grey lines correspond to the iso-viscosity levels which are written on each line in Pa.s. ( $\square$ ) experimental points corresponding to the central composite experimental design, ( $\bullet$ ), numbered from 1 to 6) selected concentrations of cellulose derivatives on the target iso-apparent viscosity curve at $1.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ measured at $270 \text{ s}^{-1}$ . ....	141
Figure 32 : Cross section of six model products and one reference sponge cake. Each number corresponds to a different HPMC-MC composition as shown in Figure 31. Each image was chosen to be the most representative structure of the product under each condition. ....	143
Figure 33 : Relationship between batter density (before baking) and cake density (after baking) for all tested products. Each point corresponds to one production and is an average of three measurements of batter density and an average of six products for cake density. $\times$ reference sponge cake. $\blacksquare$ model 1, $\circ$ model 2, $\blacktriangle$ model 3, $\square$ model 4, $\bullet$ model 5 and $\triangle$ model 6; the linear regression was adjusted on all these points. $\blacksquare$ model 4a containing more	

air (mixing time after adding starch of 1.5 min.), ▣ model 4b containing less air (mixing time after adding starch of 6 min.)..... 144

Figure 34 : Mean densities versus concentration of both cellulose derivatives for each model product. ●, ■ and ▲ correspond to the foam of the cellulose derivative solution (before adding starch), to the model batter (before baking) and to the model product (after baking), respectively. ○, □ and △ correspond to the reference foam (eggs with sucrose), the reference batter (before baking) and the reference product (after baking), respectively. The x values in linear equations correspond to the [HPMC] axis. .... 145

Figure 35 : Evolution of sponge cake volume versus the water loss during baking for all model product recipes (●) and linear regression on these points. □ correspond to model product 4a containing more air (mixing time after adding starch of 1.5 min.), △ correspond to model product 4b containing less air (mixing time after adding starch of 6 min.), and letters a to f correspond to the order of filling of the six pans before baking..... 145

Figure 36 : Cross section of model products 4 containing more air (4a) and less air (4b) in the batter. Each image was chosen to represent the most common structure of the product.. 146

Figure 37 : volume moyen de génoise modèle (pour une cuisson de 6 produits) en fonction du volume moyen de pâte (pour 60 de pâte avant cuisson) ..... 152

Figure 38 : Évolution du module de conservation  $G'$  (●○) et du module de perte  $G''$  (▲ △) pour le produit de référence (●▲ ) et le produit modèle (n°4 Figure 32) (○△)..... 153

Figure 39 : Structures alvéolaires de génoises modèles obtenues après cuisson selon l'origine et la nature de l'amidon utilisé : (A) maïs natif, (B) riz natif, (C) manioc natif, (D) maïs cireux modifié (réticulation phosphate forte, stabilisation hydroxypropyl forte), (E) maïs cireux modifié (réticulation phosphate moyenne, stabilisation hydroxypropyl faible), (F) maïs cireux modifié (réticulation adipate faible, stabilisation acétate forte), (G) maïs cireux modifié (réticulation adipate moyenne, stabilisation acétate moyenne) ..... 154

Figure 40 : photographies en microscopie optique d'amidon. A : de riz natif, objectif x50, B : de maïs natif, objectif x40. .... 155

Figure 41 : Evolution of the complex viscosity of the solutions versus the cellulose derivative concentrations, for MC alone (■), for MC+HPMC (●) and for MC+HPMC+starch (▲), at 20 °C and 1 Hz..... 171

Figure 42 : Evolution of apparent viscosity versus shear rate for the reference batter (real cake batter) and for model batters with different HPMC/MC concentrations (Mixes 3 to 8, Tableau 23)..... 172

Figure 43 : Evolution of the storage modulus (letters a) and  $\tan \delta$  (letters b) for each cellulose derivative concentration (numbers corresponding to Tableau 23) versus temperature. Gray circles correspond to the solution of HPMC+MC in water and black triangles correspond to the batter. Dotted lines correspond to the gelatinization temperature of the starch and continuous lines correspond to the gelling of the MC..... 173

Figure 44 : evolution of the gelling temperature versus cellulose derivative concentrations of the solutions for MC (■), for MC+HPMC (●) and for MC+HPMC+starch (▲)..... 174

Figure 45 : Statistic classification (ACP) of all baked products. ●, ■, ▲, ×, ⊗ and ⊗ correspond to mixes 3, 4, 5, 6, 7 and 8, respectively. Light grey, grey and dark grey areas correspond to

the dispersion for mixes 3, 6 and 8, respectively. Images acquired using the flatbed scanner matched with each point A to G for illustrating the structure of the crumb. .... 176

Figure 46 : Loadings of first and second principal components of the general PCA (Figure 5) versus millimeters of the size of the structuring element transformation. Level of significance was set at 0.5..... 177

Figure 47 : Relationship between batter density (before baking) and cake density (after baking). Each point corresponds to one production and is an average of 3 measurements for the batter density and an average of 6 products for the cake density. ■, ▲ and ● correspond to mix 6 with same, higher and lower mixing time after adding starch, respectively..... 178

Figure 48 : Statistic classification (ACP) of baked products from mix 6 (●), mix 6 with more air in the batter, 1 min of mixing with starch (■) and mix 6 with less air in the batter, 6 min of mixing with starch (▲). Light gray, gray and dark gray areas correspond to the dispersion of each product. .... 179

Figure 49 : Mechanism of the structuring of the model product at each step of the process. Black points correspond to hydrophobic links. .... 181

Figure 50: a) Determination of intrinsic viscosity of HPMC (●) and MC (○) in distilled water at 25 °C. Lines fitted with the Huggins equation  $\eta_{red} = [\eta] + \lambda[\eta]^2 \times C$ , with  $\eta_{red} = \eta_{spe}/C$ ; b) Determination of the flow curves of 9.6 g.L<sup>-1</sup> of HPMC (●), 16.8 g.L<sup>-1</sup> of MC (○) and 12.7 g.L<sup>-1</sup> of HPMC+MC (●) solutions in distilled water at 25 °C. .... 194

Figure 51: Evolution of surface tension with time (V = 8 μL, 25 °C, air in cellulose derivatives dispersion) for a) HPMC and b) MC. The different concentrations in hydrocolloids were 5.10<sup>-4</sup> g.L<sup>-1</sup>, 2.5.10<sup>-3</sup> g.L<sup>-1</sup>, 5.10<sup>-3</sup> g.L<sup>-1</sup>, 2.5.10<sup>-2</sup> g.L<sup>-1</sup>, 5.10<sup>-2</sup> g.L<sup>-1</sup> (from right to left for HPMC and MC) and 5.10<sup>-1</sup> g.L<sup>-1</sup> (for HPMC only, end left curve in figure a)..... 196

Figure 52: Evolution of surface tension with time (V = 8 μL, 25°C, air in cellulose derivatives dispersion) for HPMC 2.75.10<sup>-3</sup> g.L<sup>-1</sup> (●), MC 3.6.10<sup>-3</sup> g.L<sup>-1</sup> (○) and HPMC + MC 6.35.10<sup>-3</sup> g.L<sup>-1</sup> (●)..... 197

Figure 53: Evolution of the lag time with the concentration of HPMC (●), MC (○) and HPMC+MC (●). The black arrows represent the concentration values corresponding to the characteristic timing of the foaming process (4 ms)..... 199

Figure 54: Evolution of a) Storage modulus and b) Loss modulus for HPMC (2.75.10<sup>-3</sup> g.L<sup>-1</sup>, black triangles), MC (3.6.10<sup>-3</sup> g.L<sup>-1</sup>, white diamonds) and for the HPMC+MC mix (6.35.10<sup>-3</sup> g.L<sup>-1</sup>, grey squares) with surface pressure during oscillatory measurements. Average values from 3 repetitions. .... 200

Figure 55: Evolution of the overrun during the whipping of a solution at 9.6 g.L<sup>-1</sup> of HPMC (●) and a solution of a mix of HPMC + MC with 5.5 g.L<sup>-1</sup> and 7.2 g.L<sup>-1</sup> respectively (●) at ambient temperature. No foam could be obtained with MC alone. Standard deviation out of 3 repetitions. .... 202

Figure 56: Evolution of the foam microstructure during whipping (in lines 2, 6 and 12 minutes) for HPMC (left column) and the mix HPMC+MC (right column). Magnification x2. .... 203

Figure 57: Evolution of the Sauter diameter (average diameter in surface) during whipping until 12 min of HPMC (●) and HPMC + MC (●) at ambient temperature. No foam could be obtained with MC alone. Standard deviation out of 3 repetitions..... 204

Figure 58: Comparison of the foaming behaviors of HPMC alone (a) and HPMC+MC mix (b) during whipping: 2 min (●), 4 min (●), 6 min (●), 8 min (●), 10 min (○)..... 205

Figure 59: Schematic representation of HPMC and MC in the bulk and at the air/water interface ..... 207

Figure 60 : Abondance relative (aire de pic des chromatogrammes) des composés issus de la réactivité aux différentes étapes de la fabrication du produit réel et modèle. Les échantillons analysés sont de 1,25 g pour la mousse œuf+sucre et HPMC+MC et de 4 g pour les autres mousses et génoises..... 219

Figure 61 : chromatogrammes issus d’une génoise modèle et d’une génoise de référence après cuisson à 170 °C pendant 30 min. Extraction par HS-SPME suivant le protocole détaillé au paragraphe 2.3.1. .... 220

Figure 62: instrumented oven used to collect the volatile compounds from vapors during baking. Arrows indicate the direction of the air flow ..... 235

Figure 63: Simplified formation pathways of selected markers. MR = Maillard reaction, C = Caramelization, SD = Strecker’s degradation ..... 240

Figure 64: Evolution of relative abundance of 3-methylbutanal and 2,5-dimethylpyrazine during baking of the model G+L (at 200 °C: ◆◇ for the two repetitions; at 170 °C: ■ mean of three repetitions). .... 248

Figure 65: Pictures of scan products baked 90 min and high ventilation. A: Model + glucose at 170 °C; B: Model + glucose at 200 °C; C: Model + glucose + leucine at 170 °C; D: Model + glucose + leucine at 200 °C..... 248

Figure 66: Instrumental setup for temperature measurements inside the models during the course of baking ..... 259

Figure 67: Physical characterization during the course of baking at 170°C for 90min of the glucose (G) and the glucose + leucine (G+L) cake models. 2A: Moisture loss, green and red points correspond, respectively to model G and G+L. 2B: Air humidity inside the oven, green and red curves correspond, respectively to model G and G+L. 2C: Temperature evolution at the surface (purple line) and bottom (blue line) of (G+L) model, light dotted lines indicate the standard deviations of the mean of 3 repetitions. 2D: Temperature evolution inside the (G+L) model, light gray, gray and dark gray correspond, respectively, to the temperature at 4, 8 and 12 mm from the bottom of the product; mean of 3 repetitions; standard deviations were too small to be represented..... 264

Figure 68: Cross sections of different models baked at 170°C for 90min. A: Model cake without precursors; B: Model cake with glucose (G model); C: Model cake with glucose and leucine (G+L model). .... 265

Figure 69: Furan and Furfural levels formed during the course of baking. Green and red points correspond, respectively, to the model G and G+L ..... 266

Figure 70: Theoretical simplified reaction pathways of degradation of leucine (Leu) and glucose (Glu) and formation of compounds X, Y, furan (F) and furfural (FF) with associated kinetic constants. .... 267

Figure 71: Evolution of precursors and product quantities (mol.g<sup>-1</sup>) from the numeric model (lines) and comparison to experimental data (points). Red and green colors correspond, respectively, to the model product G and G+L. A: furan quantity, B: furfural quantity, C: glucose (solid line) and leucine (dotted line) quantities, D: compounds X (solid line) and Y (dotted line) quantities, from the Figure 70. .... 270

Figure 72 : Évolution de la formation de furfural pendant la cuisson des produits modèles G et G+L à 170 °C dans les vapeurs de cuisson en abondance relative mesuré par TD (●● deux répétitions ; ● moyenne de trois répétitions) et dans le produit en ng/g mesuré par HS-Trap (■ moyenne de trois répétitions). .... 275

Figure 73 : Évolution cinétique moyenne (sur 3 répétitions) du furfural, de l'acide acétique et du 2-furane méthanol dans le modèle G pour la formulation 1 (■) et la formulation 2 (○). .... 277

Figure 74 : Évolution cinétique du furfural, de l'acide acétique, du 2-furane méthanol et du 3-méthylbutanal dans le modèle G+L pour la formulation 1 (■ moyenne sur 3 répétitions) et la formulation 2 (○●, correspondant à deux répétitions)..... 278

Figure 75 : images de produits scannés après cuisson. A : modèle G, formulation 1, cuisson à 200 °C ; B : modèle G, formulation 2, cuisson à 200 °C ; C : modèle G+L, formulation 1, cuisson à 170 °C ; D : modèle G+L formulation 2, cuisson à 170 °C. Voir correspondance des formules Tableau 34..... 279

Figure 76 : Évolution des températures au sein du produit pendant la cuisson. Les courbes noires, rouges, vertes et oranges représentent les températures à, respectivement, 0, 4, 8 et 12 mm du fond du moule. Les lignes en pointillées correspondent aux écarts-types de chaque mesure de température. .... 287

Figure 77 : Coupe transversale globale et détail d'un produit modèle et de référence après cuisson (images obtenues par scan) ..... 289

Figure 78 : Structures de produits modèles obtenus suivant des paramètres variables (temps de battage après ajout de l'amidon, température et ventilation du four de cuisson) et à temps constant de cuisson (30 min). .... 291

Figure 79 : Masse volumique moyenne du produit cuit en fonction de la masse volumique moyenne de la pâte avant cuisson. Les numéros correspondent aux numéros des structures de la Figure 78 associées aux conditions de préparation et de cuisson. .... 292

Figure 80 : Image par tomographie aux rayons X d'une coupe de génoise après cuisson .... 293

# Liste des tableaux

Tableau 1 : Recettes de génoise issues de la littérature (% en masse de produit total) .....	42
Tableau 2 : composition moyenne du blanc et du jaune d'un œuf de poule frais (Anton, Nau, & Lechevalier, 2009).....	43
Tableau 3 : Composition moyenne d'une farine de type 55 (Roussel & Chiron, 2005).....	45
Tableau 4 : Types de substitutions et grades commerciaux correspondant pour la MC et l'HPMC (The Dow Chemical Company, 2002; US Pharmacopeial Convention, 2014) .....	55
Tableau 5 : Liste des auteurs ayant incorporés des dérivés de cellulose de type MC ou HPMC selon le type de produit céréalier concerné et la méthode d'incorporation choisie. NP= non précisé dans l'article en question.....	57
Tableau 6 : températures de fusion ( $T_0$ ) et de décomposition initiale ( $T_i$ ) de différents sucres selon la vitesse de chauffage appliquée, d'après Hurtt et al. (2004).....	63
Tableau 7 : liste des études de la réactivité dans des systèmes modèles selon les sucres et acides aminés utilisés. Les lettres V, S et C correspondent, respectivement, à la mesure des composés volatils formés, à la mesure de la dégradation des substrats et à la mesure de la couleur de la solution.....	70
Tableau 8 : Liste comparative des composés les plus identifiés dans la littérature entre les études sur le pain (plus de 15 références citées d'après Pico et al. (2015)) et les études sur les autres produits céréaliers (plus de 5 références citées d'après l'Annexe 1) .....	75
Tableau 9 : Quantité moyenne d'HMF mesuré dans certains produits céréaliers d'après Petisca et al. (2014) .....	77
Tableau 10 : Quantité moyenne de furfural mesuré dans certains produits céréaliers d'après Petisca et al. (2014) .....	80
Tableau 11 : Avantages et inconvénients des méthodes d'extraction des composés volatils issus d'un traitement thermique .....	82
Tableau 12 : Proportions et composants majoritaires des ingrédients pour la génoise de référence .....	95
Tableau 13 : Caractéristiques physicochimiques de certains MC et HPMC de la marque METHOCEL™ (The Dow Chemical Company, 2002) .....	98
Tableau 14 : Proportions et composition des ingrédients pour la génoise modèle .....	99
Tableau 15 : Quantités (g) des ingrédients pour les génoises modèles avec précurseurs ....	100
Tableau 16 : Concentrations étudiées en MC et HPMC.....	110
Tableau 17 : Évaluation de la répétabilité de la fibre SPME .....	114
Tableau 18 : Évaluation de la répétabilité du dosage de l'HMF .....	116
Tableau 19 : Proportions and composition of the ingredients in the reference sponge cake .....	131
Tableau 20 : Proportions and composition of the ingredients in the model sponge cake....	140



Tableau 21 : Average and standard deviation of L*,a*,b* values for the crust of the reference sponge cake and model 4.....	142
Tableau 22 : Characteristics of the cellulose derivatives MC type SGA7C and HPMC type K250M .....	167
Tableau 23 : Concentrations of cellulose derivatives for the 10 tested mixes .....	167
Tableau 24 : Different studied HPMC and MC concentrations.....	192
Tableau 25 : Quantité d’HMF mesurée dans différents produits de référence après cuisson en fonction de leur localisation dans le four de cuisson ménager Whirlpool (moyenne calculée sur 3 échantillons) .....	221
Tableau 26: Experimental conditions tested (temperature/ventilation level) for each cake model.....	234
Tableau 27: TD extraction performances for selected volatile compounds.....	238
Tableau 28: Reaction markers followed in kinetics experiments by TD-GC-MS.....	241
Tableau 29: repeatability of on-line extractions versus baking time (coefficient of variation in %). Measurements based on 3 independent baking experiments of model G+L at 200 °C and high speed ventilation (50 Hz). .....	242
Tableau 30: Relative abundance ( $\times 10^6$ ) at each baking condition for selected molecules at 35 min of baking (collection between 33 and 37 min). Calculations made from means of two or three repetitions according to conditions in Tableau 26.....	246
Tableau 31: Ingredients proportions (in g) in different model cakes. ....	258
Tableau 32: Furan and furfural levels in the model cake baked at different baking conditions [LOD (ng/g dry wt)- Furan: 0.50, Furfural: 10.16; LOQ (ng/g dry wt)- Furan: 0.99, Furfural: 41.10].....	262
Tableau 33: Calculated values of the constants of the differential equations .....	268
Tableau 34 : Quantité des ingrédients des produits modèles cuits pour le suivi cinétique des composés volatils dans les vapeurs .....	276

# Nomenclature

## Symboles

---

$r_{w/s}$  : ratio quantité eau/quantité d'amidon (en masse)

$\dot{\gamma}$  : taux de déformation ou de cisaillement ( $s^{-1}$ )

$e$  : distance entre le bol et l'extrémité du fouet ( $e=0,5$  cm)

$N_G$  : vitesse de giration (bras)

$N_R$  : vitesse de rotation (fouet)

$d_G$  : diamètre de rotation du bras ( $d_G=6$  cm)

$d_R$  : diamètre de rotation du fouet ( $d_R=12,5$  cm)

$\eta$  : viscosité apparente (Pa.s)

$K$  : indice de consistance fluidique

$n$  : indice du caractère de rhéofluidité ( $0 < n < 1$ )

$G^*$  : module de rigidité complexe

$\omega$  : pulsation ( $rad.s^{-1}$ )

$N$  : fréquence (Hz)

$\sigma^*$  : contrainte complexe (Pa)

$\sigma_0$  : contrainte maximale (Pa)

$\gamma^*$  : déformation complexe

$\gamma_0$  : déformation maximale

$G'$  : partie réelle du module complexe de rigidité (ou module conservatif)

$G''$  : partie imaginaire du module complexe de rigidité (ou module dissipatif)

$\dot{\gamma}^*$  : vitesse de déformation complexe ( $s^{-1}$ )

$\eta^*$  : viscosité complexe (Pa.s)

$\eta'$  : partie réelle de la viscosité complexe (Pa.s)

$\eta''$  : partie imaginaire de la viscosité complexe (Pa.s)

$\eta_{spe}$  : viscosité spécifique

$[\eta]$  : viscosité intrinsèque ( $dL.g^{-1}$ )

$\eta_{red}$  : viscosité spécifique réduite ( $L.g^{-1}$ )

$C$  : concentration en hydrocolloïde ( $g.L^{-1}$ )

$M_w$  : moyenne en poids du poids moléculaire du polymère (kDa)

$\sigma$  : tension de surface ( $\text{mN.m}^{-1}$ )

$\Pi(t)$  : pression de surface ( $\text{mN.m}^{-1}$ )

$\sigma_0$  : tension de surface initiale ( $\text{mN.m}^{-1}$ )

$\sigma_{\text{eq}}$  : tension de surface à l'équilibre ( $\text{mN.m}^{-1}$ )

$E^*$  : module complexe de dilatation ( $\text{mN.m}^{-1}$ )

$E'$  : partie réelle du module complexe de dilatation (ou module conservatif) ( $\text{mN.m}^{-1}$ )

$E''$  : partie imaginaire du module complexe de dilatation (ou module dissipatif) ( $\text{mN.m}^{-1}$ )

$\delta$  : angle de perte ( $^\circ$ )

$d_{0,5}$  : diamètre médian de bulle

$D[3,2]$  : diamètre de Sauter de bulle

$V_i$  : volume de l'image (somme des niveaux de gris)

$g_i$  : dérivée du volume de l'image

$L^*$  : luminance

$a^*$  : échelle de couleur (vert au rouge pour respectivement des valeurs négatives à positives)

$b^*$  : échelle de couleur (bleu au jaune pour respectivement des valeurs négatives à positives)

$m/z$  : ratio masse/charge atomique (uma)

### Nom de molécules

---

2,5DMP : 2,5-diméthylpyrazine

2,3,5TMP : 2,3,5-triméthylpyrazine

DDMP : 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-méthyl-4H-pyran-4-one

HPMC : hydroxy-propyl-méthyl-cellulose

HMF : 5-hydroxy-méthyl-furfural

MC : méthyl-cellulose

### Abréviations (*anglais entre parenthèses*)

---

ATD : thermo-désorbeur automatique (*automated thermal desorber*)

CoV : coefficient de variation (*coefficient of variation*)

DP : degré de polymérisation

DS : degré de substitution

DSC : calorimétrie différentielle à balayage (*differential scanning calorimetry*)

GC : chromatographie gazeuse (*gas chromatography*)

## *Nomenclature*

---

HC : hydrocolloïdes

HS : espace de tête (*head space*)

TD : thermodésorption (*thermal desorption*)

LOD : limite de détection (*limit of detection*)

LOQ : limite de quantification (*limit of quantification*)

LRI : indice de rétention linéaire (*linear retention index*)

MS : spectrométrie de masse (*mass spectroscopy*)

PCA : analyse en composante principale (*principal component analysis*)

SIM : détection d'ions sélectionnés (*selected ion monitoring*)

SPME : micro-extraction en phase solide (*solid phase micro-extraction*)

TIC : courant ionique total (*total ion chromatogram*)



---

# Introduction

---



L'étude des réactions chimiques ayant lieu au cours de la préparation et du stockage d'un produit alimentaire est un domaine à forts enjeux, tant d'un point de vue organoleptique que nutritionnel et sanitaire. En effet, ces réactions ont un rôle fondamental dans la production de composés aromatiques et de composés de couleurs afin de développer l'appétence des aliments. Cependant, ces réactions peuvent aussi présenter des aspects défavorables comme une perte nutritionnelle et le développement de composés néoformés potentiellement toxiques. Il y a donc un véritable intérêt à mieux connaître les réactions pour pouvoir mieux les contrôler afin de favoriser la balance bénéfices/risques dans la fabrication de produits alimentaires.

Dans ce cadre, la thèse de Souad Fehaili, soutenue en 2010 à l'AgroParisTech, s'est intéressée à développer des méthodes pour l'étude du couplage entre les transferts d'énergie et de matière et les cinétiques des réactions ayant lieu au cours de la cuisson de produits céréaliers de type génoise. Ce travail a notamment permis de mettre au point des outils et des méthodes permettant le suivi des réactions.

Par ailleurs, les industries cérésières représentent un enjeu important avec un chiffre d'affaire de plus de 30 Mds € en 2014 en France (INSEE, 2016), malgré une diminution constante de la consommation de pain. L'innovation apparaît alors comme un levier important de développement dans l'industrie tout en répondant aux exigences des consommateurs.

D'un point de vue scientifique, les produits céréaliers sont complexes tant dans leur formulation (interactions complexes entre ingrédients, variabilité possible des sources de protéines, de sucres et de lipides) que dans leur structure (mousse solide qui se structure au cours du procédé de fabrication, avec un impact sur les qualités de texture et d'arôme). La thèse de Marine Dewaest, soutenue en 2016 à l'AgroParisTech, s'est, par exemple, intéressée à étudier l'impact des matières premières et des procédés sur le moelleux de gâteaux type cake. Ce travail a notamment permis d'affiner la connaissance structurale des produits céréaliers (en termes de taille des bulles, d'épaisseur des parois et d'ouvertures entre les bulles).

Dans ce contexte, notre intérêt s'est porté sur une approche réactionnelle de la cuisson des produits céréaliers afin d'explorer le couplage dynamique des réactions avec le procédé et



l'impact des éléments structuraux des produits. Le développement de systèmes modèles solides simplifiés, à composition maîtrisée, mais réalistes du point de vue de leur fabrication et de la structure développée, est un moyen de se doter d'outils pertinents pour comprendre la réactivité dans des aliments réels. Ceci doit permettre d'amener à discuter la généralité des résultats pour la conception de produits nouveaux et/ou pour la réingénierie des itinéraires technologiques.

Ainsi, l'objectif de la thèse est de rendre possible une étude détaillée des schémas réactionnels en milieu solide alvéolé. Pour cela, le travail se découpe en deux parties :

- i. Développement d'un produit modèle
- ii. Validation de l'utilisation du produit modèle pour le suivi des réactions au cours de la cuisson

Développer un produit modèle demande de s'intéresser aux fonctionnalités apportées par les ingrédients et les procédés de fabrication et à leurs impacts en termes de structure et de réactivité chimique. De plus, le suivi des réactions suppose d'identifier des marqueurs (molécules) spécifiques et d'être en mesure de les analyser tout au long des procédés de fabrication (notamment la cuisson). Ces différents aspects seront abordés dans ce document qui s'organise en sept chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art afin de faire le point sur ce qui existe dans la littérature. Il se découpe en deux grandes parties : la première est consacrée à l'élaboration des structures céréalières au cours des procédés et la seconde au développement de la réactivité au cours de la cuisson.

Le deuxième chapitre regroupe l'ensemble des matériels et méthodes utilisés et dont les résultats sont présentés dans ce manuscrit.

Le troisième chapitre présente le travail de développement du produit modèle. Une méthode de formulation rationnelle a été utilisée pour définir les ingrédients et les paramètres cibles à utiliser. Ce développement se base notamment sur une étude rhéologique de la pâte aux différentes étapes du procédé.

Un approfondissement des propriétés développées par les ingrédients utilisés dans le produit modèle est présenté au quatrième chapitre. Une première sous-partie étudie plus en détail l'impact des ingrédients à différentes concentrations vis-à-vis des aspects rhéologiques (viscosité et gélification) de la pâte aux différentes étapes du procédé. Une seconde sous-partie s'intéresse plus spécifiquement aux caractéristiques de tension de surface sur la formation de la mousse du produit.

Afin de s'assurer que le produit modèle est bien non-réactif, sa validation est décrite au cinquième chapitre. Cette validation s'appuie notamment sur des analyses chromatographiques de composés spécifiques des réactions.

Le sixième chapitre présente le suivi dynamique des réactions dans le produit modèle. Des composés réactifs ont été ajoutés et des marqueurs de la réactivité ont été suivis au cours de la cuisson. Une méthode d'extraction a été spécifiquement élaborée pour ce suivi, complétée par des analyses chromatographiques.

Enfin, dans le dernier chapitre l'ensemble des résultats de la thèse sont discutés et confrontés.

La thèse a été réalisée au sein de l'UMR GENIAL (AgroParisTech-INRA) à Massy et s'inscrit dans une thématique de recherche sur la réactivité des matrices alimentaires en prenant en compte les interactions produits/procédés et réactivité/structure. Le travail s'est déroulé en transversalité entre les équipes CALIPRO (Construction de la qualité des aliments par la chimie et les procédés) et SP2 (Structuration des produits par le procédé) de l'UMR GENIAL. Le financement, d'origine public, a été rendu possible grâce à une bourse doctorale du DIM ASTREA (Domaine d'Intérêt Majeur en Agrosociétés, Ecologie des Territoires, Alimentation) soutenu par la région Ile-de-France.



---

# Chapitre 1 - ÉTAT DE L'ART

---



## 1.1. Notion de matériau alimentaire

### 1.1.1. Composition et structure des aliments

Un aliment est constitué de différentes matières premières plus ou moins structurées naturellement et transformées par différents traitements (mécaniques, thermiques, chimiques ou biologiques) qui ont pour objectif de lui conférer les propriétés d'usage recherchées.

Une première étape indispensable consiste à lister la composition de l'aliment en protéines, lipides, glucides, sels minéraux, vitamines, etc. Cela permet de distinguer les composants favorables aux qualités organoleptiques de l'aliment et/ou à la santé du consommateur de ceux qui ne le sont pas à court, moyen ou long terme. Ainsi, certaines molécules apparaissent au cours du procédé de transformation de la matière du fait de réactions chimiques. Il s'agit de composés dits « néoformés ».

Néanmoins, vouloir décrire complètement un aliment en listant simplement ses composants est très insuffisant (Aguilera, 2012; Aguilera, Stanley, & Baker, 2000; Donald, 2004). Comme le démontre très bien Aguilera et Stanley (1999), lorsqu'un certain nombre de produits alimentaires de consommation courante sont placés dans une pyramide selon leur composition en eau, protéine, lipide et glucides, chaque constituant élémentaire occupant un sommet (Figure 1), des produits comme des pâtes fraîches et du pain se retrouvent positionnés à proximité. Ils sont pourtant très différents du point de vue de leur structure.

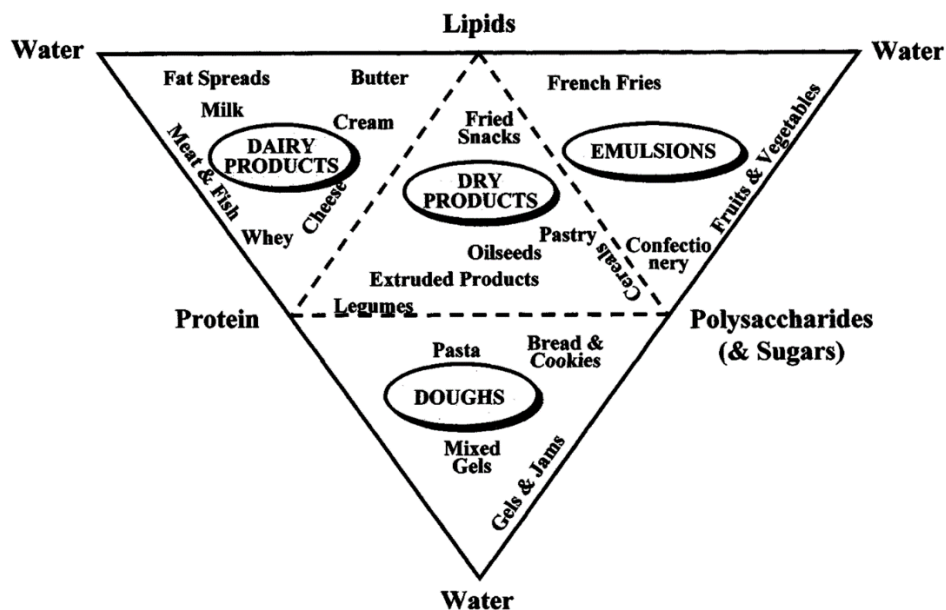
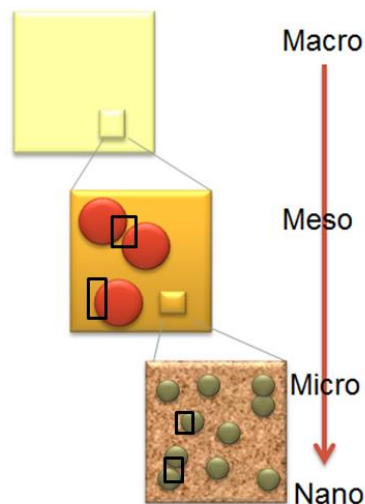


Figure 1 : Pyramide dépliée de la composition de produits alimentaires en lipides, glucides et protéines (Aguilera & Stanley, 1999).

Par ailleurs, un aliment peut être visualisé comme un matériau composite. Celui-ci est structuré à différentes échelles spatiales du nanomètre au centimètre à l'aide d'objets de complexité et de taille extrêmement variés. Ils interagissent entre eux et avec le milieu qui les entoure, dit « phase continue », dans laquelle ils sont dispersés. Les procédés, comprenant souvent des traitements mécaniques et/ou thermiques permettent de modifier la taille, la composition et les interactions des objets présents dans les matières premières pour construire la structure du produit fini. En fonction de l'échelle considérée (macro-, méso-, micro- ou nano-scopique), il est possible de définir plusieurs phases continues et plusieurs phases dispersées (Figure 2). Ainsi une phase qui apparaît continue et homogène à l'échelle macroscopique (100-1000  $\mu\text{m}$ ) peut se révéler constituée d'une phase dispersée dans une phase continue lorsque l'on zoome à l'échelle mésoscopique (5-100  $\mu\text{m}$ ). De même la phase continue à l'échelle mésoscopique peut se révéler hétérogène à l'échelle microscopique (0,1-5  $\mu\text{m}$ ) avec des objets de taille micrométrique dispersés dans une phase continue qui peut, elle-même, être hétérogène à l'échelle de la dizaine ou la centaine de nanomètre. Les propriétés rhéologiques du produit dépendent des propriétés des phases continues ainsi que du nombre, de la taille des objets dispersés distinguables à chacune des échelles méso-, micro- et nano-scopiques et des interactions (entre eux et vis-à-vis de la phase continue qui les entoure).



**Figure 2 : Schéma de la structure de l'aliment à différentes échelles permettant de définir la notion de phases continues identifiables à différentes échelles et de phases dispersées constituées d'éléments dont il faut prendre en compte les interactions entre eux et avec la phase continue environnante.**

### 1.1.2. L'exemple des produits céréaliers

Un produit céréalier est un produit dont l'un des principaux ingrédients est issu de la transformation des céréales, de la farine, de la semoule ou de l'amidon par des procédés physiques ou chimiques (FAO, 2016).

Les principaux types de produits céréaliers se différencient selon leurs quantités de sucre et de matière grasse par rapport à la farine (Figure 3). Ce sont tous des mousses solides comportant des bulles ou des alvéoles (phase gazeuse) dispersée dans une phase continue solide homogène à l'échelle macroscopique. Cette phase entourant les alvéoles est hétérogène à l'échelle mésoscopique. Elle est constituée de protéines dénaturées entourant les grains d'amidon et de matière grasse dispersée sous la forme de petites gouttelettes. La teneur en eau des pâtes et des produits finis est un autre facteur de différenciation entre les produits céréaliers de cuisson. Ainsi les biscuits moulés ou laminés et les biscuits cuillères contiennent une faible teneur en eau (typiquement inférieure à 6%) en comparaison du pain, des génoises, des cakes, des madeleines, des brioches, des viennoiseries feuilletées et des quatre-quarts (typiquement supérieure à 30%). Les produits secs sont rigides et cassant et sont souvent qualifiés d'un point de vue sensoriel de croquant ou croustillant en fonction de la quantité d'air incorporé. Les produits plus humides sont mous et déformables et sont souvent évalués suivant leur caractère moelleux.

Les produits céréaliers peuvent également être classés suivant trois grandes familles en fonction du procédé d'aération utilisé : les pâtes levées (utilisation de levure biologique), les pâtes poussées (utilisation de levure chimique) et les pâtes montées (sans levure mais par l'action de la vapeur d'eau pendant la cuisson). L'appellation « gâteau » regroupe les produits de type pâte poussée et pâte montée. La différence majeure entre des produits de type pain et de type gâteau tient dans le développement, pour le pain, d'un réseau protéique (dit réseau de gluten) qui confère à la pâte son élasticité et contribue très largement à la structure alvéolaire. Dans le cas du gâteau, la pâte étant nettement plus liquide, le réseau de gluten n'apparaît pas comme un élément essentiel (Dewaest, 2016).



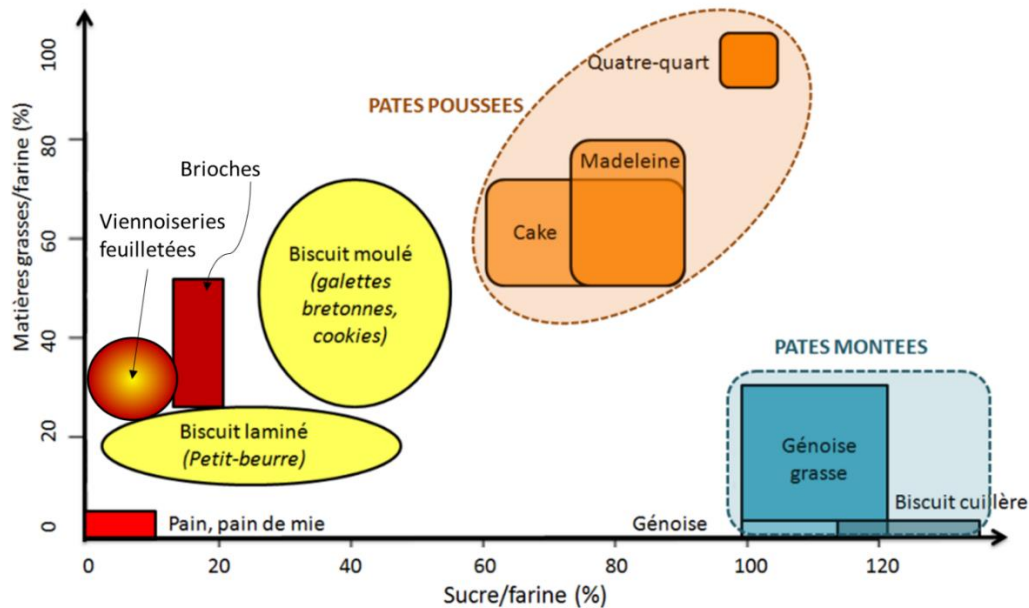


Figure 3 : représentation schématique des grandes classes de produits céréaliers en fonction de leurs proportions respectives en farine, matières grasses et sucres (Dewaest, 2016)

Ainsi, un produit céréalier peut être défini par sa structure aux différentes échelles et par sa composition. Ces caractéristiques sont impactées par les procédés : développement d'une structure alvéolaire à l'échelle macroscopique (étudiée dans la partie 1.2 de ce chapitre) et développement de réactions chimiques à l'échelle moléculaire (étudiée dans la partie 1.3 de ce chapitre).

## 1.2. Développement de la structure au cours de l'élaboration d'un produit céréalier

### 1.2.1. Composition et rôle des ingrédients

#### 1.2.1.1. Cas de la génoise

Le produit auquel nous allons nous intéresser est la génoise (*sponge cake* en anglais), faisant partie de la famille des gâteaux de type mousse (*foam-style cake*). C'est un produit très utilisé dans la littérature car simple à mettre en œuvre tout en étant représentatif des produits céréaliers. Il sert aussi bien à étudier les arômes (Pozo-Bayón, Ruíz-Rodríguez, Pernin, & Cayot,

2007; Rega, Guerard, Delarue, Maire, & Giampaoli, 2009), qu'à développer des instruments d'étude et de simulation de la cuisson (Fehaili, Courel, Rega, & Giampaoli, 2010; Lostie, Peczalski, Andrieu, & Laurent, 2002a), ou à mieux connaître l'influence des ingrédients sur les propriétés de texture (Cavalcante & Silva, 2015; Moiraghi, de la Hera, Pérez, & Gómez, 2012) ou nutritionnelles (Rodriguez-Garcia, Puig, Salvador, & Hernando, 2012; Ronda, Gómez, Blanco, & Caballero, 2005).

Trois ingrédients essentiels composent toute génoise : farine de blé, sucre et œuf. Cependant, dans la littérature, la composition varie suivant les auteurs avec la possibilité d'ajouter notamment de la matière grasse, du lait, de la levure chimique ou du sel. D'après le Tableau 1, l'œuf est, dans la plupart des cas, l'ingrédient majoritaire, et farine et sucre sont souvent utilisés dans les mêmes proportions. Les recettes les plus simples sont constituées uniquement de farine, de sucre et d'œuf. Dans tous les cas, la formulation suit trois étapes de fabrication essentielles :

1. Foisonnement à haute vitesse de battage de l'œuf et du sucre
2. Ajout de la farine à vitesse réduite
3. Cuisson

Si d'autres ingrédients sont utilisés, ils peuvent être ajoutés aux étapes correspondant le plus aux fonctions qui leurs sont associées.

**Tableau 1 : Recettes de génoise issues de la littérature (% en masse de produit total)**

Auteurs	Farine de blé	Saccharose	Œufs			Lait	Eau	Levure chimique	Matière grasse	Autre
			Entiers	Blanc	Jaune					
Shepherd & Yoell (1976)	29.33	31.67	21.99	-	-	(poudre) 2.35	12.02	1.47	(mono- glycérides) 1.17	-
Bennion & Bamford (1997)	31.00	31.00	38.00	-	-	-	-	-	-	-
Baeva et al. (2000)	30.88	25.90	-	29.94	13.28	-	-	-	-	-
Lostie et al. (2002b)	35.00	35.00	30.00	-	-	-	-	-	-	-
Ronda et al. (2005)	20.73	20.73	38.86	-	-	-	-	0.69	(beurre) 17.27	(émulsifiant) 1.73
Olszewski (2006)	19.62	23.98	40.64	-	-	-	-	-	(beurre) 15.53	(extrait de vanille) 0.27
Pozo-Bayón et al. (2006)	25.12	25.12	45.73	-	-	-	-	-	(palme) 4.01	(sel) 0.49
Wilderjans et al. (2013)	29.76	32.14	22.32	-	-	14.29	-	1.49	-	-
Botosoa et al. (2013)	23.3	20.0 + 7.0% de sirop de glucose	18.5	-	-	(poudre écrémée) 1.6	-	1.0	(palme+ colza) 14.0	(sel) 0.6

Howard (1968) pose les bases de l'étude sur le gâteau en 3 points en tenant compte des fonctions apportées par les ingrédients aux différentes étapes du procédé de fabrication et de leur impact sur la structure résultante du produit :

1. Aération initiale de la pâte : les protéines solubles, les lipides et les émulsifiants sont essentiels pour stabiliser les interfaces ;
2. Stabilité thermique de la pâte : le gonflement des granules d'amidon par une absorption d'eau augmente la viscosité ce qui stabilise la pâte ;
3. Dénaturation des protéines pour former un réseau continu (dans lequel les grains d'amidons sont enchâssés) qui contribue à stabiliser la structure expansée rigide et poreuse à la fin du cycle de cuisson : transformation d'un fluide de type émulsion aérée en un solide à la structure poreuse qui ne se rétracte pas de manière importante ni ne s'effondre lorsqu'on retire le produit du four.

Ainsi, les propriétés physicochimiques de chaque ingrédient constitutif de la pâte sont essentielles, à chaque étape du procédé, pour aboutir à une structure finale solide et alvéolée.

### 1.2.1.2. L'œuf

L'œuf est un ingrédient essentiel dans la préparation de produits céréaliers type cake. Dans le cas de la génoise, l'aération est principalement obtenue par battage de l'œuf et du sucre (Rossi, Casiraghi, Primavesi, Pompei, & Hidalgo, 2010). Le Tableau 2 présente la composition du blanc et du jaune d'œuf.

**Tableau 2 : composition moyenne du blanc et du jaune d'un œuf de poule frais** (Anton, Nau, & Lechevalier, 2009)

Composant	Blanc d'œuf	Jaune d'œuf
Eau	88,0	51,1
Lipides	-	30,6
Protéines	10,6	16,0
Sucres	0,8	0,6
Minéraux	0,6	1,7

Le blanc d'œuf est une solution aqueuse constituée d'environ 40 protéines et a comme fonctionnalités principales d'apporter de la viscosité, de stabiliser les bulles contre la coalescence et de coaguler à chaud. La stabilisation des mousses (ou capacité foisonnante) est due à la présence de protéines globulaires. Lorsqu'elles sont adsorbées à l'interface air/eau, celles-ci se réarrangent pour orienter leurs parties hydrophobes dans la phase air entraînant une diminution de la tension de surface (Raikos, Campbell, & Euston, 2007). Les molécules ainsi adsorbées forment une membrane interfaciale élastique et cohésive par combinaison de ponts disulfures et de liaisons non covalentes (Conforti, 2006). Par ailleurs, ces protéines, particulièrement riches en groupements sulfure sont alors susceptibles de créer de nombreuses jonctions lorsqu'elles sont dénaturées. L'ovalbumine, l'une des principales protéines globulaires du blanc d'œuf est aussi la première à coaguler lors du chauffage dès 57 °C. La coagulation de l'œuf est considérée comme complète dès lors que les ovalbumines contenant des groupements sulfhydryl libres sont dénaturées vers 85 °C (Kiosseoglou & Paraskevopoulou, 2006). Cette forte capacité de coagulation contribue, dans le cas des

produits céréaliers, à la rigidification des parois des alvéoles (Wilderjans, Luyts, Goesaert, Brijs, & Delcour, 2010).

Dans le jaune d'œuf, les protéines se trouvent majoritairement combinées avec les lipides sous forme de microparticules (principalement micelles de LDL ou granules) en suspension dans l'eau et formant les lipoprotéines. Seules les livetines (10% du total des protéines du jaune d'œuf) se trouvent sous forme soluble dans la phase aqueuse (Anton et al., 2009; Kamat, Lawrence, Hart, & Yoell, 1973). Le jaune d'œuf présente deux fonctionnalités principales : une capacité émulsifiante et gélifiante (Kiosseoglou, 2003). Lorsque la température augmente, les LDL sont déstabilisés, ce qui a pour conséquence le relargage de lipides neutres et de phospholipides. Ceux-ci vont se placer à la surface des bulles pour former une couche recouvrante (Graham & Kamat, 1977). Le jaune d'œuf présente donc une fonction stabilisatrice par gélification de l'interface ce qui limite aussi la diffusion des gaz. Dans le cas de produits céréaliers type cake, les interactions du jaune d'œuf avec d'autres biopolymères (comme les protéines du blanc ou le gluten) sont nombreuses et permettent de moduler la structure finale du produit et les propriétés de texture (Kiosseoglou, 2003).

L'œuf se distingue par sa grande quantité de protéines jouant un rôle important dans le développement de la structure (apport en viscosité et coagulation), mais aussi par l'apport de lipides du jaune d'œuf permettant essentiellement une stabilisation des interfaces.

### **1.2.1.3. Le sucre**

Le sucre présente plusieurs fonctionnalités dans la formulation des produits type cake. Il entraîne notamment une augmentation de la viscosité ce qui retarde le drainage (Lau & Dickinson, 2005) et améliore la stabilité de la mousse formée lors du foisonnement. Les phénomènes d'écroulement sont limités permettant ainsi de garder une structure poreuse du cake après cuisson (Kim & Walker, 1992). Par ailleurs, le sucre diminue l'activité de l'eau et entraînant une augmentation de la température de gélatinisation d'environ 10-15 °C (Hicsasmaz, Yazgan, Bozoglu, & Katnas, 2003; Kim & Walker, 1992; Mizukoshi, Kawada, & Matsui, 1979; Ngo & Taranto, 1986; Shelke, Faubion, & Hosney, 1990).

#### 1.2.1.4. La farine de blé

La recette classique de la génoise est basée sur de la farine de blé. La farine de type 55 dite « farine blanche » est la plus courante et sa composition est présentée dans le Tableau 3.

**Tableau 3 : Composition moyenne d'une farine de type 55 (Roussel & Chiron, 2005)**

Composant	Quantité (% en masse totale)
Amidon	68 à 72 %
Eau	15 à 16 %
Protéines	10 à 12 %
Sucres	1 à 2 %
Matières grasses	1,4 à 1,7 %
Matières minérales	0,5 à 0,6 %
Cellulose	traces

L'amidon, principal constituant de la farine, est composé d'amylose et d'amylopectine, deux macromolécules respectivement linéaires et branchées, naturellement organisées en alternance de zones semi-cristallines et de zones amorphes au sein de grains. Dans le cas du blé, les grains d'amidon sont ronds et lenticulaires, avec des tailles comprises entre 2 et 35  $\mu\text{m}$  et une température de gélatinisation d'environ 63 °C (Abdel-Aal, 2009). L'amidon est insoluble dans l'eau et ne peut en absorber qu'une quantité limitée (BeMiller & Whistler, 2009) d'environ 0,44g d'eau/g d'amidon non endommagé à température ambiante (Feillet, 2000). C'est sous l'effet de la chaleur et en présence d'une quantité d'eau suffisante (au moins 30%) que se produit la gélatinisation c'est-à-dire une perte de la structure cristalline de l'amylose et des zones cristallines de l'amylopectine (Roussel & Chiron, 2005). Dans ces conditions, le grain absorbe de l'eau et gonfle ce qui entraîne une augmentation forte de la viscosité de la suspension (BeMiller, 2011; Funami, 2009). Dans les produits céréaliers, la quantité d'eau étant limitante pour la gélatinisation, les grains gonflent jusqu'à absorber toute l'eau disponible y compris celle libérée par les protéines du gluten et de l'œuf qui, en se dénaturant, deviennent insolubles. En surface du produit, la déshydratation est rapide et intense. Les grains d'amidon de la croute n'ont, en général, pas assez d'eau pour gélatiniser et conservent leur état natif (Vanin, Lucas, & Trystram, 2009).

Les protéines sont le deuxième constituant principal de la farine et peuvent être classées en deux groupes : les protéines solubles (type cytoplasmiques comme l'albumine ou la globuline) et les protéines insolubles (comme les gliadines et les gluténines capables de former un réseau de gluten dans le pain).

De plus, la teneur en eau d'une génoise ou d'un cake est importante en comparaison du pain. Dans le cas du cake, il n'y a pas de formation de réseau de gluten. Les gluténines et gliadines sont seulement gonflées et contribuent à l'augmentation de la viscosité de la pâte (Dewaest et al., submitted).

Les autres constituants de la farine comme les pentosanes (polysaccharides autres que l'amidon), les lipides ou encore les enzymes restent des constituants mineurs. Même si les pentosanes, en absorbant 15 fois leur poids en eau, contribuent à l'équilibre de la répartition en eau entre les différents constituants du cake, ils sont en faible concentration dans la farine et donc dans une pâte céréalière. L'impact des constituants de la farine autre que l'amidon et les protéines peut être négligé.

La farine apparaît donc comme l'ingrédient essentiel dans tout produit céréalier. Elle participe au développement de la structure du produit pendant sa préparation et permet de la figer pendant la cuisson par la gélatinisation.

### **1.2.2. Rôle des procédés**

Pour pouvoir mettre en œuvre de manière optimale les fonctionnalités des ingrédients, les procédés associés doivent être rigoureusement utilisés.

#### **1.2.2.1. Foisonnement et mélange**

Il existe différentes méthodes d'incorporation des ingrédients pour les produits de type cake selon qu'ils soient riches en matière grasse (*butter cake*) ou qu'ils soient basés sur le développement d'une mousse (*foam style cake*). L'objectif du mélange est de disperser les ingrédients de manière efficace et d'incorporer de l'air dans la pâte (Conforti, 2006).

Dans la préparation d'une génoise (*foam style cake*), la première étape consiste à foisonner (haute vitesse de battage) l'œuf avec le sucre. Le sucre se solubilise et le foisonnement permet la formation d'une mousse. Cette étape est essentielle car ces bulles servent de nucléi à la formation des alvéoles pendant la cuisson. La seconde étape consiste à mélanger la farine à

faible vitesse de battage afin de casser le moins possible la mousse précédemment formée pour conserver un maximum d'air (Conforti, 2006). La mousse viscoélastique ainsi obtenue est constituée de deux phases : la phase continue (constituée des différents ingrédients) et la phase dispersée (l'air). L'amidon, insoluble dans l'eau, peut lui-même être considéré comme une seconde phase dispersée dans la phase continue aqueuse. La plupart des propriétés structurales du produit final sont directement ou indirectement déterminées lors de l'étape de foisonnement et mélange (Haegens, 2006). La mousse viscoélastique doit donc être suffisamment stable pour conserver sa structure. Ainsi, les bulles contenues dans la pâte à la fin de l'étape de mélange détermineront la structure alvéolaire du produit final.

Le comportement rhéologique de la pâte est essentiel pour comprendre l'importance du procédé appliqué. Les pâtes de type cake présentent un comportement dit rhéofluidifiant (Chesterton, de Abreu, Moggridge, Sadd, & Wilson, 2013; Turabi, Sumnu, & Sahin, 2008) : la viscosité est faible à haute vitesse de battage pour permettre une incorporation aisée d'air et, au repos, la viscosité élevée ralentit la remontée des bulles et limite la coalescence ce qui favorise la conservation des bulles de petite taille. Le modèle en loi de puissance permet généralement de caractériser la viscosité  $\eta$  des produits rhéofluidifiants selon le taux de cisaillement appliqué  $\dot{\gamma}$  (Équation (1)) :

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

Avec K l'indice de consistance et n l'indice de rhéofluidité ( $0 < n < 1$ ,  $n=1$  pour un fluide Newtonien).

Par ailleurs, le temps de battage doit être précis. La principale tendance est que le taux de foisonnement et le nombre de bulle augmente avec le temps de battage (Edoura-Gaena, Allais, Trystram, & Gros, 2007), mais jusqu'à une certaine limite. Le sur-battage entraîne une coagulation excessive des protéines globulaires aux interfaces air/eau ce qui a pour conséquence une diminution de la capacité de rétention d'eau responsable d'un effondrement (collapsus) de la mousse (Raikos et al., 2007). Ceci est dû à un amincissement du film liquide par drainage, une déformation mécanique et une rupture des parois des bulles (Gassmann, Kroll, & Cifuentes, 1987).

L'intensité du battage a également un impact sur la formation de la mousse, mais le développement idéal est dépendant de chaque recette. Delaplace et al. (2012) ont réalisé une



étude dimensionnelle basée sur le nombre de Froude de différents batteurs planétaires. Ils ont montré que ce nombre est un indicateur robuste pour atteindre la valeur optimale de développement de la mousse selon le type de batteur utilisé.

La géométrie du batteur et du fouet peuvent aussi avoir des conséquences sur le développement de la mousse. Chesterton et al. (2011) ont réalisé une étude comparative de deux types de batteurs planétaires (Kenwood et Hobart). Ils ont montré que, si la distribution des vitesses de cisaillement sont similaires entre les deux batteurs, les gammes de vitesses sont très différentes (de 20 à 100 s<sup>-1</sup> pour le Kenwood et de 100 à 500 s<sup>-1</sup> pour le Hobart) ce qui impacte directement la rhéofluidité des pâtes.

En outre, dans la préparation d'une pâte de type génoise, il est généralement indiqué d'ajouter la farine doucement pour éviter au maximum de rompre la mousse formée par les œufs et le sucre (Conforti, 2006). Cependant, aucun mécanisme de déstructuration par l'ajout de farine n'a été relevé dans la littérature.

#### **1.2.2.2. Cuisson**

Une fois la pâte développée, l'étape de cuisson, via des transferts de matière et de chaleur, entraîne des modifications physicochimiques conduisant à la transformation du produit en une mousse solide, poreuse et structurée de type gel expansé (Kiosseoglou, 2003; Mizukoshi, Maeda, & Amano, 1980; Moiraghi et al., 2012) et permet le développement des arômes et des couleurs du produit. Plusieurs éléments jouent un rôle clef dans la cuisson des produits céréaliers (Roussel & Chiron, 2005) :

- Diffusion des gaz vers les nucléi de la pâte ;
- Expansion thermique liée à la dilatation des gaz ;
- Augmentation de la tension de vapeur liée à la vaporisation de l'eau dans les cellules de la pâte.

Dans la génoise, ce sont bien les protéines de l'œuf, par leur coagulation, et l'amidon, par sa gélatinisation, qui permettent de figer la structure (Campbell, 1999; Wilderjans et al., 2013). De plus, expansion et structuration sont déterminées par les paramètres de cuisson et par les propriétés rhéologiques de la pâte, elles-mêmes dépendantes du comportement et des interactions entre les composants (Chevallier, Della Valle, Colonna, Broyart, & Trystram, 2002; Pareyt, Wilderjans, Goesart, Brijs, & Delcour, 2008). Mais, pendant la cuisson, ce sont les

propriétés de thermo-gélification qui sont prépondérantes en permettant de figer la structure. À cette étape, les bulles s'expansent et la structure interne s'ouvre graduellement ce qui peut entraîner une légère rétractation du cake si la croûte n'a pas été totalement formée lorsque l'ouverture se généralise (Lostie et al., 2002b).

Le traitement thermique de la cuisson développe une énergie qui est transmise au produit par conduction, convection et rayonnement (Conforti, 2006). Dans le cas de fours à convection forcée, les transferts par convection et rayonnement sont les plus importants (Cernela, Heyd, & Broyart, 2014).

Lostie et al. (2002b) a étudié la cuisson d'une génoise et identifié deux périodes principales : La période de *heating up* (chauffage) et de *crust and crumb* (croûte et mie), délimitées par la formation d'une croûte à la surface de la pâte.

Durant la première phase de *heating up*, l'eau migre du centre à la surface du produit par diffusion (majoritairement en phase liquide). La chaleur est transférée de la surface au centre par conduction ainsi que par évaporation, diffusion et condensation de la vapeur d'eau. Comme la température est inférieure à l'intérieur du cake, on peut présumer que la vapeur d'eau se condense et humidifie l'intérieur (Lostie et al., 2002b; Thorvaldsson & Skjöldebrand, 1998). Cette première phase est caractérisée par une ouverture progressive de la structure interne et par une forte expansion du cake. De plus, on peut penser qu'une humidification interne modifierait la stabilité des interfaces air/eau et pourrait entraîner des modifications internes de structure.

Pendant la seconde phase dite *crust and crumb*, les principales résistances aux transferts de chaleur et de matière sont localisées dans la croûte. À ce niveau, la chaleur est transférée par conduction et l'eau migre par convection (en phase gazeuse). Cette seconde phase est caractérisée par la croissance d'une couche sèche superficielle et par une légère rétractation du cake.

La transition entre les deux périodes est notamment due à un passage d'un transfert d'eau majoritaire en phase liquide à un transfert en phase gazeuse. Ce changement est également soutenu par l'ouverture de la structure interne du cake qui favorise les transferts en phase gazeuse.

Enfin, la résistance aux transferts de chaleur de la croûte augmente plus rapidement que la résistance aux transferts de matière. Ainsi, le taux de séchage est principalement contrôlé par la conduction de chaleur à travers la croûte.

### **1.2.3. Conclusion intermédiaire : les étapes clés pour développer un produit céréalié alvéolé après cuisson**

En résumé, pour former un produit céréalié de type génoise, il faut :

- Développer et stabiliser une mousse par foisonnement à haute vitesse. Cela se fait en tenant compte de la viscosité du milieu continu (apporté par les protéines et le sucre) ainsi que par l'incorporation d'air sous forme de bulles (stabilisées par les protéines),
- Mélanger la mousse lors de l'ajout de la farine en perdant le moins d'air possible,
- Cuir cette mousse en permettant une expansion des bulles sans perdre la structure et avec solidification de celle-ci (par gélification de l'amidon et coagulation des protéines de l'œuf).

Au demeurant, d'autres ingrédients peuvent être utilisés en industrie pour remplacer les fonctions de certains ingrédients que l'on souhaite supprimer.

### **1.2.4. Les additifs de type hydrocolloïde dans les produits céréaliés**

#### **1.2.4.1. Introduction**

Les additifs tels que les antioxydants, enzymes, émulsifiants et hydrocolloïdes sont très largement utilisés dans l'industrie des produits céréaliés

Les hydrocolloïdes, notamment, permettent de modifier la rhéologie et la texture des systèmes aqueux en jouant sur la stabilisation des émulsions, des suspensions et des mousses (De Leyn, 2006). Ils peuvent apporter un grand nombre de propriétés par les caractéristiques même de la molécule ou par des interactions avec les autres ingrédients. Les hydrocolloïdes sont utilisés pour leur capacité moussante, émulsifiante et de gélification (Ashwini, Jyotsna, & Indrani, 2009), car ils améliorent la texture (Ashwini et al., 2009; Gómez, Ronda, Caballero, Blanco, & Rosell, 2007; Rojas, Rosell, & Benedito de Barber, 1999) ou la structure (Bell, 1990), ils empêchent la rétrogradation de l'amidon (Gómez et al., 2007; Rojas et al., 1999), ils améliorent la rétention d'eau (Gómez et al., 2007; Hager & Arendt, 2013; Rojas et al., 1999) ce qui a indirectement des effets sur la capacité solubilisante du milieu (Ashwini et al., 2009;

Naruenartwongsakul, Chinnan, Bhumiratana, & Yoovidhya, 2004), ils modifient les propriétés de gélification de l'amidon (Funami, 2009; Gómez et al., 2007), la viscosité de la pâte (Ashwini et al., 2009; Naruenartwongsakul et al., 2004) ou encore la qualité du cake dans le temps (Rojas et al., 1999). Les hydrocolloïdes sont utilisés en remplacement d'ingrédients comme, par exemple, le gluten (Crockett, le, & Vodovotz, 2011; McCarthy, Gallagher, Gormley, Schober, & Arendt, 2005; Mezaize, Chevallier, Le Bail, & de Lamballerie, 2009; Sabanis & Tzia, 2011) ou les œufs (Ashwini et al., 2009).

Toutes ces propriétés sont dépendantes du type, du poids moléculaire, de la concentration en hydrocolloïde (Bárcenas, O-Keller, & Rosell, 2009; Naruenartwongsakul et al., 2004), des caractéristiques macromoléculaires du polymère utilisé (conformation et charge ionique) (Funami, 2009; Rojas et al., 1999), du pH, des forces ioniques environnantes, de la chaleur, du cisaillement appliqué (Hager & Arendt, 2013) ainsi que des possibles interactions avec les autres composés du système (Bárcenas et al., 2009).

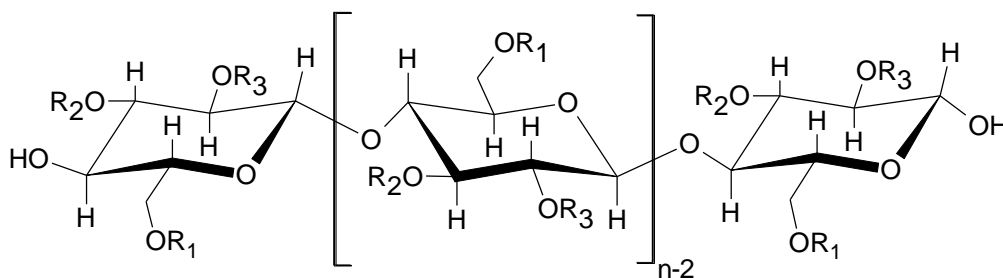
Globalement, les hydrocolloïdes permettent d'améliorer l'usinage des pâtes céréaliers, de simplifier les procédés, d'améliorer la qualité et d'augmenter les durées de conservation des produits (Rosell, Rojas, & Benedito de Barber, 2001). Néanmoins, la sélection d'un polymère dépend des propriétés recherchées de la pâte (Rojas, 1999) et est donc spécifique à chaque application. C'est la raison pour laquelle un très grand nombre de publications existent sur les applications des hydrocolloïdes sans véritablement converger vers des résultats précis communs, comme le montre la revue de BeMiller (2011) reprenant les résultats de 267 références spécifiquement pour des combinaisons amidon-hydrocolloïde.

La gomme de xanthan est probablement l'hydrocolloïde le plus utilisé dans l'industrie des produits céréaliers et notamment pour les produits sans gluten. Cette molécule permet le développement d'un mélange aux propriétés viscoélastiques équivalentes à celles de la farine de blé (Abdel-Aal, 2009). D'autres hydrocolloïdes comme la gélatine, les carraghénanes, la gomme gellane, gomme de caroube ou konjac mannane permettent en plus une gélification lors du refroidissement (Williams & Philips, 2009). Seuls certains dérivés de cellulose, en plus de développer des propriétés viscoélastiques en solution, possèdent une fonction de gélification s'exprimant lors du chauffage et miment, entre autre, la coagulation des protéines

globulaires comme celles des œufs (Haque, Morris, & Richardson, 1994). C'est la raison pour laquelle nous allons nous intéresser plus spécifiquement à ces molécules.

#### 1.2.4.2. Les dérivés de cellulose

La cellulose, agent de structure principal du monde végétal, est le polysaccharide le plus abondant sur terre. C'est un polymère linéaire de D-glucose liés en configuration  $\beta$ -1,4 (Figure 4). Son degré de polymérisation (DP) varie suivant les sources (environ 3300 pour la pulpe de l'épicéa et environ 6500 pour les linters de coton) (Coffey, Bell, & Henderson, 2006). À l'état naturel, la cellulose n'est pas soluble dans l'eau et doit être modifiée chimiquement pour lui donner de nouvelles fonctionnalités. Comme le montre la Figure 4, trois groupements OH sont disponibles sur chaque unité de glucose avec possibilité de substitution. Le degré de substitution (DS) est donc compris entre 0 et 3.



**Figure 4 : Structure d'un polymère de D-glucose dont les monomères sont liés en  $\beta$ -1,4. Molécule de cellulose pour  $R_1=R_2=R_3=H$ , molécule de méthylcellulose pour  $R_1$  et/ou  $R_2$  et/ou  $R_3 = CH_3$ , molécule d'hydroxypropylméthylcellulose pour  $R_1$  et/ou  $R_2$  et/ou  $R_3 = CH_3$  ou  $CH_2CH(OH)CH_3$ .**

Ainsi, de nombreux dérivés de cellulose (éthers de cellulose) ont pu être développés mais seulement quelques-uns sont autorisés en alimentaire. Les plus courants sont la carboxyméthylcellulose (CMC), la méthylcellulose (MC) et l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC), voir Figure 4. La production d'éthers de cellulose se fait à partir de la cellulose. Celle-ci est transformée en cellulose alcaline, suit une réaction d'alkylation ou d'hydroxyalkylation et une purification finale. La cellulose alcaline est facilement dégradable par l'oxydation de l'air. La quantité d'oxygène présent pendant la réaction permet alors d'influencer le degré de polymérisation (DP) et donc le poids moléculaire (Coffey et al., 2006). Comme les dérivés de cellulose sont produits à partir de réactions chimiques contrôlables, il est possible d'adapter

les caractéristiques de la molécule (DP, DS, masse moléculaire, uniformité des substitutions sur la chaîne) et ainsi ses propriétés en solution (viscosité, thixotropie, caractère rhéofluidifiant, gélification) qui sont dépendantes également de la concentration (Bárcenas et al., 2009; Coffey et al., 2006).

Dans le cas d'une utilisation avec des produits céréaliers, il existe deux méthodes principales de mise en œuvre des dérivés de cellulose (BeMiller, 2011; The Dow Chemical Company, 2002) :

- la méthode dite à sec : les dérivés de cellulose sont mélangés avec les autres poudres, ajoutés à l'eau, puis le tout est chauffé
- la méthode dite humide : une solution de dérivés de cellulose est préparée, les autres poudres y sont ensuite ajoutées, puis le tout est chauffé

La première méthode est généralement préférée en industrie car plus facile à mettre en œuvre (The Dow Chemical Company, 2002). Si CMC, MC et HPMC ont toutes des propriétés viscosifiantes en solution, seuls les MC et HPMC ont des propriétés de gélification à chaud. C'est pour cette raison que la suite de l'étude est axée sur ces deux molécules en particulier.

#### **1.2.4.3. Caractéristiques générales des MC et HPMC**

La nomenclature des dérivés de cellulose est spécifique et a été harmonisée notamment pour les HPMC aux USA par la USP (United States Pharmacopeial) selon la gamme de substitution des radicaux (méthoxy ou hydroxypropyl) comme le montre le Tableau 4. Chaque grade de dérivé de cellulose présente des caractéristiques physicochimiques spécifiques en termes de température optimale d'hydratation, de type de gel formé à chaud et de température de gélification. Inclure une quantité limitée d'hydroxypropyl, un groupement plus grand et plus polaire que le méthoxy, permet de modifier notamment les températures de gélification et la force (dur/mou) des gels formés (Haque et al., 1994). De plus, au sein de chaque grade de dérivé de cellulose, il est possible d'adapter la viscosité en solution, liée directement au degré de polymérisation (DP) de la molécule. Plus le polymère est long, plus sa viscosité en solution sera importante (The Dow Chemical Company, 2002).

Par ailleurs, les polymères amphiphiles de hauts poids moléculaires comme la cellulose et ses dérivés permettent généralement la formation de films viscoélastiques (Wilde, 2000). Ce film

permet tout d'abord de limiter les interactions entre les éléments d'un système dispersé comme une mousse. En outre, en raison de la répartition hétérogène de radicaux sur la chaîne de cellulose, les dérivés de cellulose sont supposés développer des propriétés interfaciales (Haque et al., 1994). Ces propriétés interfaciales dépendent du type et du nombre de sites hydrophiles/hydrophobes et de leur répartition sur la chaîne de la macromolécule en raison de sa rigidité et de sa barrière énergétique interne (Pérez, Sánchez, Pilosof, & Rodríguez Patino, 2008; Wollenweber, Makievski, Miller, & Daniels, 2000). Il est proposé, qu'à même degré de substitution, les dérivés de cellulose développent une tension interfaciale qui diminue plus la distribution des radicaux sur la chaîne de cellulose est uniforme (Sarkar, 1984). D'autres facteurs peuvent influencer les tensions interfaciales comme la surface d'adsorption des polymères, leur poids moléculaire, leur concentration, leur vieillissement dans le temps, la température de la solution et le type de phase organique (Nasatto et al., 2015b; Sarkar, 1984).

De plus, l'influence des radicaux méthoxy et hydroxypropyl serait attribuée partiellement à leur relative hydrophilicité (Sarkar, 1979). Keary (2001) prédit ainsi que les MC de type A seraient plus hydrophobes que les HPMC de type E, F et K. Cette prédiction s'appuie notamment sur une autre propriété des dérivés de cellulose qui est leur gélification par chauffage. Les MC ont un point de gel plus bas que les HPMC et le point de gel des HPMC augmente avec la diminution de leur niveau de substitution en méthoxy. Lors du chauffage d'une solution de MC ou HPMC, celle-ci passe par une transition sol-gel en raison d'associations entre les parties hydrophobes du polymère (Haque et al., 1994; Li et al., 2001; L. Zhang et al., 2014). Les gels de MC sont inhomogènes et organisés en régions séparatives par micro-phases formant un réseau fibrillaire à l'échelle microscopique (Chevillard & Axelos, 1997; Nasatto et al., 2015b; Tanaka, 1996). Dans le cas des HPMC, lorsqu'une température critique est atteinte (vers 60-70°C), la viscosité diminue fortement avant d'augmenter (vers 80-90°C). Cette diminution serait due à la formation d'objets plus compacts (Bodvik et al., 2010) probablement constitués de chaînes associées par des interactions hydrophobes (Haque et al., 1994). Ensuite, l'augmentation de température serait due à un réarrangement des agrégats d'HPMC conduisant à la formation de structures fibrillaires plus linéaires et moins entremêlées que pour la MC (Bodvik et al., 2010) et, ainsi, à la formation d'un gel plus mou. Dans tous les cas,

le gel est totalement réversible et cette thermo-réversibilité est indépendante de la concentration et du poids moléculaire (Q. Wang & Li, 2005).

Ainsi, il est possible de sélectionner précisément le type de dérivé de cellulose nécessaire suivant les fonctions souhaitées en solution.

**Tableau 4 : Types de substitutions et grades commerciaux correspondant pour la MC et l'HPMC** (The Dow Chemical Company, 2002; US Pharmacopeial Convention, 2014)

Molécule type	Methocel™ grade*	USP Substitution type	Methoxy (%)			Hydroxypropyl (%)	
			Min	Max	DS moyen	Min	Max
HPMC	J	1828	16,5	20,0	1.3	23,0	32,0
HPMC	K	2208	19,0	24,0	1.4	4,0	12,0
HPMC	F	2906	27,0	30,0	1.8	4,0	7,5
HPMC	E	2910	28,0	30,0	1.9	7,0	12,0
MC	A & SGA	-	27,5	31,5	1.8	-	-

\* Marque de l'entreprise The Dow Chemical Company

#### 1.2.4.4. Utilisation des MC et HPMC dans les produits céréaliers

Les dérivés de cellulose sont utilisés dans des domaines très variés comme en alimentaire, dans l'industrie des peintures, des ciments ou encore en pharmacie. Plus spécifiquement, de nombreux auteurs se sont intéressés aux effets des dérivés de cellulose additionnés dans des produits céréaliers. Le Tableau 5 liste les études de supplémentation ou de remplacement de certains ingrédients par des dérivés de cellulose type HPMC ou MC dans des produits céréaliers. L'HPMC est largement prédominante. En effet, cette molécule est bien connue comme additif utilisé notamment dans le pain (Dapcevic-Hadnadjev et al., 2014). À l'inverse très peu de références utilisent des MC pour lesquels les effets dans les produits céréaliers sont peu connus.

Différents effets des dérivés de cellulose et notamment de l'HPMC ont été mis en lumière. Ces macromolécules contribuent à l'augmentation de la viscosité du milieu. L'HPMC, en gélifiant à chaud, forme un réseau qui favorise la rétention des gaz et limite les effets d'effondrement de structure (Bárceñas & Rosell, 2005; Bell, 1990; Gómez et al., 2007; Rosell & Foegeding, 2007). En raison de cette propriété spécifique, l'HPMC est souvent utilisé dans les formules de pain sans gluten (Hager & Arendt, 2013). Au cours du refroidissement après cuisson, le gel



disparaît ce qui doit favoriser l'obtention de mîes souples et déformables comme l'ont observés plusieurs équipes (Armero & Collar, 1998; Ashwini et al., 2009; Bárcenas et al., 2009; Bárcenas & Rosell, 2005) sans toutefois proposer de mécanisme physicochimique précis. Par ailleurs, leur propriété amphiphile en fait de bons candidats pour stabiliser les émulsions et les mousses (Hager & Arendt, 2013).

Néanmoins, il est difficile de dégager des conclusions claires de l'ensemble des études citées dans le Tableau 12 : certains auteurs (McCarthy et al., 2005; Mezaize et al., 2009; Sabanis & Tzia, 2011) ne précisent pas le grade d'HPMC utilisé dans l'étude. Or, comme précisé au paragraphe 1.2.4.3, les propriétés des HPMC peuvent varier entre les différents grades (type de gel et température de gélification) et au sein d'un même grade (viscosité en solution). Sans cette donnée, la portée de ces études se trouve fortement limitée car les résultats ne sont pas reproductibles.

De plus, d'autres auteurs utilisent des hydrocolloïdes dans des systèmes réels particulièrement complexes de par le nombre important d'ingrédients. Ashwini et al. (2009), par exemple, ont cherché à développer un cake sans œuf mais ont conservé des ingrédients non essentiels comme l'essence d'ananas. L'auteur réalise principalement des études sensorielles et de structure au microscope. Il semble difficile dans ce cas de discuter efficacement de l'effet des dérivés de cellulose. Correa et al. (2010) confirment, dans le cas du pain, que l'impact des dérivés de cellulose n'est pas généralisable et est très dépendant des autres ingrédients (comme la présence de sel par exemple).

Enfin, les deux méthodes d'incorporation des hydrocolloïdes décrites au paragraphe 1.2.4.2 sont utilisées. La méthode de mélange à sec est préférée dans le cas des produits réels (pain, gâteaux) et la méthode de mélange humide est préférée dans le cas des études sur des systèmes simplifiés comme les suspensions aqueuses de farine. Si la solubilisation des dérivés de cellulose est potentiellement meilleure dans la méthode humide (pas de compétition pour l'eau avec d'autres ingrédients), il faudra rester conscient que la méthode à sec (plus simple à mettre en œuvre dans la réalité) limitera le développement des fonctionnalités des hydrocolloïdes. De plus, certains auteurs (Armero & Collar, 1998; Ashwini et al., 2009; Bárcenas & Rosell, 2005; Collar, 2003; Rosell & Foegeding, 2007) ne spécifient pas la méthode d'incorporation employée. Comme le développement des fonctions n'est potentiellement pas la même dans les deux méthodes, l'interprétation des mécanismes s'en trouve limitée.

**Tableau 5 : Liste des auteurs ayant incorporés des dérivés de cellulose de type MC ou HPMC selon le type de produit céréalier concerné et la méthode d'incorporation choisie. NP= non précisé dans l'article en question**

Auteur	Produit	Ingrédients	Méthode de mélange des dérivés de cellulose	Dérivés de cellulose utilisés
Armero & Collar (1998)	Pain	Farine de blé, sel, levures, propionate de calcium, eau	NP	HPMC K4M
Barcnas & Rosell (2005)	Pain	Farine de blé, levures, sel, eau	Mélange de tous les ingrédients ensemble	HPMC K4M
Collar (2003)	Pain	Farine de blé, sel, levures, propionate de calcium, eau	NP	HPMC K4M
Mezaize et al. (2009)	Pain	Farine de riz, de blé, amidon de pomme de terre, de blé, levure, huile de tournesol, eau	Mélangé sec avec les autres poudres	HPMC (grade NP)
Bell (1990)	Pain	Farine de blé, gluten, sel, substitut du lait, matière grasse, sucre, eau	Mélangé sec avec la farine	HPMC et MC
Crockett et al. (2011)	Pain sans gluten	Farine de blé, de riz, de manioc, levure, sucre, sel, eau	Mélangé sec avec les autres poudres	HPMC E15 et K4M
Hager & Arendt (2013)	Pain sans gluten	Farine de riz, de sarrasin, de teff, de maïs, levure, sucre, sel, eau	Mélangé sec avec les autres poudres	HPMC Metolose NE-4000
McCarthy et al. (2005)	Pain sans gluten	Farine de riz, amidon de pomme de terre, lait écrémé en poudre, huile végétale, sucre, sel, levure, eau	Mélangé sec avec les autres poudres	HPMC (grade NP)
Sabanis & Tzia (2011)	Pain sans gluten	Farine de blé, de riz, levure, huile de tournesol, saccharose, sel, eau	Mélangé sec avec les autres poudres	HPMC (grade NP)
Ashwini et al. (2009)	Cake sans œuf	Farine de blé, saccharose, MG, poudre à lever, sel, émulsifiants (GMS, SSL), propionate de calcium, acide acétique glacial, essence d'ananas	NP	HPMC K4M
Gomez et al. (2007)	Gâteau	Farine de blé, saccharose, lait, œufs, huile, poudre à lever	Mélange de tous les ingrédients ensemble	HPMC E50
Poonnakasem et al. (2015)	Génoise	Farine de blé, œufs, saccharose, levure chimique, monoglycérides, propionate de calcium	Mélangé sec avec la farine	HPMC (grade NP)
Barcnas et al. (2009)	Système aqueux de farine	Gluten, amidon de blé	Mélangé sec avec le gluten	HPMC 2208 HK 4M
Naruenartwongsakul (2004)	Système aqueux de farine	Farine de blé	Dispersé seul dans l'eau	HPMC E4M et K4M, MC A4M
Rojas et al. (1999)	Système aqueux de farine	Farine de blé	Mélangé à la suspension de farine	HPMC K4M
Rosell & Foegeding (2007)	Système aqueux de gluten	Gluten	NP	HPMC K4M
Shi & BeMiller (2002)	Système aqueux d'amidon	Amidon de riz et de maïs normaux et cireux	Dispersé seul dans l'eau	HPMC E50

### 1.2.5. Les techniques d'analyses aux différentes échelles

Afin de déterminer et caractériser les effets des constituants de la génoise sur la structure et les réactions, différentes techniques d'analyses peuvent être utilisées aux différentes étapes de production. De plus, dans l'idéal, coupler des techniques à différentes échelles permet de corrélérer les propriétés microscopiques des ingrédients aux effets macroscopiques.

#### 1.2.5.1. À l'échelle macroscopique

##### Avant la cuisson

Pour caractériser une pâte de type génoise à l'échelle macroscopique, le premier élément le plus simple à mesurer est la masse volumique par pesage dans un volume connu.

Ensuite, la rhéologie, science de l'étude de l'écoulement et de la déformation des matériaux, permet l'étude des caractéristiques physico-chimiques des pâtes céréalieres (Mezger, 2011). Plusieurs auteurs se sont attachés à étudier la viscosité des pâtes (Chesterton et al., 2013; Edoura-Gaena et al., 2007; Guadarrama-Lezama, Carrillo-Navas, Pérez-Alonso, Vernon-Carter, & Alvarez-Ramirez, 2016), des solutions de dérivés de cellulose (Fatimi, Tassin, Turczyn, Axelos, & Weiss, 2009; Haque & Morris, 1993), mais aussi des dérivés de cellulose dans les pâtes (Saha & Bhattacharya, 2010; Turabi et al., 2008). Le caractère rhéofluidifiant a ainsi systématiquement été mis en évidence. L'impact des constituants et des concentrations a également été étudié.

Par ailleurs, l'étude des tensions de surface est également indispensable pour comprendre la stabilisation et la structuration des mousses alimentaires (Séguineau de Préval, Ducept, Cuvelier, & Mezdour, 2014). Foegeding et al. (2006), dans le cadre d'une étude sur les propriétés physiques des mousses formées dans les gâteaux, ont montré que, si le comportement élastique à l'interface air/eau est essentiel dans le développement de la mousse, les propriétés de la mousse ne permettent pas de prédire la qualité du produit fini. Les auteurs concluent qu'il y a un manque de compréhension de la manière dont les propriétés interfaciales déterminent la qualité finale du produit aux différentes étapes de production.

Des observations de la mousse peuvent être également réalisées par microscopie optique classique. Couplées à une analyse d'image, ces observations permettent la quantification des

distributions des tailles de bulles et des diamètres de Sauter  $D[3,2]$  (Mary et al., 2013; Séguineau de Préval et al., 2014). Néanmoins, ces observations ne sont possibles que sur des systèmes transparents (mousse formée par battage d'une solution d'hydrocolloïdes par exemple), mais pas sur des systèmes opaques comme la pâte à génoise. Dans ce cas, des observations par tomographie par rayons X sont envisageables afin de déterminer la structure interne de la mousse (Tan, Chin, Yusof, & Abdullah, 2016).

### **Pendant la cuisson**

Pendant la cuisson, il est possible de suivre les phénomènes de solidification de la structure qui sont principalement dus à la gélatinisation de l'amidon et à la gélification des dérivés de cellulose.

Les propriétés de gélatinisation de l'amidon ont été très étudiées par DSC (Abdel-Aal, 2009; Sandhu & Singh, 2007; Zanoni, Schiraldi, & Simonetta, 1995). Cependant, une technique plus récente de mesure des propriétés de l'amidon au cours du chauffage a été développée en rhéologie à l'aide d'une cellule d'agitation en rotation permettant ainsi de s'affranchir des problèmes de décantation (Matignon et al., 2014). Dans le cas de solutions de MC ou HPMC, pendant le chauffage, les interactions hydrophobes entre les molécules entraînent une augmentation de viscosité (mesurable en rhéologie) et une turbidité du système (mesurable par réfractométrie) (Hirrien, Chevillard, Desbrières, Axelos, & Rinaudo, 1998; Nasatto et al., 2015b). Pour les mesures en rhéologie, les rhéomètres cône-plan (Haque & Morris, 1993) ou avec des cylindres coaxiaux type Couette (Hirrien et al., 1998; Wüstenberg, 2015) sont les plus utilisés. Ces différentes techniques permettent notamment de mettre en évidence les températures de gélatinisation/gélification.

Par ailleurs, il est possible de coupler ces mesures à des observations par imagerie afin de déterminer l'évolution de la structure interne au cours du chauffage. L'imagerie par résonance magnétique (IRM) permet notamment des observations internes non destructives. Un four adapté spécifiquement à un IRM a été développé pour réaliser des observations de structure lors de la cuisson du pain (Wagner et al., 2008). Cet appareil a également été utilisé avec succès dans l'observation de pâtes feuilletées en cuisson et a permis de déterminer de manière dynamique la localisation et la répartition des couches de

matière grasse, de pâte ainsi que des bulles d'air (Collewet, Perrouin, Deligny, Idier, & Lucas, 2016).

### **Après la cuisson**

Pour caractériser un produit cuit de type génoise à l'échelle macroscopique, le premier élément le plus simple à mesurer est la masse volumique par volumétrie laser.

Par ailleurs, une étude de la structure peut être réalisée par analyse d'image d'une coupe du produit. Une méthode de traitement d'image par morphologie mathématique couplée à un traitement statistique par analyse en composante principale (PCA) a été récemment développée et appliquée avec succès par Lassoued et al. (2007; 2005) pour une classification de structures de pain. La méthode a été également adaptée à l'analyse de cakes moelleux (Dewaest et al., 2016). Le traitement statistique a permis de différencier les produits selon leur formulation et, à l'aide d'une observation fine de la structure, il a été possible de déterminer quels paramètres structuraux (taille des alvéoles ou épaisseur des parois) caractérisent le mieux chaque produit.

De plus, comme dans le cas de la pâte, une analyse de la structure interne par tomographie par rayons X est envisageable (Tan et al., 2016).

Enfin, de nombreux auteurs se sont aussi intéressés à caractériser la texture à l'aide d'appareils de traction/compression (TAXT2, TAHD). Ces mesures permettent de quantifier certains paramètres comme la dureté, la souplesse, la cohésion, la masticabilité, la résistance, la fermeté ou encore le collant des produits (Baik, Marcotte, & Castaigne, 2000; Martínez-Cervera, Salvador, & Sanz, 2014; Pareyt et al., 2008; Schirmer, Jekle, Arendt, & Becker, 2012). Néanmoins, ces descripteurs étant assez subjectifs, les résultats sont très dépendants des conditions de mesure auxquelles il faut apporter un soin tout particulier. Pour plus d'objectivité, ces analyses sont aussi souvent couplées à des tests sensoriels (Lazaridou, Duta, Papageorgiou, Belc, & Biliaderis, 2007; Martínez-Cervera et al., 2014).

#### **1.2.5.2. À l'échelle microscopique**

Plusieurs techniques de microscopie permettent de visualiser les sous-ensembles constitutifs de la structure globale du produit que ce soit sur la pâte crue ou sur le produit cuit, les deux

les plus répandues étant la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie confocale à balayage laser (MCBL).

La MEB est très utilisée pour identifier l'aspect des grains d'amidon ou du réseau de gluten ainsi que de l'impact de l'ajout d'hydrocolloïdes sur ces structures. Cependant, la plupart des auteurs n'utilisent cette technique qu'à des fins d'illustration (Bárcenas & Rosell, 2005; Correa et al., 2010). Néanmoins, Turabi et al. (2010) ont réalisé une analyse quantitative d'image de cakes par MEB ce qui a permis de remonter à une analyse de l'air des pores et des formes des grains d'amidon selon les recettes comparées.

Par ailleurs, la microscopie confocale est une technique utilisée sur un grand nombre de produits alimentaires (Dürrenberger, Handschin, Conde-Petit, & Escher, 2001). Elle permet notamment de différencier le positionnement de différentes structures par des marquages spécifiques, comme les protéines et la matière grasse dans une pâte feuilletée (Bousquieres, Deligny, Riaublanc, & Lucas, 2014), la cellulose dans des purées de pomme (Leverrier, Moulin, Cuvelier, & Almeida, 2017) ou les protéines de l'œuf mélangées avec un HPMC (Van den Berg, Jara, & Pilosof, 2015). Le marquage a l'avantage de permettre de visualiser nettement les différentes structures et de réaliser plus aisément des analyses quantitatives.

### **1.2.5.3. À l'échelle nanométrique**

Il est possible d'analyser des structures à des échelles de la taille de macromolécules ou de polymères. La technique de chromatographie d'exclusion stérique (SEC ou SE-HPLC en anglais) est par exemple utilisée dans la détermination de la qualité de farines par analyse des différentes fractions (Huebner, Bietz, Nelsen, Bains, & Finney, 1999; Ohm, Ross, Peterson, & Morris, 2009). La spectroscopie infrarouge est une autre technique très utilisée dans des analyses de composition et de fonctions de produits alimentaires (Osborne, 2000). Ce niveau de détail structurel n'étant pas l'objectif de la thèse, cette partie n'est volontairement pas davantage détaillée.

### 1.3. La réactivité chimique au cours de l'élaboration d'un produit céréalier

En chimie analytique, le terme de « réactivité » fait référence aux réactions chimiques ayant lieu entre différentes molécules dans des conditions données. Les phénomènes se déroulent à l'échelle moléculaire et peuvent avoir des impacts aux échelles supérieures. Il ne s'agit pas ici de réaliser une liste exhaustive des réactions chimiques possibles ; c'est pourquoi nous allons nous limiter à trois types de réactions qui impactent principalement les qualités des produits alimentaires et notamment des produits céréaliers :

- La caramélisation, intervenant entre les sucres
- La réaction de Maillard (dite de brunissement non enzymatique), intervenant entre les sucres et les acides aminés
- L'auto-oxydation des lipides

#### 1.3.1. Définitions de la réactivité chimique

Tout au long de sa fabrication, l'aliment peut être considéré comme un système réactionnel notamment caractérisé par le type et l'ampleur des changements apportés et les vitesses auxquelles ils surviennent (Davis & Davis, 2003). À l'échelle moléculaire, au cours d'une réaction chimique, il faut prendre en compte les substrats de départ, leur vitesse à se modifier (ou à être modifiés) selon des paramètres externes (temps, température, pH, pression) et les composants résultants. L'aliment étant destiné à être consommé, il est également important de considérer l'évolution de ses propriétés organoleptiques, nutritionnelles et sanitaire du fait des réactions chimiques provoquées par les procédés. Par conséquent, la réactivité peut être définie comme la capacité d'un composé à effectuer une réaction chimique par lui-même ou avec d'autres éléments, à une vitesse spécifique, dans des conditions données, et à transformer de manière irréversible les propriétés organoleptiques, nutritionnelles et sanitaire d'un aliment.

#### 1.3.2. La réaction de caramélisation

La réaction de caramélisation est responsable du développement d'une couleur brune et d'un arôme typique de caramel. Elle intervient lors du chauffage à haute température de composés riches en sucres réducteurs (Kroh, 1994) et est dépendante de la vitesse de chauffage et du

type de sucre utilisé (Hurttta, Pitkänen, & Knuutinen, 2004; Jiang, Liu, Bhandari, & Zhou, 2008; Van Putten et al., 2013). Le Tableau 6 montre que la température à laquelle le saccharose peut entrer dans la caramélisation est bien supérieure à celle du glucose et du fructose. Étant donné que le saccharose est un disaccharide non réducteur, il doit d'abord subir une réaction d'hydrolyse. Le fructose apparaît comme le sucre ayant une température d'entrée en réaction la plus basse. La caramélisation requiert également un pH compris entre 3 et 9 (Kroh, 1994). De plus, chauffer le sucre dans une solution tamponnée augmente la fragmentation moléculaire et la formation de substances aromatiques (Belitz, Grosch, & Schieberle, 2009).

**Tableau 6 : températures de fusion ( $T_0$ ) et de décomposition initiale ( $T_i$ ) de différents sucres selon la vitesse de chauffage appliquée, d'après Hurttta et al. (2004)**

	1 °C/min		10 °C/min	
	$T_0$	$T_i$	$T_0$	$T_i$
D-saccharose	184,5	171,3	188,9	189,2
D-glucose	146,5	152,0	155,2	170,3
D-fructose	112,7	113,9	125,7	136,8

Lors de la réaction de caramélisation, il se forme des composés colorés de haut poids moléculaire (mélanoïdines) ainsi que des composés carbonylés et des furanes (Pico, Bernal, & Gómez, 2015). Kroh (1994) a particulièrement étudié les étapes composant la caramélisation. Il a montré que les deux premières étapes d'énolisation (ou réarrangement de Bruijn van Eckenstein) et de déshydratation (Figure 5) sont des étapes clés conduisant à la formation d'un composé de type  $\alpha$ -dicarbonyle à partir duquel peuvent se former un grand nombre de composés aromatiques typiques de la caramélisation, comme les furanes, furanones, pyrones ou composés carbocycliques (Figure 6).



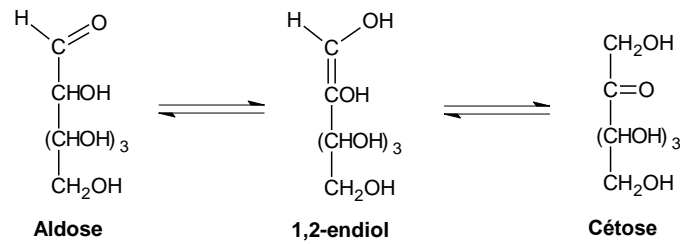
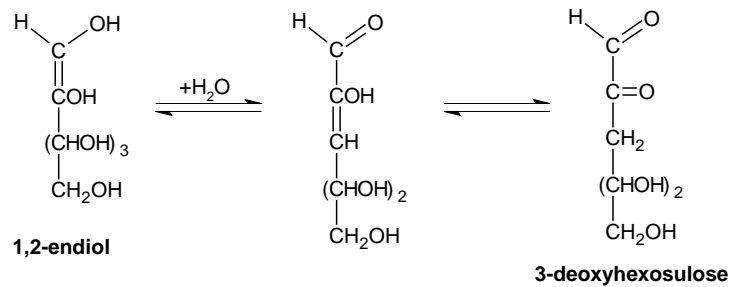
**Etape 1 : Enolisation****Etape 2 : Déshydratation**

Figure 5 : Les premières étapes de dégradation des sucres conduisant à la formation d'un composé de type  $\alpha$ -dicarbonyl comme le 3-deoxyhexosulose, d'après Kroh (1994)

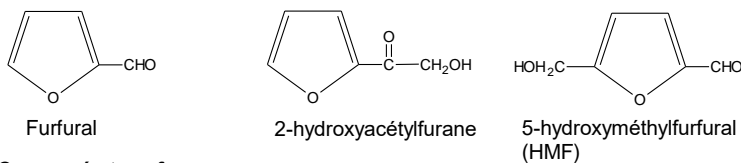
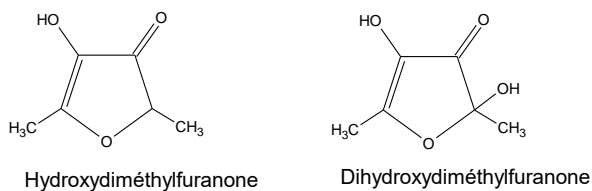
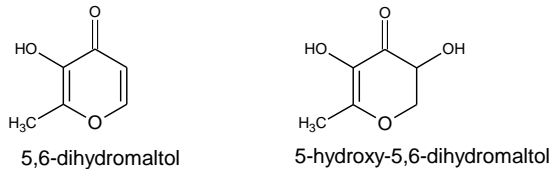
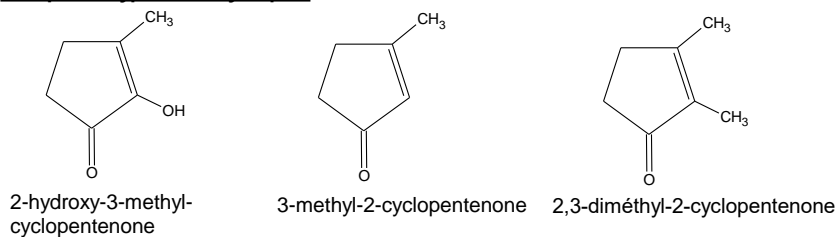
**Composés type furane****Composés type furanone****Composés type pyranone****Composés type carbocycliques**

Figure 6 : Composés aromatiques typiques de la caramélisation

Par ailleurs, il a été montré que les composés de type 1,2-dicarbonyl jouent un rôle comme précurseurs de la formation par polymérisation des composés de haut poids moléculaire, responsables de la couleur brune et de l'arôme de caramel (Degen, Hellwig, & Henle, 2012). Kroh (1994) proposait plus spécifiquement les composés de la famille des furanes comme le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF), le furfural et le 2-hydroxyacétylfurane (HAF). L'HMF étant plus stable que ses précurseurs (comme les deoxyhexosuloses, Figure 5), l'auteur penche en faveur des composés de type osuloses qui seraient de plus grande importance dans la formation des polymères.

### 1.3.3. La réaction de Maillard

La réaction de Maillard, découverte par Louis Camille Maillard en 1912, implique une réaction entre un acide aminé (généralement issu des protéines) et un sucre réducteur menant à la formation de pigments bruns (mélanoïdines) et à un grand nombre de produits volatils (Maillard, 1912; Pico et al., 2015). Il s'agit de la principale réaction de développement de composés aromatiques lors d'un traitement thermique d'un aliment. Étant donné le très large éventail de sucres et de protéines existants, décrire la réaction de Maillard dans le détail pour un aliment donné semble encore impossible. Néanmoins, les grandes étapes de la réaction ont été découvertes puis validées par Hodge (1953) qui proposa un découpage de la réaction en trois phases :

1. la phase précoce (aboutissant à la formation des composés d'Amadori)
2. la phase avancée (dégradation des composés d'Amadori)
3. la phase tardive (formation des mélanoïdines)

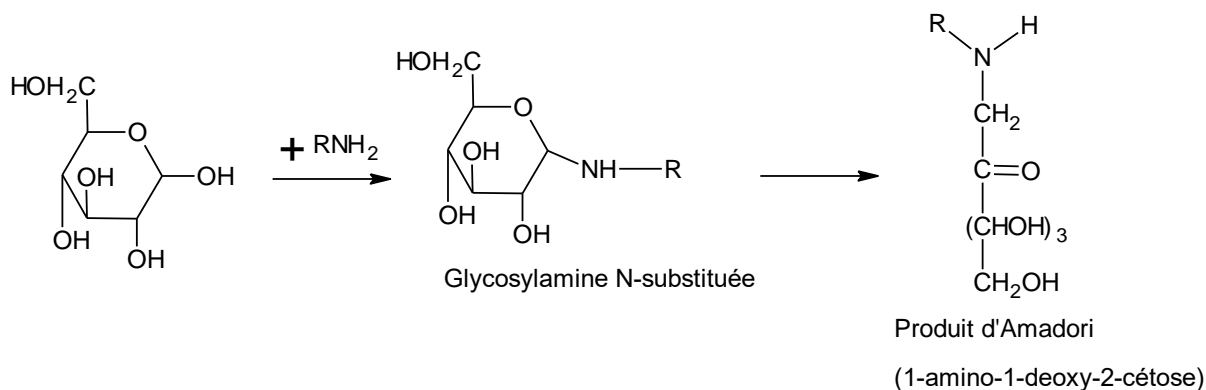
#### ***La phase précoce***

La première étape fait directement intervenir un sucre réducteur et un acide aminé par la réaction de glycation (formation d'une liaison covalente entre le groupement carbonyle d'un aldose ou cétose et le groupement amine libre d'un acide aminé) aboutissant à la formation d'une carbonylamine. Cette molécule se trouve en équilibre avec une autre forme dite base de Schiff ( $R-CH=N-R'$ ).

Par passage sous sa forme ionique, la base de Schiff peut ensuite se réarranger. Il s'agit du réarrangement d'Amadori (condensation d'un aldose avec un acide aminé) aboutissant à des

cétosylamines de type 1-amino-1-deoxy-2-cétose désignés comme les « composés d'Amadori » (Hellwig & Henle, 2014), voir Figure 7.

Il existe également le réarrangement dit de Heyns (condensation d'un cétose avec un acide aminé) aboutissant à des aldosylamines.



**Figure 7 : Première étape de la réaction de Maillard en partant d'un glucose et aboutissant à la formation des produits d'Amadori**

### **La phase avancée**

À partir des composés d'Amadori, Hodge (1953) proposa différentes voies de dégradation (Figure 8). Selon les caractéristiques des substrats et les paramètres de pH et de température, un grand nombre de composés de dégradation peuvent être produits. Cette phase de la réaction de Maillard est particulièrement complexe et nous nous limiterons ici à la présentation de l'une des principales voies de dégradation produisant des réductones de type dicarbone. Ces composés ont été identifiés comme clefs dans la dégradation (Degen et al., 2012; Hellwig & Henle, 2014). Ils peuvent ensuite suivre deux voies principales qui sont la 1,2-énolisation entraînant la formation de 3-deoxyosone (3-deoxyglucosone ou 3-DG en partant du glucose comme substrat) et la voie de 2,3-énolisation entraînant la formation de 1-deoxyosone (1-deoxyglucosone ou 1-DG en partant du glucose comme substrat).

Les deoxyosones peuvent ensuite se dégrader directement en des composés plus petits comme l'HMF, le furfural, l'acide formique ou l'acide acétique par exemple (Fehaili, 2010). Il a notamment été montré que l'HMF ne se forme qu'après libération du 3-DG (Hellwig & Henle, 2014).

Enfin, une autre voie de réaction des deoxyosones est la dégradation dite de Strecker. Cette réaction est réalisée entre un deoxyosone et un acide aminé produisant notamment des aldéhydes dits « aldéhydes de Strecker » et des composés aminés comme les pyrazines, pyranones, furanes, furanones ou encore les pyrroles (Van Boekel, 2006). Ces différentes classes de composés volatils jouent un rôle particulièrement important pour la qualité aromatique des produits céréaliers cuits (Rega et al., 2009).

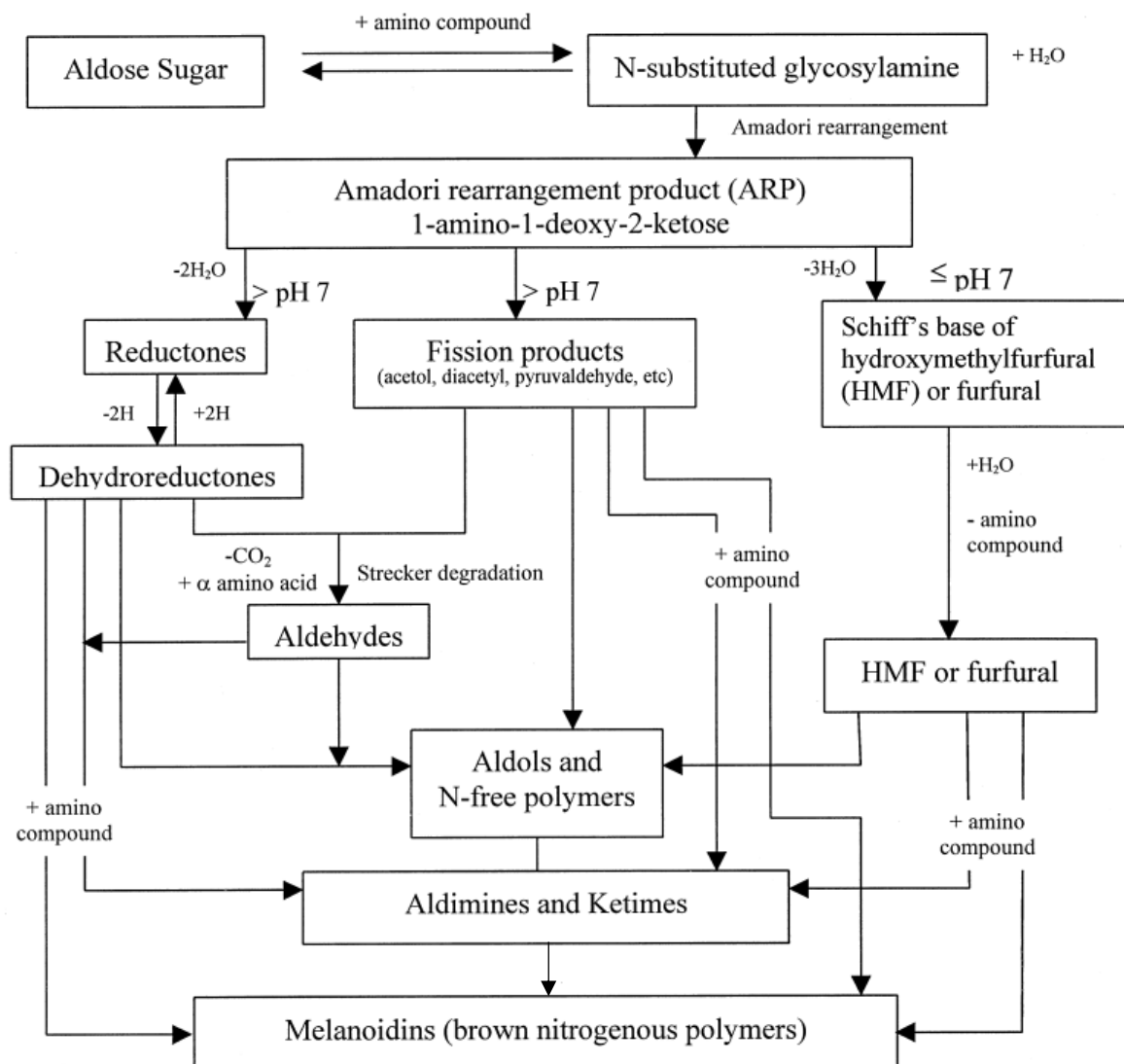


Figure 8 : Schéma des voies de dégradation des composés d'Amadori d'après Hodge (1953) et Martins et al. (2001)

### ***La phase tardive***

La dernière phase de la réaction de Maillard est la formation des mélanoidines responsables de la couleur brune à noire. L'identification de leur structure reste encore difficile étant donné que d'autres constituants de la matrice alimentaire (comme des substances phénoliques) peuvent entrer en jeu (Morales, Somoza, & Fogliano, 2012). Néanmoins, des structures répétitives apparaissent par polymérisation. Elles sont notamment basées sur des furanes et des pyrroles, mais n'ont été décrites que dans des systèmes modèles (Hellwig & Henle, 2014). Des masses très variables de quelques centaines de Da à plus de 100 kDa ont été mesurées, suggérant la présence de composés particulièrement lourds (Morales et al., 2012).

#### **1.3.4. La réaction d'auto-oxydation des lipides**

Tout aussi complexe que la réaction de Maillard, l'oxydation des lipides permet de développer un grand nombre de produits. On retrouve notamment des aldéhydes, cétones, hydrocarbures, acides, alcools, époxydes, etc. (Frankel, 1998; Maire, Rega, Cuvelier, Soto, & Giampaoli, 2013). Les composés tels que les aldéhydes entrent dans la composition aromatique de l'aliment avec un impact positif ou négatif selon leur concentration relative (l'odeur de rance étant un défaut issu d'une concentration trop importante de certains composés) et les polymères participent à la coloration brune.

Dans la suite de l'étude, nous avons fait le choix de nous affranchir des lipides. Les réactions d'oxydation deviennent alors négligeables. Pour cette raison, nous n'entrerons pas davantage dans le détail des réactions.

#### **1.3.5. Les systèmes d'étude de la réactivité**

##### ***1.3.5.1. La réactivité dans des systèmes modèles***

Si les premières étapes de la caramélisation (Figure 5) et de la réaction de Maillard (Figure 7) sont bien connues, la suite des réactions devient très complexe étant donné le nombre important d'intermédiaires pouvant être formés pour chaque molécule de substrat dans des conditions spécifiques. C'est la raison pour laquelle la réactivité a été particulièrement étudiée dans des milieux modèles où substrats et conditions peuvent être parfaitement contrôlés.

Afin de mieux comprendre et connaître notamment la réaction de Maillard et de caramélisation, de nombreux auteurs se sont intéressés à les étudier dans des systèmes

liquides modèles en mélangeant un sucre avec un acide aminé comme le montre le Tableau 7. Certains auteurs se sont penchés plus particulièrement sur une mesure des produits formés, d'autres sur la dégradation des substrats et le développement de la couleur brune. Seul Martins et al. (2001) a réalisé (partiellement) les trois mesures. D'après le Tableau 7, il apparaît que les sucres tels que le glucose et le fructose, et les acides aminés comme la glycine, leucine, isoleucine, valine et lysine sont les plus étudiés. Ces études ont notamment permis d'aboutir à l'identification de schémas réactionnels ou à une proposition de cinétique chimique via une modélisation mathématique.

Salem et al. (1967) ont plus particulièrement étudié les composés carbonyles produits dans des réactions entre un sucre et un acide aminés dans des produits de type pain. Il a montré que les aldéhydes générés par les réactions (notamment par les déhydroréductones dans la dégradation de Strecker) dépendent du type d'acide aminé utilisé et que, parmi les sucres, le xylose est le plus réactif, suivi du glucose et du maltose. Ainsi, l'acétaldéhyde est dérivé de l'alanine, le formaldéhyde de la glycine, le glyoxal de la sérine, le 2-hydroxypropanal de la thréonine, le 2-méthylpropanal de la valine, le 3-méthylbutanal de la leucine, le 2-méthylbutanal de l'isoleucine, le phénylacétaldéhyde de la phénylalanine et le méthional de la méthionine (Cremer & Eichner, 2000; Maire et al., 2013; Martínez-Anaya, 1996; Salem et al., 1967).

**Tableau 7 : liste des études de la réactivité dans des systèmes modèles selon les sucres et acides aminés utilisés. Les lettres V, S et C correspondent, respectivement, à la mesure des composés volatils formés, à la mesure de la dégradation des substrats et à la mesure de la couleur de la solution.**

	glucose	fructose	maltose	arabinose	xylose	lactose	saccharose	rhamnose
glycine	1 <sub>V*+S+C</sub> , 3 <sub>C</sub> , 4 <sub>V*</sub> , 6 <sub>C</sub> , 7 <sub>V*</sub> , 13 <sub>V</sub>	3 <sub>C</sub> , 6 <sub>C</sub> , 7 <sub>V*</sub>	3 <sub>C</sub> , 6 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub> , 5 <sub>V*</sub> , 6 <sub>C</sub>	6 <sub>C</sub>	6 <sub>C</sub> , 7 <sub>V*</sub>	na
lysine	3 <sub>S*+C</sub>	2 <sub>S+C</sub> ; 3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	na	na	na
alanine	3 <sub>S*+C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	na	na	na
leucine	3 <sub>C</sub> , 8, 9 <sub>V</sub> , 10 <sub>S+C</sub> , 11 <sub>V*</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	na	na	na
isoleucine	3 <sub>C</sub> , 12 <sub>V</sub>	3 <sub>C</sub> , 12 <sub>V</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	na	na	na
valine	3 <sub>S*+C</sub> , 9 <sub>V</sub>	3 <sub>C</sub> , 11 <sub>V*</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	na	na	na
proline	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	na	na	na
serine	3 <sub>S*+C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	na	na	na
cysteine	3 <sub>S*+C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	na	na	11 <sub>V*</sub>
phenylalanine	3 <sub>S*+C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	na	na	na
arginine	3 <sub>S*+C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	na	na	na
acide aspartique	3 <sub>S*+C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	na	na	na
acide glutamique	3 <sub>S*+C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	3 <sub>C</sub>	na	na	na

Les chiffres correspondent aux références suivantes : 1=(Martins & Van Boekel, 2005a), 2=(Ajandouz, Tchiakpe, Ore, Benajiba, & Puigserver, 2001), 3=(Kwak & Lim, 2004), 4=(Keyhani & Yaylayan, 1996), 5=(H. Kato & Hayase, 2002), 6=(Buera, Chirife, Resnik, & Wetzler, 1987), 7=(Nie et al., 2013), 8=(Lutz, Aserin, & Garti, 2005), 9=(Samsudin, Rongtao, & Said, 1996), 10=(Renn & Sathe, 1997), 11=(Pacyński, Wojtasiak, & Mildner-Szkudlarz, 2015), 12=(Tressl, Nittka, Kersten, & Rewicki, 1995), 13=(Tehrani, Kersiene, Adams, Venskutonis, & De Kimpe, 2002).

na : non trouvé dans la littérature

\* : étude partielle

De rares auteurs se sont penchés sur la réactivité dans des systèmes modèles solides. C'est le cas par exemple de Jusino et al. (1997) qui se sont intéressés à suivre la formation de la 2,5-diméthylpyrazine et de la 2-méthylpyrazine dans un système composé d'amidon, de lysine et de glucose, contenant 10% d'eau (base sèche), puis chauffé pendant 300 min à des températures variant de 80 à 120 °C. Ils observèrent une augmentation de la concentration en pyrazines avec la température suggérant une activation favorable des voies de formation des pyrazines lorsque la température augmente. Les concentrations en produits formés atteignent un plateau plus rapidement avec l'augmentation de la température, suggérant ainsi un épuisement plus rapide des précurseurs. Enfin, une modélisation mathématique a été appliquée avec succès en utilisant une réaction d'ordre un et une énergie d'activation de 13,5 kcal/mol.

### 1.3.5.2. La réactivité dans des systèmes réels

Étant donné le nombre très important de substrats différents issus des ingrédients utilisés et leur grande variabilité suivant les provenances et les saisonnalités, rare est la littérature ayant tenté de détailler les systèmes réactionnels dans un produit réel. En effet la plupart des articles s'attachent à observer les produits finaux comme, par exemple, les arômes (Pico et al., 2015) mais il n'est pas possible d'aller très loin sur les mécanismes réactionnels ni sur les cinétiques réellement mises en jeu.

Fehaili (2010) a extrait un schéma réactionnel observable simplifié mais représentatif de la réalité complexe au sein d'un produit de type génoise. Cette démarche consiste en une analyse de la matrice stœchiométrique des réactions pouvant avoir lieu dans le produit. L'auteur a identifié initialement 25 réactions et plusieurs marqueurs (à analyser dans la matrice et dans les vapeurs) issus des réactions de Maillard, de caramélisation et d'auto-oxydation des lipides (Figure 9)Figure 11. Néanmoins, une simplification des principales voies de formation a été nécessaire pour aboutir à une matrice identifiable (Figure 10) avec 6 réactions indépendantes et 7 marqueurs suivis (fonctions amines des acides aminés, glucose, HMF, DDMP, acide acétique, acide formique, furfural). Ce schéma simplifié observable a servi à formuler un certain nombre d'hypothèses soumises à une validation par modélisation. Étant donné que les réactions de Maillard et de caramélisation ont de nombreux marqueurs en commun (précurseurs, intermédiaires et produits de la réaction), cette étude, bien que faisant avancer la connaissance de la réactivité dans des systèmes complexes tel que la génoise, n'a pas permis de caractériser finement les différentes voies réactionnelles et notamment de différencier la réaction de Maillard et la caramélisation.

Enfin, Rega et al. (2012) ont complété le schéma simplifié de la Figure 10 afin de faire apparaître les principales étapes et voies réactionnelles conduisant à la formation des marqueurs précédemment sélectionnés, dans la matrice et dans les vapeurs de cuisson d'une génoise.



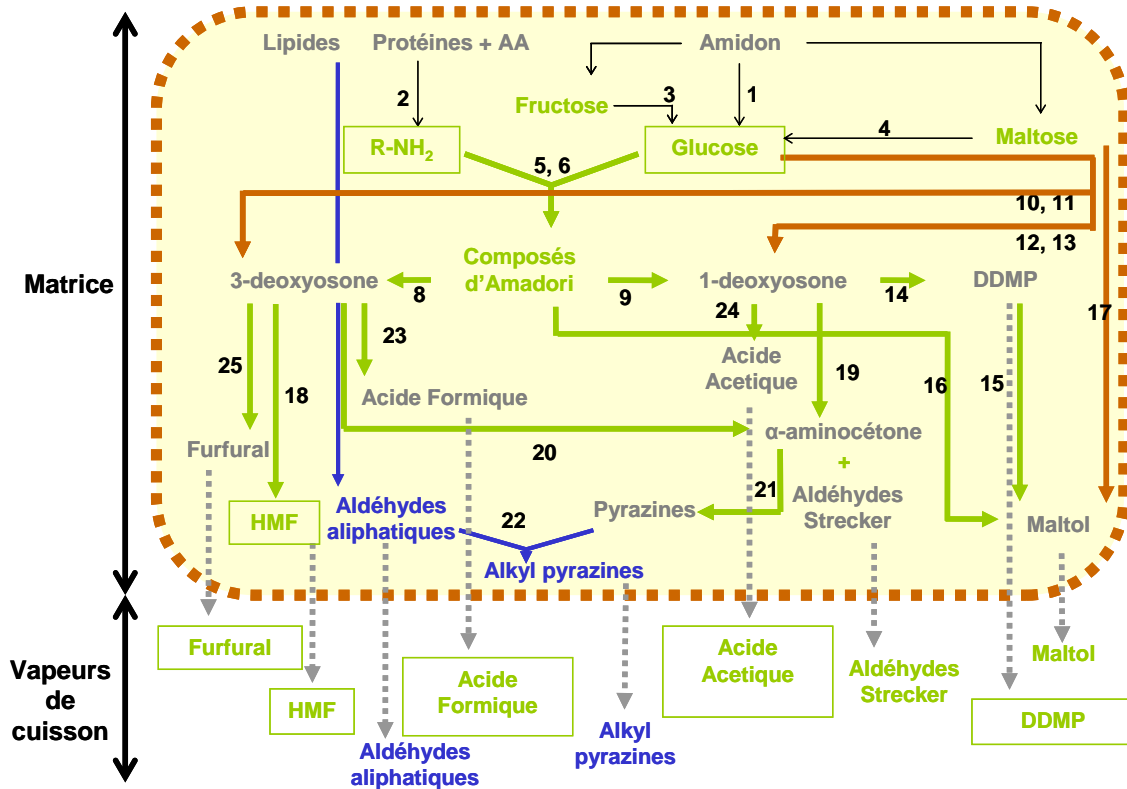


Figure 9 : Schéma réactionnel issu des réactions de Maillard, de caramélisation et d'auto-oxydation des lipides au cours de la cuisson d'une génoise dans le produit et dans les vapeurs (Fehaili, 2010)

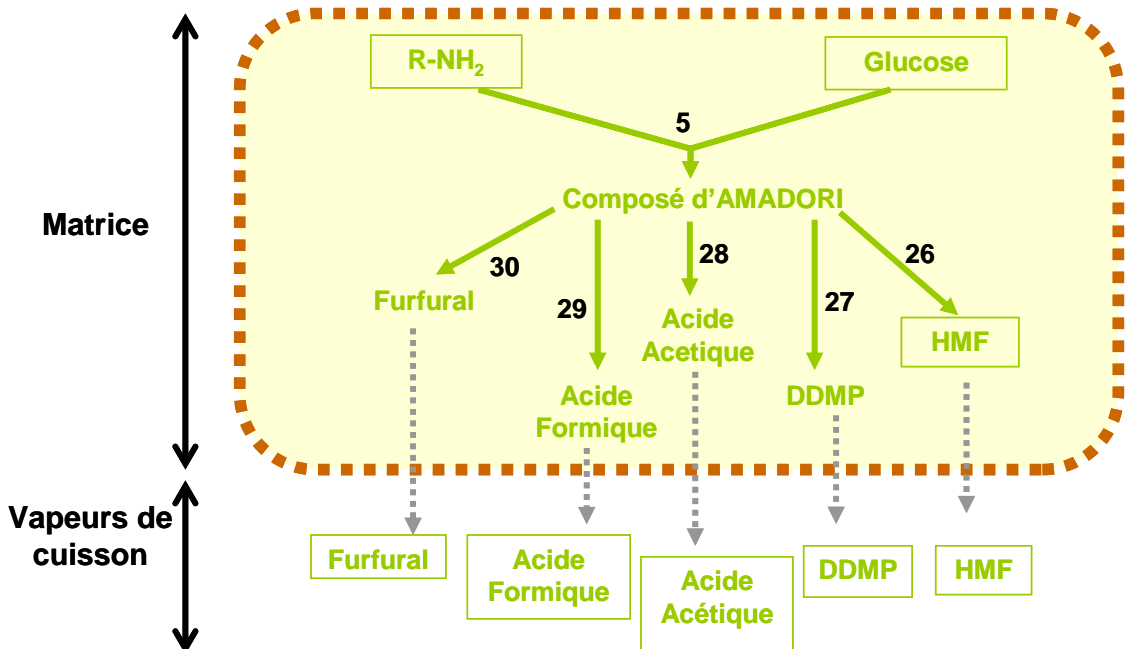


Figure 10 : schéma réactionnel observable simplifié obtenu d'après une analyse de la matrice stœchiométrique des réactions présentées en Figure 9 dans le produit et dans les vapeurs (Fehaili, 2010)

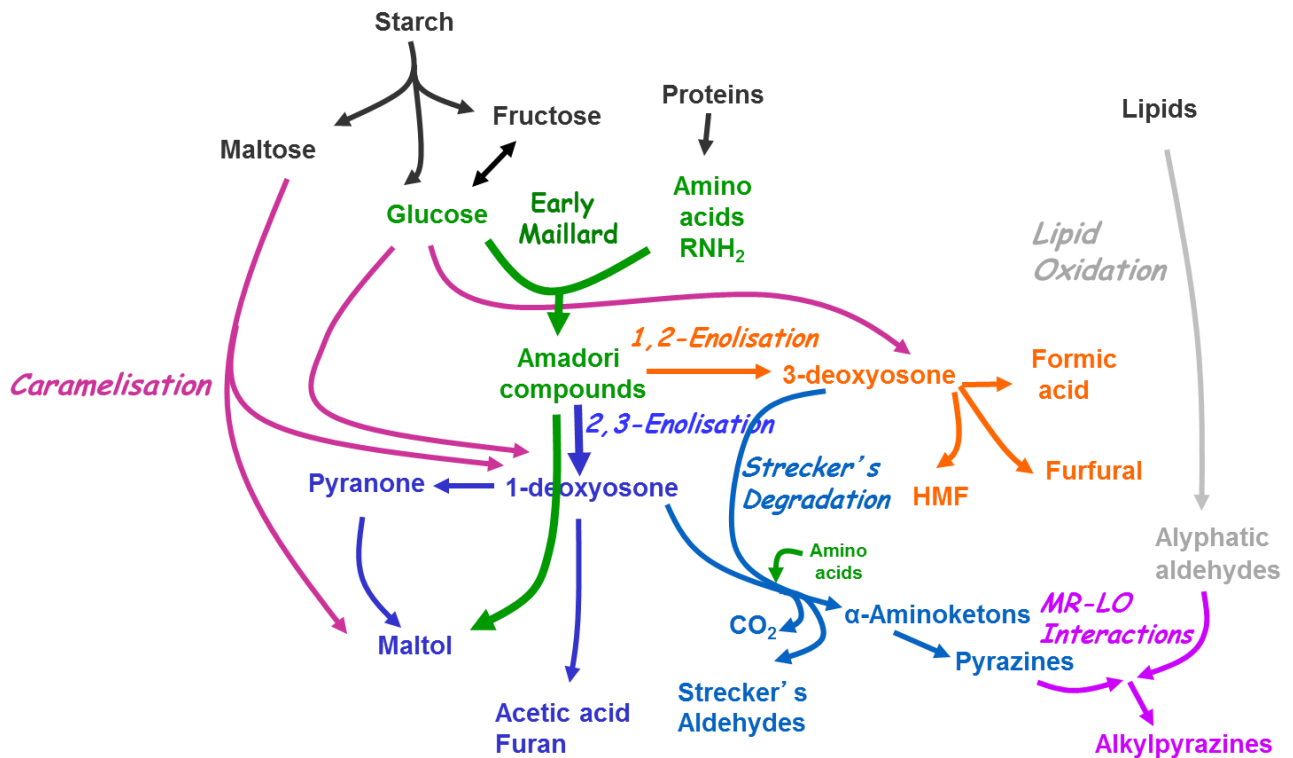


Figure 11 : Schéma réactionnel simplifié pour un produit céréalier type génoise. Les principales voies réactionnelles sont identifiées par un code couleur spécifique (Rega et al., 2012)

### 1.3.6. Les molécules volatiles typiques de la réactivité et du profil aromatique des produits céréaliers

Les composés volatils issus des réactions chimiques ont des impacts importants sur la qualité des produits céréaliers. Certains composés sont particulièrement étudiés car :

- sont des molécules aromatiques clefs des produits (Maire et al., 2013; Rega et al., 2009)
- sont des marqueurs réactionnels représentatifs des différentes voies réactionnelles (Fehaili, 2010; Rega et al., 2012)
- peuvent présenter un risque pour la santé, comme le furane (classé « cancérigène possible pour l'homme » par l'agence internationale de recherche sur le cancer) (Santonicola & Mercogliano, 2016)
- sont des marqueurs de la sévérité d'un traitement thermique, comme l'HMF et le furfural (Lamia Ait Ameer, Trystram, & Birlouez-Aragon, 2006; Y.-Y. Zhang et al., 2012)

### **1.3.6.1. Analyse des composés volatils dans les produits céréaliers**

Le pain est certainement le produit le plus étudié, en témoignent plusieurs récentes revues présentant des listes de composés aromatiques identifiés spécifiquement dans la mie ou dans la croûte (Birch, Petersen, & Hansen, 2014; Cho & Peterson, 2010; Pico et al., 2015). Plus de 540 composés volatils ont été identifiés dans le pain mais seulement une petite portion contribue aux propriétés aromatiques (Cho & Peterson, 2010). Pico (2015) a recensé 286 composés répartis entre les familles de type alcools, aldéhydes, cétones, esters, acides, composés hétérocycliques (comme les pyrazines), alcanes, benzènes et dérivés soufrés dans 38 publications différentes.

D'autres auteurs se sont intéressés aux composés aromatiques d'autres produits céréaliers comme les biscuits, les cookies, la génoise, les sablés ou d'autres types de gâteaux, de pâte, de pop-corn ou encore de tortillas. Le tableau présenté en Annexe 1 présente la liste des composés volatils identifiés dans ces produits céréaliers et recense 191 molécules différentes. La liste n'est pas exhaustive mais permet de montrer la présence de certaines molécules identifiées dans de nombreux cas différents. N'oublions cependant pas que les ingrédients et les procédés influencent fortement la formation des composés volatils. Les produits tels que la génoise sont en effet caractérisés par la présence d'œuf, de sucre et de matière grasse qui contiennent un nombre important de précurseurs (Maire et al., 2013; Rega et al., 2009).

Le Tableau 8 présente une comparaison des composés les plus fréquemment identifiés entre les produits de type pain et les autres produits céréaliers. Les alcools et esters sont essentiellement développés par l'étape de fermentation. Cette étape est indispensable dans la fabrication du pain, mais moins fréquente dans le cas des autres produits céréaliers (à l'exception des pâtes feuilletées levées par exemple). Les composés dérivés du furane sont issus essentiellement de la caramélisation et de la réaction de Maillard. Le pain étant moins riche en sucre que la plupart des autres produits céréaliers, la caramélisation est moins présente ce qui peut expliquer la présence de davantage de composés furaniques dans les produits céréaliers autres que le pain. Le développement des aldéhydes est assez similaire dans le cas du pain et des autres produits céréaliers. Ces composés sont essentiellement produits par la dégradation de Strecker et l'oxydation des lipides. La quantité de ces réactions

intervenant dans le cas du pain ou des autres produits céréaliers semble donc similaire. Enfin, il faut noter que l'acide acétique est l'acide le plus identifié dans tous les produits céréaliers.

**Tableau 8 : Liste comparative des composés les plus identifiés dans la littérature entre les études sur le pain (plus de 15 références citées d'après Pico et al. (2015)) et les études sur les autres produits céréaliers (plus de 5 références citées d'après l'Annexe 1)**

<b>Alcools</b>		<b>Aldéhydes</b>	
<b>Pico et al. (2015)</b>	<b>Annexe 1</b>	<b>Pico et al. (2015)</b>	<b>Annexe 1</b>
3-méthyl-1-butanol	1-octen-3-ol	Hexanal	2,4-(t,t)-decadienal
Éthanol		3-méthyl butanal	3-méthyl butanal
2-méthyl-1-propanol		2-(t)-nonenal / 2-(c)-nonenal	Hexanal
1-hexanol		Benzaldéhyde	Nonanal
1-pentanol		2,4-(t,t)-decadienal / 2,4-(t,c)-decadienal	2-(t)-nonenal
<b>Cétones</b>		<b>Composés furaniques</b>	
<b>Pico et al. (2015)</b>	<b>Annexe 1</b>	<b>Pico et al. (2015)</b>	<b>Annexe 1</b>
2,3 butanedione	1-hydroxy-2-propanone	Furfural	5-hydroxyméthylfurfural
			Furfural
			4-hydroxy-2,5-diméthyl-3(2H)-furanone
			2-furane-méthanol
<b>Acides</b>		<b>Esters</b>	
<b>Pico et al. (2015)</b>	<b>Annexe 1</b>	<b>Pico et al. (2015)</b>	<b>Annexe 1</b>
Acide acétique	Acide acétique	Acétate d'éthyle	-

### 1.3.6.2. Cas du furane

Le furane (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O) est un ester cyclique présentant un caractère aromatique. C'est un composé lipophile avec une faible masse molaire (68 g/mol) et une haute volatilité (température d'ébullition de 31 °C) (Figure 12). Depuis son classement comme cancérogène possible pour l'homme, de très nombreuses études sur le sujet sont apparues. D'après l'EFSA (2010), les produits céréaliers contiennent en moyenne 15 à 18 µg/kg de furane et jusqu'à un maximum de 168 µg/kg (Santonicola & Mercogliano, 2016). La Figure 13 présente les voies possibles de formation du furane par la réaction de Maillard, la dégradation de Strecker ou l'oxydation des lipides. La dégradation des sucres par caramélisation permet également la formation de furane (Kroh, 1994).

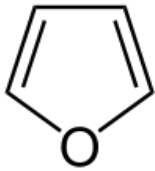


Figure 12 : molécule de furane

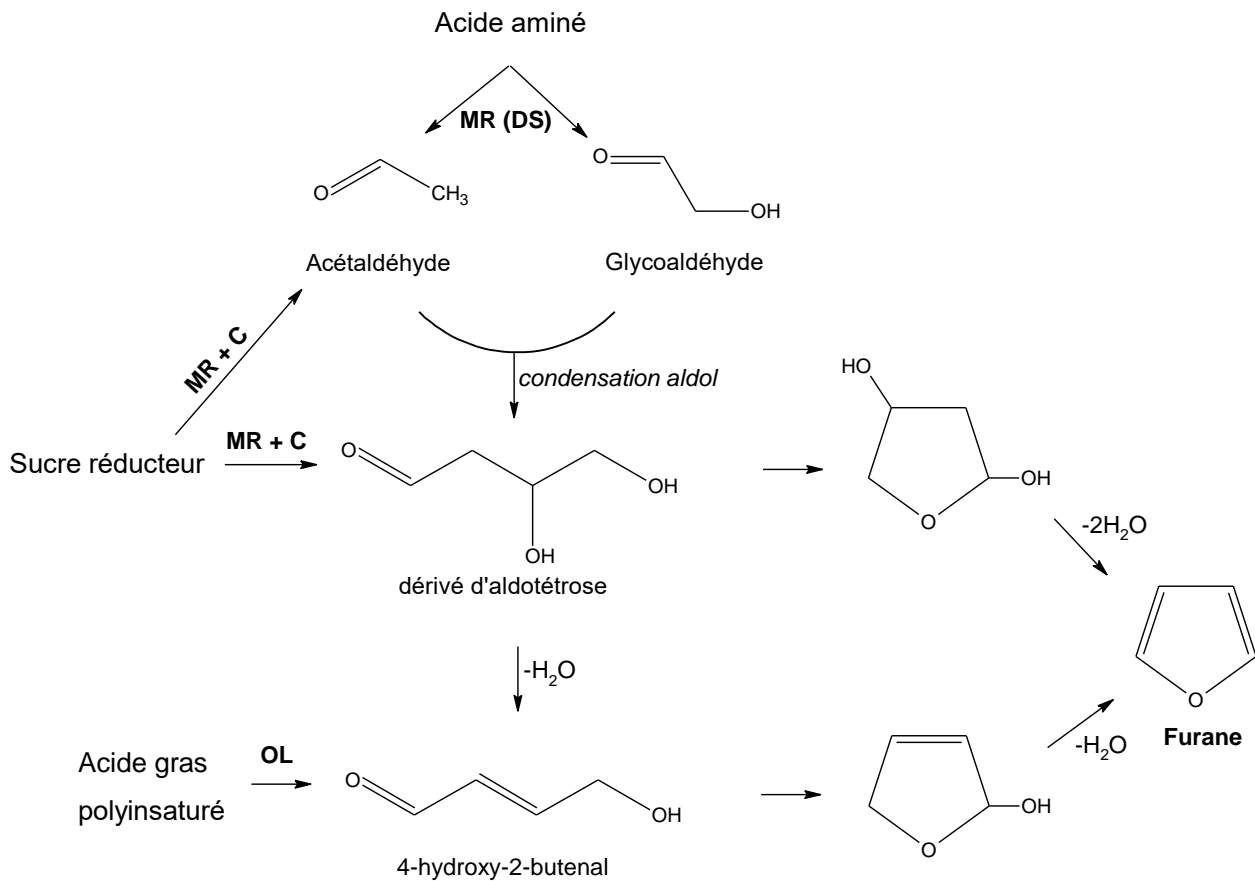


Figure 13 : voies possibles de formation du furane. MR= Reaction de Maillard ; DS= Dégradation de Strecker ; C= Caramélisation ; OL = oxydation des lipides. D'après Vranova & Ciesarova (2009)

### 1.3.6.3. Cas de l'HMF

Le 5-hydroxyméthylfurfural abrégé HMF ( $C_6H_6O_3$ ) est un composé furanique porteur d'une fonction alcool et aldéhyde. Sa masse molaire est de 126 g/mol et sa température d'ébullition d'environ 115 °C (Figure 14). Ce composé présente un grand intérêt car il est relativement stable (Kroh, 1994) et est un marqueur de la sévérité des traitements thermiques appliqués

aux aliments (Lamia Ait Ameer et al., 2006). Le nombre de publication sur cette molécule a été multiplié par 7 depuis le début des années 2000 (Van Putten et al., 2013). Le Tableau 9 présente les quantités d'HMF mesurées dans certains produits céréaliers. Par rapport au furane, les quantités d'HMF sont 1000 fois supérieures dans les produits (Petisca, Henriques, Pérez-Palacios, Pinho, & Ferreira, 2014).

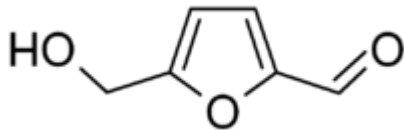
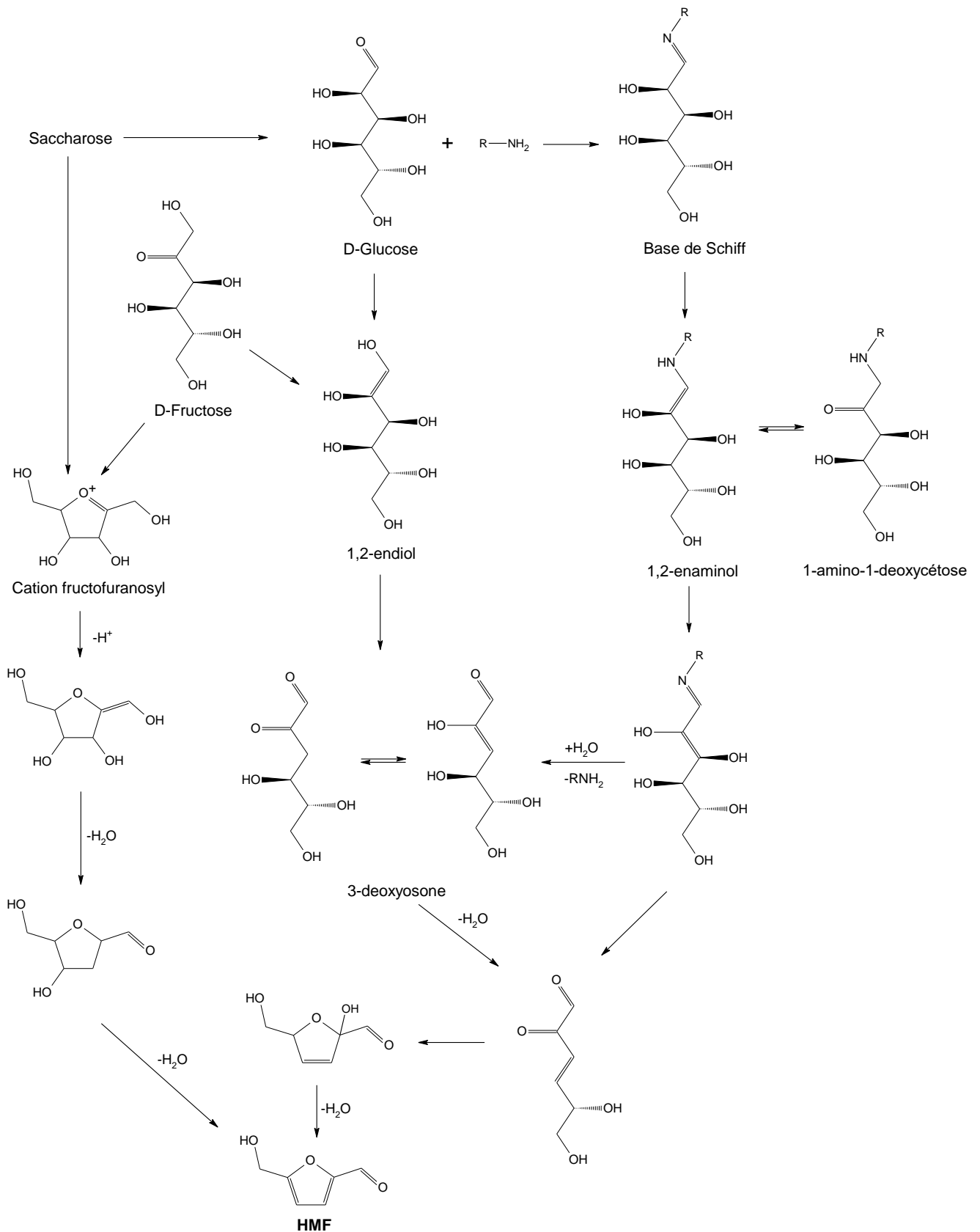


Figure 14 : molécule d'HMF

Tableau 9 : Quantité moyenne d'HMF mesuré dans certains produits céréaliers d'après Petisca et al. (2014)

Aliment	Quantité moyenne d'HMF (mg/kg de masse humide)
Pain	0,7 – 18,3
Biscuit	1,7 – 82,8
Cake/pâte	0,3 – 44,3

L'HMF est formé comme intermédiaire dans la caramélisation (Kroh, 1994) et la réaction de Maillard (Hodge, 1953; Martins & Van Boekel, 2005b), comme précédemment montré en Figure 8. Capuano et al. (2011) ont proposé un mécanisme de formation de l'HMF à partir des sucres (Figure 15). On retrouve également dans cette figure le 3-DG, intermédiaire de la réaction de Maillard, permettant la formation de l'HMF.



**Figure 15 :** voies de formation de l'HMF à partir des sucres (Capuano & Fogliano, 2011; Perez Locas & Yaylayan, 2008)

Enfin, l'intérêt porté à des composés comme le 5-hydroxyméthylfurfural est très récent, comme le montre la Figure 16. Le nombre de publications portant sur cette molécule n'a véritablement progressé que depuis la fin des années 2000.

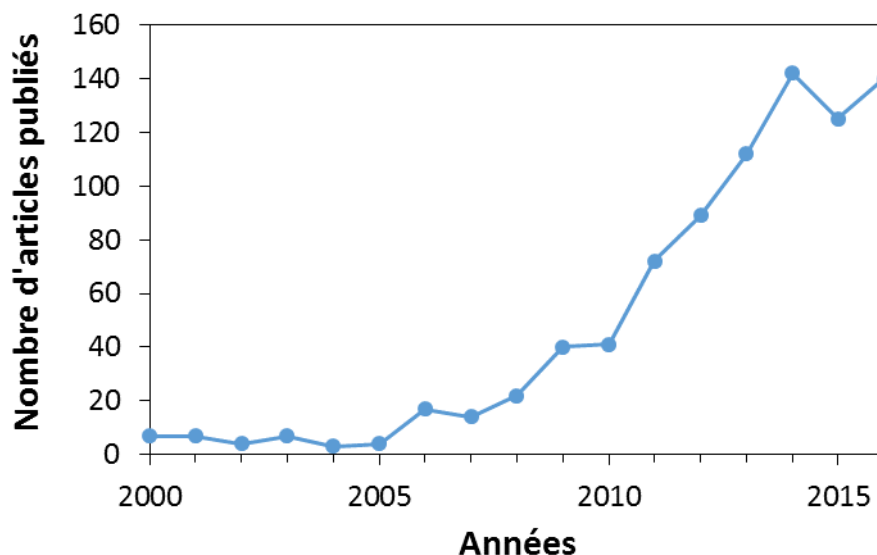


Figure 16 : Nombre d'articles publiés et recensés sur le *Web of Science* et contenant le mot « hydroxyméthylfurfural » dans le titre. Année 2016 jusqu'au 20 novembre.

#### 1.3.6.4. Cas du furfural

Le furfural ( $C_5H_4O_2$ ) est également un composé furanique porteur d'une fonction aldéhyde. Sa masse molaire est de 96 g/mol et sa température d'ébullition d'environ 162 °C (Figure 17). La molécule de furfural suit des voies de formation similaires à celles de l'HMF (Figure 8) et les deux molécules sont souvent analysées ensemble (Masatcioglu, Perry, & Koxsel, 2015; Petisca, Henriques, Pérez-Palacios, Pinho, & Ferreira, 2013; Petisca et al., 2014; Y.-Y. Zhang et al., 2012). Néanmoins, on constate des variations selon les produits d'après les Tableau 9 et Tableau 10 (Petisca et al., 2014). Les quantités d'HMF et de furfural sont du même ordre de grandeur dans le pain, alors que dans des produits comme les biscuits ou les cakes, les quantités d'HMF sont nettement plus importantes. Cela peut s'expliquer par la présence de davantage de sucres dans les biscuits et cake (voir 1.3.6.1).



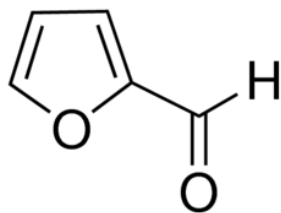


Figure 17 : molécule de furfural

Tableau 10 : Quantité moyenne de furfural mesuré dans certains produits céréaliers d'après Petisca et al. (2014)

Aliment	Quantité moyenne de furfural (mg/kg de masse humide)
Pain	1,5 – 18,2
Biscuit	0,7 – 10,5
Cake/pâte	0,4 – 7,0

### 1.3.7. Les techniques d'analyses des marqueurs volatils de la réactivité

Réaliser un suivi de la réactivité est essentiel pour une meilleure connaissance des schémas réactionnels impliquant la formation ou la perte de molécules d'intérêt organoleptique et nutritionnel au cours de la transformation des produits. Un tel suivi permettra notamment de déterminer les cinétiques des réactions. Reineccius (1999), dans une revue des études concernant les arômes développés par la réaction de Maillard, conclut, en citant comme exemple le travail de Jusino et al. (1997), que le suivi de la formation des arômes sur une large période de temps semble être l'approche la plus valide pour déterminer les cinétiques des réactions.

Par ailleurs, réaliser un suivi cinétique en cours de cuisson peut se faire dans le produit et dans les vapeurs dégagées par le produit. Si les deux approches sont étroitement corrélées, le suivi dans les vapeurs présente l'avantage de ne pas perturber la cuisson par des prélèvements de produit.

Ainsi, réaliser un suivi de la réactivité sur les composés volatils issus des vapeurs de cuisson de produits céréaliers, demande une méthode capable de suivre un très grand nombre de molécules aux propriétés physicochimiques différentes et qui sont présentes en des quantités différentes (des ppb aux ppm). Il faudrait donc une technique capable de capter et d'analyser aussi bien des alcools, des aldéhydes, des cétones que des pyrazines ou encore des acides ;

des molécules très volatiles comme le furane, ou moins, comme le furfural ; et des molécules à courte chaîne comme l'acide acétique, ou à plus longue chaîne carbonée comme le 2-pentylfurane. De plus, il est aussi essentiel de disposer de méthodes quantitatives, robustes et répétables afin d'être représentatif des réactions.

#### **1.3.7.1. Extraction**

La première étape des mesures consiste à extraire les molécules du milieu. Plusieurs techniques existent ayant chacune leurs avantages et désavantages (Tableau 11). Nous en aborderons ici quatre :

- La micro-extraction en phase solide (SPME) a été développée par le Prof. Janusz Pawliszyn en 1989. Il s'agit d'une seringue recouverte de différents types d'adsorbants. Le plus souvent, la SPME est utilisée en Head-space (ou Espace-de-tête, on parle de HS-SPME) (Poinot et al., 2007; Rega et al., 2009). Cette méthode est basée sur deux équilibres (entre l'échantillon et l'espace de tête puis entre l'espace de tête et la fibre SPME).
- Une méthode plus récente d'extraction des composés volatils en ligne par SPME a également été développée (Fehaili et al., 2010). Cette méthode permet notamment un suivi cinétique des composés pendant la cuisson de produits céréaliers.
- La thermo-désorption (TD) a été inventée au milieu des années 70. Cette méthode est basée sur une extraction totale des composés. Elle est notamment beaucoup utilisée dans l'analyse des composés toxiques de l'air (Maret, 2013) mais aussi dans l'analyse de composés aromatiques comme dans les espaces de décharge (Gallego, Roca, Perales, Sánchez, & Esplugas, 2012) ou pour des produits alimentaires comme pour le melon (Allwood et al., 2014).
- La HS-Trap est une méthode basée sur un équilibre des composés entre l'échantillon et l'espace de tête. Tout l'espace de tête est ensuite analysé. Cette méthode est particulièrement efficace pour les composés très volatils comme le furane (Cepeda-Vázquez, Blumenthal, Camel, & Rega, 2016; Huault et al., 2016).

Cognat et al. (2012) ont proposé une comparaison des techniques de SPME et de TD pour extraire les composés volatils de produits céréaliers à base d'avoine. Les auteurs ont montré que les deux techniques permettent d'aboutir à des résultats équivalents. Néanmoins, la

possibilité d'utiliser un échantillonneur automatique en TD permettait un gain de temps non négligeable et une grande concentration des extraits.

**Tableau 11 : Avantages et inconvénients des méthodes d'extraction des composés volatils issus d'un traitement thermique**

Méthode d'extraction	Avantages	Inconvénients
HS-SPME	- Toutes les étapes d'une extraction liquide (extraction, concentration, transfert) sont intégrées en une étape (Vas & Vékey, 2004)	- Extraction faite par équilibre chimique (avec affinités sélectives d'adsorption différentes pour chaque molécule) - Fragilité des fibres
On line SPME	Ci-dessus et : - Permet un suivi cinétique	Ci-dessus et : - Nécessite une homogénéisation de l'air avant extraction - Répétabilité intra-fibre et durée de vie des fibres faibles
TD	- Permet un suivi cinétique - Extraction totale des composés contenus dans le flux d'air traversant le tube - Échantillonnage de grands volumes	- Analyses nécessitant deux désorptions - Appareillage couteux
HS-Trap	- Très précis et surtout adapté pour les molécules très volatiles	- Pas de suivi cinétique en ligne possible

### 1.3.7.2. Analyse

Dans l'analyse des composés aromatiques, notamment des produits céréaliers, la chromatographie en phase gazeuse (GC), inventée en 1952, est la technique la plus employée (Paraskevopoulou, 2010). Elle permet une séparation des composés à travers une colonne suivant leur affinité plus ou moins importante pour le support constituant la colonne. La GC est généralement couplée à un spectromètre de masse (MS) permettant d'identifier les composés alors séparés.

D'autres techniques peuvent être également réalisées simultanément comme l'olfactométrie, permettant, à l'aide d'un paneliste, d'identifier les odeurs correspondantes aux molécules (Rega et al., 2009).

Enfin, la colorimétrie est une technique simple d'analyse indirecte de la réactivité. Cette méthode a l'avantage d'être très rapide car basée uniquement sur la couleur (corrélée à la réactivité par la formation des mélanoidines). Purlis (2010) a notamment réalisé une revue des études basées sur le développement de la couleur dans les produits céréaliers. Il propose de développer une technique universelle basée sur la colorimétrie dans une unité standardisée (CIE L\*a\*b\*) reliée à une analyse chimique (comme la quantification de l'HMF).



## Conclusions du Chapitre 1

La réactivité développée dans les produits alimentaires, principalement lors du traitement thermique et via notamment la réaction de Maillard et la caramélisation, est essentielle dans le développement de composés d'arôme et de couleur. La grande diversité des substrats, des structures dans lesquelles ils réagissent et des procédés appliqués rendent l'étude de la réactivité particulièrement complexe.

Ainsi, de nombreux auteurs se sont penchés dans des études des schémas réactionnels se développant lors d'un traitement thermique. Néanmoins, ces études sont menées dans des milieux modèles simplifiés, le plus souvent liquides, et ne tenant pas compte de la structure du milieu. Reineccius (1999) a conclu, dans une revue des études concernant les arômes développés par la réaction de Maillard, que les futures recherches devraient se pencher sur l'influence des systèmes modèles complexes vs simples et prenant en compte la capacité à suivre les réactions d'un mélange de plusieurs acides aminés et/ou sucres. L'utilisation de modèles complexes ou d'aliments réels serait d'une grande valeur ajoutée à l'étude des cinétiques de formation des arômes.

Afin de pallier ce manque, une première étape a été franchie en extrayant d'un schéma réactionnel observable en milieu réel (Fehaili, 2010). L'étude a été faite sur la génoise, produit céréalier simple dans sa composition (œuf, sucre, farine, matière grasse). Néanmoins, pour pouvoir entrer davantage dans le détail des schémas réactionnels, il conviendra de s'affranchir du trop grand nombre et d'une faible maîtrise des réactants composants les aliments réels (sources multiples et non spécifiquement maîtrisées, de sucres réducteurs et d'acides aminés).

De plus, les produits céréaliers développent une structure alvéolée typique via les interactions entre ingrédients et procédés. Les structures alvéolées présentent une très grande surface d'échange pouvant impacter les gradients d'eau et de température ce qui en fait des milieux de choix pour l'étude des réactions.

Trois étapes clés ont été identifiées pour maîtriser développement de la structure des produits de type génoise. Tout d'abord, il s'agit de développer et stabiliser une mousse par foisonnement à haute vitesse de l'œuf et du sucre. Cela se fait en tenant compte de la viscosité du milieu continu (apporté par les protéines et le sucre) ainsi que par l'incorporation d'air sous forme de bulles (stabilisées par les protéines). Ensuite, intervient l'ajout de la farine qui doit être mélangée à la mousse en perdant le moins d'air possible. Enfin, la cuisson de la mousse doit permettre une expansion des bulles sans perdre la structure et avec solidification de celle-ci (par gélatinisation de l'amidon et coagulation des protéines de l'œuf).

D'autres composés, comme les dérivés de cellulose, peuvent être utilisés pour améliorer certaines caractéristiques de texture des produits et permettent, notamment, le remplacement de certains ingrédients allergènes comme le gluten ou l'œuf.

---

# Stratégie expérimentale

---





L'objectif du travail de thèse est de mettre en place les outils pour accéder de manière systématique et rigoureuse à l'étude des réactions chimiques se développant pendant les procédés de fabrication des produits céréaliers. Deux exigences s'ajoutent à cela : pouvoir remonter à des schémas réactionnels tout en contrôlant la composition, la structure et les procédés de fabrication, pour analyser chacun des degrés de liberté en restant représentatif de ce qu'il se passe dans la réalité industrielle. L'analyse de la littérature a montré que les recherches actuelles portent essentiellement sur des études dans des systèmes simplifiés ne tenant pas compte de l'interaction avec la structure des produits ou bien sur des systèmes réels mais très complexes dans leur formulation rendant l'analyse des schémas réactionnels difficile voire impossible dans le détail. Certes, des voies de recherche apparaissent et tentent de tirer parti de techniques d'analyses sophistiquées permettant d'avoir accès à des « empreintes » ; ces techniques permettent, sur les produits complexes, une approche non ciblée des molécules susceptibles d'apparaître ou de disparaître en fonctions des réactions mises en jeu (Kebede et al., 2015). Mais, dans ce travail, nous avons préféré une approche ciblée et explicative, s'appuyant sur une simplification raisonnée du système réactionnel solide tout en tenant compte de la complexité de la structure et de l'impact des transferts.

Ainsi, la première étape du travail a consisté à développer un produit modèle mimétique d'un produit céréalier, mais exempt de constituant réactif. Celui-ci est réalisé en prenant comme référence une génoise, produit céréalier simple dans sa composition (œuf, sucre, farine). La matière grasse est supprimée afin de négliger dans un premier temps la réaction d'auto-oxydation des lipides. Pour que le produit modèle réponde aux exigences de l'étude, plusieurs critères doivent être respectés :

- Le produit modèle doit présenter après cuisson une structure alvéolée homogène similaire à celle du produit de référence,
- Des étapes de procédé identiques doivent être utilisées dans la fabrication,
- Le produit modèle doit être non réactif vis-à-vis des réactions de Maillard et de caramélisation afin de constituer une base d'étude neutre.

À cette fin, les fonctions apportées par les ingrédients de la génoise ont été étudiées à chaque étape du procédé. Pour développer le produit modèle, les ingrédients réactifs (œuf, sucre, protéines de la farine) ont ensuite été supprimés et leurs fonctionnalités remplacées par des

dérivés de cellulose. L'étude bibliographique a montré que les MC et HPMC sont de bons candidats au remplacement des fonctionnalités de ces ingrédients réactifs. Cependant, bien choisir et bien doser un hydrocolloïde est essentiel pour répondre aux fonctions souhaitées. Un procédé précis et un nombre d'ingrédients limité a permis de remonter à des hypothèses mécanistiques de développement de structure aux différentes échelles qui, jusqu'à présent, restent peu détaillées dans les produits réels. C'est grâce à une étude rhéologique que les principales propriétés dans le développement de la structure (viscosité, gélification et tension de surface) ont été caractérisées.

Une fois la structure souhaitée obtenue, le produit modèle a été validé comme étant une base d'étude neutre vis-à-vis des réactions de Maillard et de caramélisation. Une première analyse de la couleur est un bon indicateur du développement des réactions (développement d'une couleur brune par formation de mélanoidines). Ensuite, des analyses chimiques, tant dans les vapeurs (GC-MS) que dans le produit (HPLC), permettent de mettre en évidence s'il y a présence ou non de composés volatils issus des réactions.

Enfin, dans un tel produit modèle alvéolé, des précurseurs des réactions ont été réintroduits de manière ciblée et contrôlée. Deux précurseurs ont été sélectionnés : le glucose et la leucine. Ceux-ci ont notamment été identifiés en tant que précurseurs de composés clefs de l'arôme de génoise comme la 3-méthylbutanal, un aldéhyde de Strecker développé par la réaction de Maillard et à l'odeur de chocolat (Rega et al., 2009). Par ailleurs, des méthodes de suivi dynamique de marqueurs spécifiques de la réactivité en cours de cuisson ont permis d'analyser les cinétiques réactionnelles mises en jeu. La technique de thermodesorption, la plus simple à mettre en œuvre, a été utilisée et adaptée au matériel existant. Ensuite, à l'aide d'une analyse de la littérature, un schéma réactionnel simplifié a été proposé et confronté aux données cinétiques mesurées dans différentes conditions (température, ventilation).

Ainsi, la stratégie de travail mise en place pendant la thèse peut être présentée par la Figure 18 et permet de visualiser les deux axes d'étude que sont la structure et la réactivité. Les différents blocs de ce schéma correspondent aux différentes parties du travail présenté dans la suite de ce mémoire.

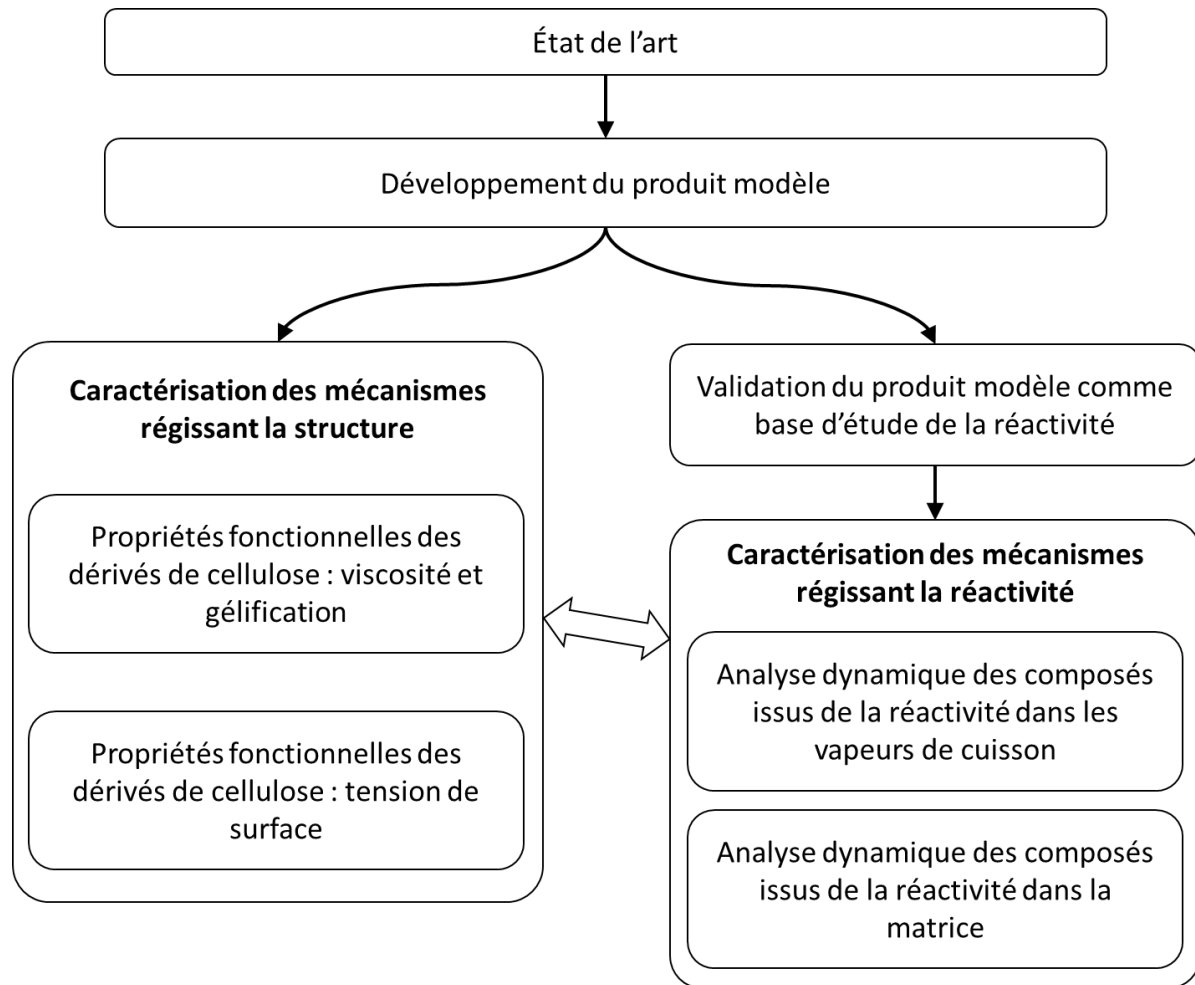


Figure 18 : Schéma représentatif des étapes du déroulement de la thèse



---

# Chapitre 2 - MATERIELS ET METHODES

---



## 2.1. Préparation et caractérisation des génoises réelles et modèles

### 2.1.1. Production de la pâte

#### 2.1.1.1. Génoise de référence

La recette de génoise de référence est issue de Pozo-Bayón et al. (2006). Elle a été simplifiée afin de limiter le nombre d'ingrédients nécessaires. La génoise a été préparée au laboratoire à partir des ingrédients suivants :

- Coule d'œufs entiers (mélange jaune et blanc d'œuf) pasteurisée (Ovipac, Ovoteam, Locminé, France), aliquotée par sachets de 250 g conservés à -18 °C.
- Farine de blé de type 55 (Grands Moulins de Paris), stockée en seaux plastiques de 3 kg conservés à -18 °C ; chaque seau en cours d'utilisation est décongelé et conservé à 4 °C pendant un mois au maximum.
- Saccharose en poudre, conservé en bouteilles de verre à température ambiante.

Un même lot de chaque ingrédient a été utilisé pour l'ensemble de la thèse, à l'exception de la coule d'œuf qui ne se conserve pas plus de 6 mois même congelée à -18 °C.

Les proportions utilisées sont données dans le Tableau 12. La préparation de la génoise consiste dans un premier temps à ramener les ingrédients à température ambiante. La coule d'œuf est décongelée au bain marie (50 °C) puis laissée à température ambiante, de même que la farine, jusqu'à atteindre 20 °C environ. L'œuf est ensuite mélangé avec le saccharose pendant 10 min dans un mixer planétaire (Kitchen Aid modèle 5KSM150, Benton Harbor, MI, USA) équipé d'un fouet et à vitesse maximale (10/10). La vitesse est ensuite réduite (2/10) et la farine est ajoutée par tamisage à l'aide d'un chinois (maillage souple de 1 mm) pendant 1 min. La pâte est encore mélangée à vitesse 2/10 pendant 1,5 min. 500 g de pâte sont préparés pour chaque expérience.

**Tableau 12 : Proportions et composants majoritaires des ingrédients pour la génoise de référence**

Ingrédients	Proportions (g/100 g de masse totale)	Teneur (g/100 g ingrédient)		
		Eau	Protéine	Amidon
Farine blé type 55	26,3	15,3	10,5	70
Coule d'œuf	47,4	74,1	11,4	N/A
Saccharose	26,3	N/A	N/A	N/A

Le ratio eau/amidon ( $r_{w/s}$ ) est donc égal à 2,1 dans la génoise de référence.



La teneur en amidon de la farine a été mesurée par un laboratoire indépendant selon la norme NF V18-121.

**Mesure de la teneur en eau des ingrédients:**

La teneur en eau de la farine a été mesurée suivant la norme NF V03-707 (séchage à l'étuve à 105 °C pendant 90 min). Étant donné qu'il n'existait pas de standard pour mesurer la teneur en eau de l'œuf, celle-ci a été déterminée par adaptation de la norme NF V03-707. La coule d'œuf est mélangée à du sable de Fontainebleau préalablement séché, à un ratio de 1:4. L'œuf étant particulièrement riche en eau, il est nécessaire de le mélanger à du sable afin d'augmenter la surface d'échange. Trois échantillons d'environ 10 g sont pesés avec précision ( $\pm 0,001$  g), puis séchés à l'étuve (Memmert, Schwabach, Germany) à 110 °C jusqu'à poids constant (90 min). La quantité en eau est déduite de la différence de masse de l'échantillon avant et après séchage.

La teneur en eau du saccharose (sous forme cristal) a été négligée.

**Mesure de la teneur en protéines des ingrédients:**

La teneur en protéines de la farine a été mesurée par un laboratoire indépendant selon la norme ISO 20438:2013.

La teneur en protéines de la coule d'œuf a été mesurée à partir de la teneur en azote total par la méthode de Kjeldahl (adaptation de la norme AOAC 925.31 2000). Un échantillon d'environ 1 g a été pesé avec précision ( $\pm 0,0001$  g) dans un tube de minéralisation auquel ont été ajoutés un comprimé de catalyseur (Carlo Erba, Italie), 10 mL d'acide sulfurique (pureté de 96%, Carlo Erba, Italie) et un comprimé anti-mousse (Carlo Erba, Italie). La minéralisation a été réalisée pendant 4 h à 350 °C dans un minéralisateur (JP Selecta, Espagne) équipé d'un neutraliseur de fumées acides Scrubber K-415 (Büchi, Suisse). Une distillation (Pro-Nitro, JP Selecta, Espagne) a ensuite été effectuée dans du NaOH à 32% en excès (Carlo Erba, Italie). Le distillat a été récupéré dans une solution de 25 mL d'acide chlorhydrique à 0,1 N (en excès) (Prolabo, VWR, USA) contenant 3 gouttes d'une solution de rouge de méthyle (Carlo Erba, Italie) à 0.02% dans l'éthanol. Un dosage manuel des HCl restants a ensuite été réalisé par du NaOH à 0.1 N (Prolabo, VWR, USA). Le nombre de moles de NaOH ayant réagi est égal au nombre de moles d'acide chlorhydrique restantes. Ainsi, à l'aide des équations (2) et (3), la masse d'azote présente initialement dans l'échantillon a été obtenue. Enfin, pour remonter à

la teneur en protéines dans l'échantillon, un coefficient de 6,25 a été appliqué. La mesure a été réalisée sur 4 aliquotes et a permis d'obtenir une moyenne de  $11,4 \pm 0,1$  g de protéines /100 g d'échantillon.

$$n_{HCl\ initial} - n_{HCl\ restant} = n_N \quad (2)$$

$$n_N \times M_N = m_N \quad (3)$$

où  $n_N$  est le nombre de mol d'azote,  $M_N$  la masse molaire de l'azote (14 g/mol) et  $m_N$  la masse d'azote.

### 2.1.1.2. Génoise modèle

La génoise modèle suit un procédé de fabrication similaire à celui de la génoise de référence.

Elle a été préparée au laboratoire avec les ingrédients suivants :

- Amidon de maïs natif (Cargill, Minneapolis, MN, USA), stocké successivement en seaux plastiques de 5 kg (pendant 1,5 an) puis en bouteille de verre de 5 L (pendant 1,5 an), conservés à  $-18\text{ °C}$  ; chaque seau/bouteille en cours d'utilisation est décongelé et conservé à  $4\text{ °C}$  jusqu'à épuisement
- Hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) (Dow Chemical, Midland, MI, USA), type K250M, stockée en bouteille de verre à température ambiante
- Méthylcellulose (MC) (Dow Chemical, Midland, MI, USA), type SGA7C, stockée en bouteille de verre à température ambiante
- Eau ultrapure Milli-Q (Merck, Millipore)

Un même lot de chaque ingrédient a été utilisé pour l'ensemble de la thèse à l'exception de l'eau purifiée produite quotidiennement au laboratoire.

Les caractéristiques physicochimiques spécifiques en termes de température optimale d'hydratation, de type de gel formé à chaud et de température de gélification des MC et HPMC utilisés sont présentées dans le Tableau 13. Le grade SGA développe un gel très ferme à une température basse (environ  $40\text{ °C}$ ) alors que le grade K développe un gel mou à une température plus élevée (environ  $80\text{ °C}$ ). Ces caractéristiques vont déterminer la mise en œuvre des polymères.

**Tableau 13 : Caractéristiques physicochimiques de certains MC et HPMC de la marque METHOCEL™ (The Dow Chemical Company, 2002)**

Grade	Nom commercial	Viscosité moyenne en mPa.s à 2% dans l'eau	Température d'hydratation optimale	Type et température de formation du gel
SGA	SG A7C	700	< 10 °C	Très ferme / 38-44 °C
K	K250M	250 000	< 30 °C	Mou / 70-90°C

Les proportions utilisées sont données dans le Tableau 14. Les quantités eau/amidon ont été choisies afin de garder le ratio égal à 2,1 comme dans le cas de la génoise de référence. Comme la température optimale d'hydratation de la MC est inférieure à 10 °C (30 °C pour l'HPMC), il est nécessaire de préparer la veille les solutions contenant les dérivés de cellulose. Les poudres de MC et HPMC sont mélangées à sec dans un flacon en verre de 500 mL. L'eau purifiée, préalablement chauffée à 80 °C, est ensuite additionnée dans le flacon. L'eau chaude permet de disperser plus facilement les dérivés de cellulose. Le flacon est fermé, puis laissé à refroidir à température ambiante sous forte agitation pendant 2 h. Il est ensuite placé au réfrigérateur à 4 °C pendant 20 h. Lorsque les dérivés de cellulose sont totalement solubilisés, la solution passe de translucide à transparente (Nasatto et al., 2015b).

Pour la préparation de la génoise modèle, les ingrédients sont tout d'abord ramenés à température ambiante. La solution est ensuite foisonnée pendant 10 min à l'aide du même mixer planétaire équipé d'un fouet et à vitesse maximale (10/10). La vitesse est ensuite réduite (2/10) et l'amidon de maïs est ajouté par tamisage à l'aide d'un chinois (maillage souple de 1 mm) pendant 1 min. La pâte est à nouveau mélangée à vitesse 2/10 pendant 2 min et 15 s. 500 g de pâte sont préparés pour chaque expérience.

La teneur en eau de l'amidon a été mesurée suivant la norme NF V03-707 (séchage à l'étuve à 105 °C pendant 90 min).

**Tableau 14 : Proportions et composition des ingrédients pour la génoise modèle**

Ingrédients	Proportions (%, w/w)	Teneur en eau (g/100 g ingrédient)	Substitution methoxyl (%)**	Substitution hydroxypropyl (%)**
eau	62,64	100	N/A	N/A
Amidon de maïs natif	36,55	11,4	N/A	N/A
MC type SGA7C	0,46	N/A*	27,5-31,5	N/A
HPMC type K250M	0,35	N/A*	19-24	7-12

\* négligé compte tenu de la faible masse d'HPMC et MC ajouté dans les génoises modèles

\*\* d'après documentation technique (The Dow Chemical Company, 2002)

### Mesure de la teneur en lipides de l'amidon de maïs natif :

La méthode d'extraction à l'ASE (Accelerated Solvent Extraction) a été choisie pour plus de précision.

10 g d'échantillon sont pesés avec précision et sont mélangés avec 20 g de sable de Fontainebleau au mortier. Le mélange est transvasé dans des cellules d'extraction de 34 mL munies d'un filtre en cellulose. L'extraction à l'ASE a été faite avec un mélange de solvant hexane/isopropanol (ratio 3:2), à une température de 130 °C, avec un temps de pose de 5 x 3 min, un volume de rinçage de 50% et une purge de 60 s. Le solvant d'extraction est ensuite évaporé au multivapor (Buchi P12) à 40 °C sous pression réduite. Le résidu gras est séché dans une étuve thermostatée à 60 °C pendant 30 min puis pesé avec précision ( $\pm 0,0001$  g).

La mesure a été réalisée sur 4 aliquotes et a permis d'obtenir une moyenne de  $0,21 \pm 0,03$  g de lipides /100 g d'échantillon.

#### 2.1.1.3. Génoise modèle contenant des précurseurs de réactions

Deux produits modèles avec précurseurs de réaction ont été produits. Le premier dit « modèle G » contient du sucre sous forme de glucose (dextrose monohydrate ST, Roquette, Lestrem, France) et le second dit « modèle G+L » contient du glucose et un acide aminé, la leucine (Food Grade L-leucine, 99% pureté, Sigma Aldrich, St Louis, USA).

Les quantités sont données dans le Tableau 15. Le sucre est ajouté en même temps que les dérivés de cellulose lors de la fabrication de la solution. La leucine est ajoutée en même temps que l'amidon lors de la production de la pâte. La méthode de production est identique à celle de la génoise sans précurseurs, à l'exception du temps de foisonnement de la solution qui est ramené de 10 à 5 min.

**Tableau 15 : Quantités (g) des ingrédients pour les génoises modèles avec précurseurs**

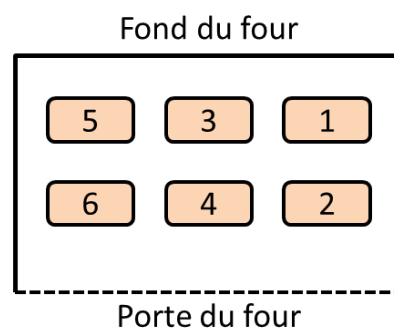
Ingrédients	Modèle G	Modèle G+L
eau	62,64	62,64
Amidon de maïs natif	36,55	36,55
MC type SGA7C	0,46	0,46
HPMC type K250M	0,35	0,35
Glucose	20,00	20,00
Leucine	-	5,00

### 2.1.2. Cuisson

Toutes les génoises ont été cuites dans des moules rectangulaires en aluminium (8\*4,3\*3,5 cm) remplis d'environ 60 g de pâte chacun (pesée avec précision à  $\pm 0,01$  g).

#### 2.1.2.1. Cuisson pour la mise au point du produit modèle

Pour la mise au point du produit modèle, les génoises de référence et les génoises modèles ont été cuites dans un four ménager (Whirlpool, Benton, IL, USA) modifié pour assurer un chauffage homogène et une régulation précise de la température à  $\pm 1$  °C par rapport à la consigne (Cernela et al., 2014). Six génoises par batch ont été cuites à 170 °C pendant 30 min et disposées d'après la Figure 19.

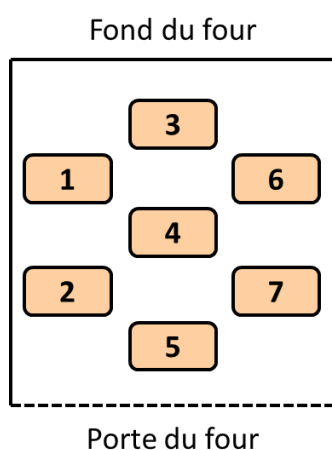


**Figure 19 : Ordre de disposition des moules (1 à 6) dans le four ménager (vue de dessus). Le moule 1 est celui rempli en premier et le 6 en dernier.**

### 2.1.2.2. Cuisson pour étudier les cinétiques des réactions

Pour le suivi cinétique des précurseurs des réactions, les génoises ont été cuites dans un four instrumenté (Bongard, Wolfisheim, France) spécialement conçu pour permettre une cuisson uniforme des échantillons, dans des conditions parfaitement régulées, et le suivi des réactions pendant la cuisson par piégeage en dynamique des composés volatils émis (Fehaili et al., 2010). Dans ce cas, sept génoises étaient disposées sur la plaque comme indiqué sur la Figure 20. Différents niveaux de température (170 et 200 °C) et de convection (vitesse du ventilateur interne faible ou forte, correspondant, respectivement, à des fréquences de 25 et 50 Hz) ont été testés.

Pour le suivi cinétique des précurseurs dans le produit, le four dispose également d'une trappe permettant de prélever des produits sans perturber la cuisson. Les produits sont échantillonnés à 6 temps de cuisson (4, 10, 25, 34, 60 et 90 min) et stockés immédiatement dans des récipients étanches et maintenus à -20 °C.



**Figure 20 : Ordre de disposition des moules (1 à 7) dans le four instrumenté (vue de dessus). Le moule 1 est celui rempli en premier et le 7 en dernier.**

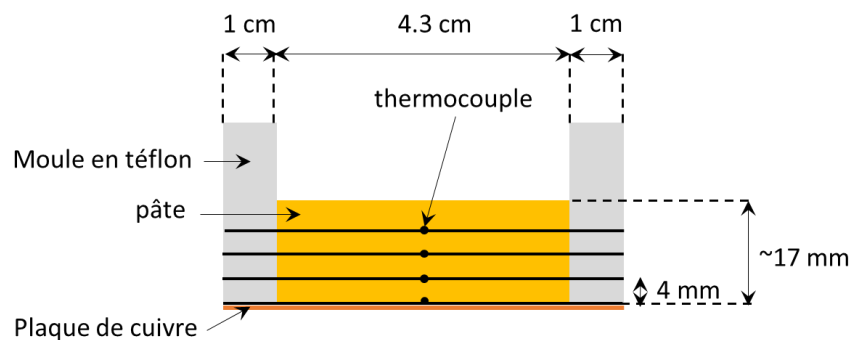
### 2.1.2.3. Mesures de température du produit pendant la cuisson

Un suivi de la température en différents points du produit pendant la cuisson a été réalisé à l'aide d'un moule instrumenté comme l'illustre la Figure 21. Ce moule est constitué d'une plaque en cuivre sur laquelle sont posés plusieurs anneaux de 4 mm d'épaisseur en Téflon qui constituent les bords. Des thermocouples sont tendus à l'intérieur du moule entre chaque anneau de Téflon, permettant d'avoir des points de mesure au centre du produit à différentes

hauteurs. Les mesures ont été réalisées à 4, 8 et 12 mm de hauteur (à partir du fond). Un thermocouple est également soudé sur la plaque de cuivre.

De plus, un pyromètre infrarouge Optris CT LT (Optris GmbH, Berlin, Allemagne), positionné à 10 cm au-dessus de la surface du produit permet de suivre la température de surface (émissivité réglée à 0,9). Trois cuissons ont été réalisées pour chaque produit modèle (G et G+L), dans le four Bongard, à une température de 170 °C et avec une fréquence de ventilation de 50 Hz.

Les températures de chaque thermocouple et du pyromètre sont enregistrées automatiquement toutes les 10 secondes par une centrale de mesure pilotée en LabVIEW (National Instruments, Austin, USA).



**Figure 21 : schéma en coupe transversale du moule instrumenté**

#### **2.1.2.4. Mesure de l'humidité de l'air du four pendant la cuisson**

L'humidité de l'air du four pendant la cuisson est mesurée en utilisant une sonde Hygrox-C2 (McQueen Cairns Technology, Brentford, Angleterre), comme décrit par Fehaili (2010). Les mesures d'humidité de l'air sont enregistrées toutes les secondes par une centrale de mesure pilotée en LabVIEW (National Instruments, Austin, USA). Trois cuissons de 7 moules de 60 g de pâte chacun ont été réalisées pour chaque produit modèle (G et G+L), dans le four Bongard, à une température de 170 °C et avec une fréquence de ventilation de 50 Hz. Un écart-type relatif moyen de 7% a été calculé permettant de considérer une reproductibilité satisfaisante des résultats.

### **2.1.3. Mesures sur les produits cuits**

#### **2.1.3.1. Mesure de la masse volumique de cake**

Après la cuisson, les génoises sont démoulées et laissées à température ambiante pendant 10 min avant d'être pesées. Leur volume est ensuite mesuré par laser à l'aide d'un VolScan Profiler VSP600 (Stable Micro Systems, Godalming, Surrey, UK) tournant à 0,5 tour/seconde avec un pas de 2 mm. Cette technique permet une reconstitution numérique tridimensionnelle du produit et permet d'obtenir ainsi son volume.

#### **2.1.3.2. Mesure de la teneur en eau**

La teneur en eau des génoises après cuisson a été mesurée en séparant immédiatement après cuisson croûte et mie. La croûte est récupérée en grattant à l'aide d'un couteau la partie superficielle sur 2 à 3 mm environ (appréciation visuelle de l'épaisseur de croûte) et la mie est découpée manuellement au centre de la génoise. Environ 5 g de mie et 2,5 g de croûte sont pesés avec précision ( $\pm 0,0001$  g) dans des coupelles en aluminium (5 coupelles pour chaque produit). Celles-ci sont ensuite placées à l'étuve ventilée à 105 °C pendant 24 h (jusqu'à masse constante), puis mises à refroidir dans un dessiccateur et pesées avec précision. Les teneurs en eau sont exprimées en kg d'eau/kg de matière sèche.

#### **2.1.3.3. Analyse de la structure après cuisson**

La structure des génoises est analysée par un traitement d'image adapté d'après les protocoles de Lassoued et al. (2007) développé pour la mie de pain puis adapté à la caractérisation des mies de cake par Dewaest et al. (2016). La première étape consiste à acquérir les images à l'aide d'un scanner (HP Scanjet G3110, Hewlett- Packard Development Co, Canada). Celles-ci sont ensuite transformées par morphologie mathématique afin de caractériser les alvéoles et les parois. Enfin, un traitement statistique permet de différencier les produits.

#### **Acquisition des images**

Les génoises sont découpées en deux parties dans le sens de la longueur à l'aide d'un couteau denté, les miettes enlevées à l'aide d'un pinceau et les deux faces sont immédiatement scannées afin d'éviter une rétractation due au séchage. Une boîte noire a été utilisée pour couvrir les produits et éviter toute contamination lumineuse extérieure pendant le scan. La



résolution des images était de 600 dpi, c.-à-d. 1 pixel =  $(42)^2 \mu\text{m}^2$  et les images étaient enregistrées au format RGB 8 bits Tiff. Les corrections automatiques des couleurs du logiciel d'acquisition ont été systématiquement supprimées avant la réalisation des scans.

### Pré-traitement

Les images sont tout d'abord converties en niveau de gris 8 bits. Un masque binaire de chaque image est obtenu en appliquant un seuillage afin d'extraire l'échantillon du fond noir (limite fixée à une valeur de pixel  $<10$ ). Étant donné que la région d'intérêt est la mie, chaque masque a été soumis à une érosion afin d'éliminer la croûte (érosion de taille 80 correspondant à un élément structurant de 6,8 par 6,8 mm). Chaque masque a ensuite été appliqué à son image initiale en niveaux de gris afin de ne conserver que la mie.

### Morphologie mathématique

Une méthode de traitement des images basée sur la transformation des pixels par dilatations et érosions a été appliquée. La dilatation remplace les pixels les plus sombres par les plus clairs et inversement pour l'érosion. Ainsi, la dilatation donne de l'information sur la vitesse de disparition des éléments sombres correspondants aux alvéoles et l'érosion donne de l'information sur la vitesse de disparition des éléments clairs correspondant aux parois des alvéoles. Dilatations successives et érosions successives de taille croissante (application d'un élément carré de taille de côté  $2n+1$ , démarrant à  $n=1$ ) ont été appliquées. De 1 à 40 étapes ont été appliquées, fournissant une analyse des éléments de la mie de 0,13 à 3,40 mm. Après chaque transformation, la somme des niveaux de gris de tous les pixels (correspondant au volume de l'image) a été reportée. La dérivée de la courbe du volume de l'image a été calculée à l'aide de l'équation (4).

$$g_i = \frac{V_i - V_{i+1}}{V_0 - V_f} \quad (4)$$

où  $V_i$  et  $V_{i+1}$  sont le volume de l'image  $i$  et  $i+1$  respectivement et  $V_0$  et  $V_f$  le volume de l'image initiale et finale respectivement.

Une courbe granulométrique a été ainsi obtenue pour chaque image en traçant  $g_i$  en fonction de la taille de l'élément structurant correspondant à chaque étape  $i$ .

### **Analyse statistique de la structure alvéolaire**

Afin d'analyser la structure de la mie, une analyse en composante principale (ACP) a été appliquée sur l'ensemble des courbes granulométriques obtenues précédemment. Les données ont été organisées dans un tableau où chaque colonne correspondait aux variables (volume de l'image après chaque transformation) et chaque ligne représentait les observations (images scannées). Cette analyse statistique a permis d'obtenir une carte objective des similarités des structures des produits (coordonnées des observations suivant deux axes correspondant aux deux composantes principales) ; les coordonnées des variables des composantes principales ont également été représentées en fonction des longueurs (mm) en convertissant les tailles des transformations en tailles des éléments structurants selon la résolution du scanner afin de mieux comprendre quelle taille d'élément structurant affecte le plus l'image.

Le programme d'analyse d'image a été écrit sous Matlab (The MathWorks, France). La PCA a été réalisée sous XLStat (Addinsoft, France).

#### **2.1.4. Mesure de la couleur de la croûte après cuisson**

Une mesure de couleur de la croûte après cuisson est réalisée à l'aide d'un colorimètre CR200 (Minolta, Ramsey, NJ, USA). Toutes les mesures sont répétées trois fois sur chaque produit et exprimées dans le domaine de couleur  $L^*a^*b^*$ .  $L^*$  correspond à l'échelle de luminance allant du sombre au clair (respectivement de 0 à 100),  $a^*$  est l'échelle de couleur allant du vert (valeurs négatives) au rouge (valeurs positives) et  $b^*$  est l'échelle de couleur allant du bleu (valeurs négatives) au jaune (valeurs positives).

## **2.2. Mesure des caractéristiques rhéologiques**

### **2.2.1. Sur la pâte**

#### **2.2.1.1. Préparation des échantillons**

Les mesures ont été réalisées sur la phase continue de la pâte et une production simplifiée a été réalisée afin de ne pas inclure d'air. Pour la génoise de référence, l'œuf et le sucre sont mélangés dans le bol du batteur à faible vitesse (2/10) pendant 10 min puis la farine est ajoutée en une fois et mélangée à vitesse 2/10 pendant 2 min. Ainsi, il y a peu d'incorporation

d'air mais les protéines de la farine sont au contact de l'eau pendant le même temps que lors de la fabrication de la génoise avec air incorporé. Pour la génoise modèle, l'amidon et la solution d'hydrocolloïdes sont mélangés en une fois dans le bol du batteur à faible vitesse (2/10) pendant 2 min. Afin de supprimer toute trace de bulle d'air tout en évitant une séparation des phases, une centrifugation douce (Sigma 3-18K, Fisher Bioblock Scientific, Waltham, MA, USA) de la pâte est effectuée à 1000 rpm (équivalent à 110 g, rotor type 12159-H) dans des tubes de 50 mL pendant 5 min. À l'issue de la centrifugation, la mousse superficielle du tube est éliminée.

### 2.2.1.2. Calcul du taux de cisaillement apparent maximum

Afin de déterminer un taux de cisaillement apparent cohérent avec ce qui est imposé dans le batteur planétaire, le taux de cisaillement maximum a été estimé à l'extrémité du fouet par les équations (5) et (6) décrites par Delaplace et al. (2012). La vitesse maximum du batteur planétaire ( $V_{max}$ ) a été calculée à la plus haute vitesse (10/10) en utilisant les vitesses de giration et de rotation du bras et du fouet, respectivement.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \approx \frac{V_{max}}{e} \quad (5)$$

$$V_{max} = N_G d_G + N_R d_R \quad (6)$$

Où  $\dot{\gamma}$  est le taux de cisaillement ( $s^{-1}$ ),  $e$  la distance entre le bol et l'extrémité du fouet ( $e=0.5$  cm),  $N_G$  la vitesse de giration du bras ( $N_G=238 \pm 1$  rpm mesurée à la plus haute vitesse 10/10),  $N_R$  la vitesse de rotation du fouet ( $N_R=528 \pm 22$  rpm mesurée à la plus haute vitesse 10/10),  $d_G$  le diamètre de rotation du bras ( $d_G=6$  cm) et  $d_R$  le diamètre de rotation du fouet ( $d_R=12,5$  cm).

Les vitesses de rotation et de giration ont été mesurées manuellement par comptage du nombre de tours effectués, par le bras d'une part, et par le fouet d'autre part, pendant une minute.

Ainsi, on obtient  $\dot{\gamma} \approx 268 \pm 9 s^{-1}$  à haute vitesse de battage (10/10). Pour plus de simplicité, un taux de  $270 s^{-1}$  sera conservé comme vitesse de cisaillement de référence.

### 2.2.1.3. Mesure de la viscosité apparente de la pâte à température ambiante

La viscosité est mesurée à l'aide d'un rhéomètre CarriMed CSL<sup>2</sup>100 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) en conditions d'écoulement (taux de cisaillement allant de 0.01 à 700 s<sup>-1</sup> en 4 min) et avec une géométrie cône-plan (diamètre de 4 cm, angle de 3.58°, troncature de 107 μm) fermée par un piège à solvant.

Les produits mesurés sont de type rhéofluidifiant (la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement appliqué augmente). Pour les taux de cisaillement les plus élevés (>10 s<sup>-1</sup>), une régression de type puissance (équation (7) et Figure 22) a été ajustée aux données expérimentales afin d'obtenir la viscosité à 270 s<sup>-1</sup>. Toutes les mesures ont été réalisées en triple.

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (7)$$

Où  $\eta$  est la viscosité apparente (Pa.s),  $K$  est l'indice de consistance fluide,  $\dot{\gamma}$  est le taux de cisaillement (s<sup>-1</sup>) et  $n$  l'indice du caractère de rhéofluidité avec  $0 < n < 1$  (le fluide est Newtonien pour  $n=1$ ).

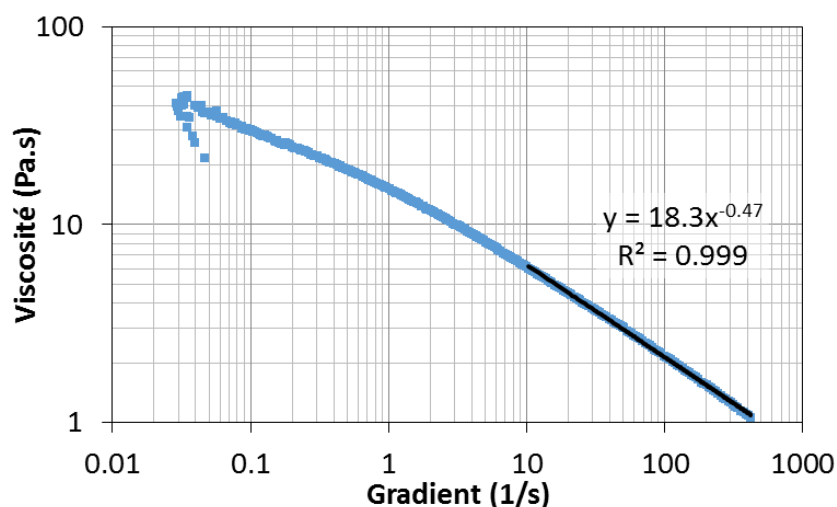


Figure 22 : Exemple de régression type puissance appliquée à une mesure de viscosité en mode écoulement sur une pâte de génoise modèle pour un taux de cisaillement >10 s<sup>-1</sup>

### 2.2.1.4. Mesure de la masse volumique de pâte à température ambiante

La masse volumique a été mesurée par pesée d'un volume connu de pâte dans un petit béccher, en versant la pâte lentement pour éviter la formation de bulles. Le volume du récipient a été déterminé par pesée ( $\pm 0,01$  g) avec de l'eau distillée et sa moyenne sur 10 mesures est de  $24,9 \pm 0,1$  mL. Chaque mesure a été répétée 3 fois.

### 2.2.1.5. Évolution des propriétés viscoélastiques de la pâte avec la température

Les produits étudiés ici concernent les solutions de dérivés de cellulose et les pâtes des produits modèles. Afin de suivre la gélification en fonction de la température croissante ces essais ont été réalisés en régime harmonique.

L'évolution des propriétés viscoélastiques ont été suivies au cours du chauffage sur la phase continue de la pâte du produit modèle sans air à l'aide d'un rhéomètre MCR 301 (Anton Paar, Graz, Austria) sous cisaillement simple. Une géométrie de type Couette a été utilisée (type CC27/S, Anton Paar), les diamètres du mobile et du récipient étant respectivement de 26,657 mm et de 28,920 mm. La température était contrôlée par un cylindre Peltier. Afin d'éviter une évaporation pendant la mesure, l'échantillon était recouvert d'huile de silicone. Un balayage en amplitude (déformation de 0,01 à 100%) a tout d'abord été réalisé afin de déterminer le domaine de linéarité de  $G'$  et  $G''$  et de sélectionner une déformation à appliquer dans ce domaine pour le balayage en température (Figure 23). Un balayage en fréquence (de 50 à 0,05  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) a ensuite été réalisé.

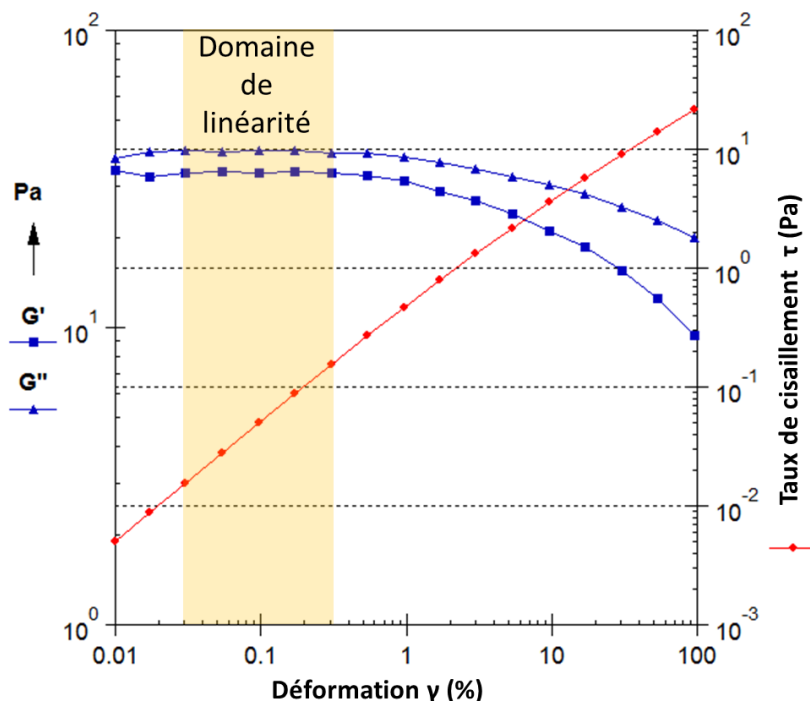
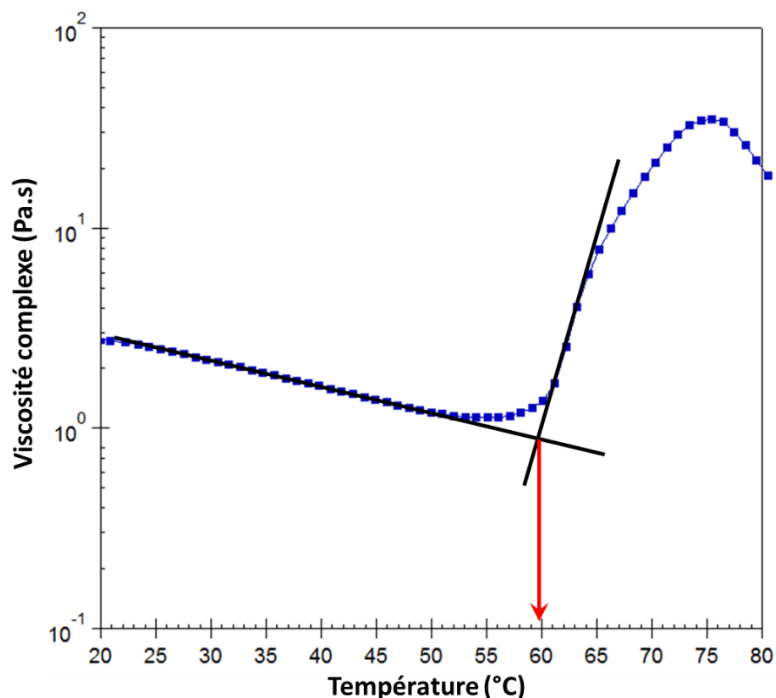


Figure 23 : Exemple de détermination du domaine de linéarité appliquée à une pâte de génoise modèle

Enfin, un balayage en température de 20 à 80 °C a été réalisé, avec une vitesse de 2 °C/min et à une fréquence d'oscillations de 1 Hz permettant de mesurer l'évolution des modules conservatif et dissipatif et de calculer la viscosité complexe en fonction de la température. Lorsqu'une gélification se produit, on observe une forte augmentation des modules. La température correspondante au point de gélification a été déterminée au croisement des deux tangentes entre la ligne de base et la ligne correspondante à la forte augmentation de la viscosité complexe comme l'illustre la Figure 24.



**Figure 24 : Exemple de détermination de la température de gélification appliquée à une solution de dérivés de cellulose par croisement des tangentes**

## 2.2.2. Aux interfaces air/eau

### 2.2.2.1. Préparation des échantillons

Les hydrocolloïdes ont été ici étudiés seuls dans l'eau. Trois types de solutions ont été étudiées : HPMC seule, MC seule et un mélange HPMC+MC. Pour les mesures de tensions de surface, plusieurs dilutions ont été réalisées (Tableau 16). Les mousses ont été étudiées à des concentrations correspondantes à celles utilisées dans le protocole de fabrication de la génoise modèle. Toutes les solutions ont également été préparées suivant ce même protocole (voir paragraphe 2.1.1.2).

Tableau 16 : Concentrations étudiées en MC et HPMC

Applications	Hydrocolloïdes	Concentration (g.L <sup>-1</sup> )
Tensiométrie	HPMC	5x10 <sup>-1</sup>
		2,5x10 <sup>-2</sup>
		5x10 <sup>-2</sup>
		5x10 <sup>-3</sup>
		2,75x10 <sup>-3</sup>
		2,5x10 <sup>-3</sup>
		5x10 <sup>-4</sup>
	MC	2,5x10 <sup>-2</sup>
		5x10 <sup>-2</sup>
		5x10 <sup>-3</sup>
		3,6x10 <sup>-3</sup>
		5x10 <sup>-4</sup>
	HPMC+MC	6,35x10 <sup>-3</sup> = 2,75x10 <sup>-3</sup> (HPMC) + 3,6x10 <sup>-3</sup> (MC)
12,7x10 <sup>-3</sup> = 5,5x10 <sup>-3</sup> (HPMC) + 7,2x10 <sup>-3</sup> (MC)		
Foisonnement	HPMC	9,6
	MC	16,8
	HPMC+MC	12,7 = 5,5 (HPMC) + 7,2 (MC)

### 2.2.2.2. Mesure des tensions de surface

La tension de surface ( $\sigma$ , mN.m<sup>-1</sup>) et la pression de surface ( $\Pi(t) = \sigma_0 - \sigma(t)$ , avec  $\sigma_0$  = tension de surface initiale, mN.m<sup>-1</sup>) ont été évaluées à l'aide d'un tensiomètre Tracker (Teclis, Tassin, France) basé sur une analyse axisymétrique de forme de goutte à l'interface air/eau. Les mesures ont été effectuées en utilisant un volume de bulle de 8  $\mu$ L en mode ascendant (air soufflé depuis une seringue en Téflon dans la solution d'hydrocolloïde contenue dans une cuvette en verre). La température a été réglée à 25 $\pm$ 1 °C. Chaque mesure a été effectuée 3 à 5 fois pour chaque dilution, pendant 3 h. Selon les références internes au tensiomètre, le nombre de Bond était toujours supérieur à 0,2 ce qui signifie que les bulles affichaient le profil Laplacien requis pour l'analyse des tensions de surface.

### 2.2.2.3. Viscoélasticité interfaciale

Des mesures dynamiques ont également été réalisées à l'aide du tensiomètre Tracker (Teclis, Tassin, France), avec une surface de référence de bulle de 19 mm<sup>2</sup> (correspondant au volume 8  $\mu$ L détaillé au paragraphe précédent), en mode ascendant. Les oscillations ont été effectuées pendant la cinétique globale en utilisant une période de 20 s et une amplitude de déformation de 10%. Au début des mesures, après 10 s, trois cycles actifs ont été acquis (sur

1 min), suivis de six cycles blancs (2 min), pendant toute la mesure de la tension de surface (de 4 à 10 h). Le module de dilatation complexe ( $E^*$ ,  $\text{mN.m}^{-1}$ ), le module conservatif ( $E'$ ,  $\text{mN.m}^{-1}$ ), le module dissipatif ( $E''$ ,  $\text{mN.m}^{-1}$ ) et l'angle de phase ou l'angle de perte ( $\delta$ , °) ont été obtenus en prenant les valeurs moyennes des trois cycles actifs, à chaque temps. La température a été réglée à  $25 \pm 1$  °C. Chaque mesure a été effectuée 3 fois.

#### **2.2.2.4. Protocole de foisonnement**

Une solution d'HPMC ( $9,6 \text{ g.L}^{-1}$ ), une solution de MC ( $16,8 \text{ g.L}^{-1}$ ) et un mélange HPMC + MC ( $5,5 + 7,2 \text{ g.L}^{-1}$  respectivement) ont été foisonnées avec le batteur KitchenAid. Ces concentrations donnent une viscosité proche mesurée à  $25$  °C et  $270 \text{ s}^{-1}$  correspondant à la vitesse de cisaillement maximale lors du foisonnement (voir paragraphe 2.2.1.2). L'utilisation de solutions ayant une viscosité similaire dans les conditions de foisonnement a permis de les comparer en se focalisant sur les propriétés interfaciales. Le foisonnement a été fait à température ambiante, avec un volume de solution de  $320 \text{ mL}$ , à vitesse maximale du batteur (10/10) et pendant  $18 \text{ min}$ . Toutes les  $2 \text{ min}$ , deux échantillons ont été prélevés, le premier pour l'évaluation du taux de foisonnement et le second pour l'observation des bulles en microscopie optique. Trois répétitions ont été effectuées pour chaque solution. Ce protocole de foisonnement non continu a été validé par rapport à un continu, où la solution a été changée après chaque prélèvement. Aucune différence significative n'a été identifiée entre les deux protocoles (données non présentées).

À noter qu'un taux de cisaillement de  $270 \text{ s}^{-1}$  correspond à un ordre de grandeur de  $4 \text{ ms}$  pour un temps caractéristique du procédé de foisonnement. Cette valeur a été prise comme référence pour un temps réaliste de formation des bulles afin d'analyser les résultats obtenus à l'échelle de la bulle et de la mousse.

#### **2.2.2.5. Détermination du taux de foisonnement**

Le taux de foisonnement a été mesuré en remplissant précautionneusement la mousse dans une seringue à bout large sectionné, pour s'assurer que le volume de mousse prélevé était le même pour chaque échantillon ( $20 \text{ mL}$ ) et en évitant autant que possible la rupture de la mousse. La mousse a ainsi été pesée, tout comme la solution sans air. Le taux de foisonnement (%) a été calculé en utilisant l'équation (8), avec  $m_{\text{solution non foisonnée}}$  = masse de la solution avant foisonnement et  $m_{\text{solution foisonnée}}$  = masse de la mousse.



$$\text{Taux foisonnement} = \frac{m_{\text{solution non foisonnée}} - m_{\text{solution foisonnée}}}{m_{\text{solution non foisonnée}}} \times 100 \quad (8)$$

### 2.2.2.6. Microscopie optique et analyse d'image des mousses d'hydrocolloïdes

Les mousses ont été échantillonnées dans des boîtes de Petri fermées. Cinq clichés par échantillon ont été réalisés à un grossissement x2 à l'aide d'un microscope optique (MZ6, Leica, Allemagne) afin de visualiser un minimum de 500 bulles par échantillon et d'assurer une représentativité statistique de l'échantillon (Mary et al., 2013). Une méthode automatisée d'analyse d'image a été développée avec ImageJ (version 1.42q) et Matlab (version 7.9.0.529, MathWorks, USA) afin de quantifier les distributions de taille des bulles et le diamètre de Sauter ( $D[3,2]$ ) des mousses, comme détaillé par Séguineau De Préval et al. (2014).

## 2.3. Mesure de la réactivité

### 2.3.1. Analyse statique des composés volatils par HS-SPME GC/MS

La réactivité générée par la cuisson au sein de la génoise a été évaluée par mesure des composés volatils aux différentes étapes de production (ingrédients seuls, mousse sans farine/amidon, mousse avec farine/amidon, produit cuit). Les génoises ont été produites suivant les protocoles définis au paragraphe 2.1 en ne mettant que 20 g de pâte dans chaque moule pour augmenter le rapport croûte/mie formées et exacerber la quantité de composés volatils formés par réaction au cours de la cuisson. Les conditions de mesure ont été optimisées par des travaux préalables au laboratoire pour les pyrazines tout en laissant la possibilité de voir les autres composés volatils.

#### 2.3.1.1. Extraction par HS-SPME

Un échantillon du produit à analyser de 4 g a été introduit dans flacon de type vial (2 g pour les ingrédients HPMC et MC et 1,25 g pour les mousses sans farine/amidon en raison d'une densité plus faible de ces produits) puis fermé par un bouchon muni d'un septum. Les analyses sont ensuite réalisées automatiquement. Le flacon est mis à incuber pendant 18 min à 66 °C, permettant l'équilibre entre l'échantillon et l'espace de tête (espace dans le vial entre l'échantillon et le bouchon). Les composés contenus dans l'espace de tête sont extraits par micro extraction en phase solide (SPME) à l'aide de fibres. Les fibres SPME sélectionnées

(Stable Flex, SUPELCO) mesurent 2 cm (capacité d'adsorption maximale) et sont recouvertes de 50/30 $\mu$ m de DVB/Carboxen/PDMS (Divinylbenzene/ Carboxen/ Polidimethylsiloxane). La fibre est introduite dans l'espace de tête au travers du septum et l'extraction est réalisée pendant 42 min à 66 °C par adsorption des composés sur la fibre (équilibre entre la fibre et l'espace de tête). Toutes les mesures sont réalisées 3 fois sur des échantillons distincts.

### **2.3.1.2. Séparation, identification et analyse par GC/MS**

La fibre SPME est ensuite introduite dans l'injecteur d'un chromatographe gazeux (GC) (Agilent Technologies, Palo Alto, Ca, USA) et la désorption des composés est réalisée pendant 2 min à 250 °C en mode splitless. La séparation des composés se fait dans la colonne du GC de type DB-5MS (30 m de long, 0,32 mm de diamètre, 0,5  $\mu$ m d'épaisseur de phase) à l'aide d'une programmation du four dont la température initiale est maintenue à 40 °C pendant 5 min, puis augmente jusqu'à 240 °C à une vitesse de 4 °C/min. L'identification des composés est réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse MSD 5973 (Agilent Technologies) couplé au GC. L'analyse des chromatogrammes est faite à l'aide du logiciel MSD ChemStation (version D.02.00.275) en mode automatique (paramètres threshold fixé à 16 pour la mesure des aires de pic). Quelques pics non détectés par la méthode automatique ont été ajoutés manuellement. L'identification des molécules est réalisée par comparaison avec la base de données interne Wiley 7Nist05.

### **2.3.1.3. Mesure de la répétabilité de la fibre SPME**

Une même fibre SPME a été utilisée pour l'ensemble des analyses. La réponse de la fibre a été mesurée à l'aide d'une solution composée de 3 molécules pures dans l'eau (t-2-hexenal à 400 mg/kg, 1-heptanol à 78 mg/kg, 3-octanone à 250 mg/kg). Les mesures ont été réalisées en triple au début et à la fin des analyses (Tableau 17). Un test statistique de Student (niveau de signification de 5%) a permis d'évaluer la significativité du vieillissement de la fibre par comparaison des moyennes, pour chaque molécule, entre le début et la fin des analyses. Un vieillissement significatif a été mesuré par une détection, en abondance relative moyenne, de -24% du 2-hexenal et de -14% du 3-octanone, entre le début et la fin des analyses. Pas de différence significative n'a été mesurée pour le 1-heptanol.

**Tableau 17 : Évaluation de la répétabilité de la fibre SPME**

	Nombre d'échantillons	Molécule	Moyenne (abondance relative)	Écart-type	Coefficient de variation (%)
Début des analyses	3	t-2-hexenal	191276499	4122800	2.2
		1-heptanol	241841825	15005880	6.2
		3-octanone	280846569	4798159	1.7
Fin des analyses	3	t-2-hexenal	146045803	21504677	14.7
		1-heptanol	248995888	35084703	14.1
		3-octanone	240928982	6218511	2.6

### 2.3.2. Dosage du 5-hydroxyméthylfurfural dans la matrice par HPLC

La réactivité générée par la cuisson au sein de la génoise a été également évaluée par dosage du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) dans le produit cuit. La méthode est issue de Fehaili (2010).

#### 2.3.2.1. Mode opératoire

Après cuisson, les génoises ont été congelées à -20 °C dans des bocaux en verre hermétiquement fermés. Au moment de l'analyse, les produits congelés ont été réduits en poudre à l'aide d'un broyeur (Grindomix) dans un bol en acier en 3 étapes (3000 rpm, 10 s. puis 6000 rpm, 20 s. et enfin 3000 rpm, 10 s.). 1 g de broyat a été introduit dans un erlenmeyer de 25 mL dans lequel a été ajouté 10 mL d'une solution à 10% d'acide trichloroacétique (TCA) (pureté de 99%, Sigma Aldrich, St Louis, USA). L'extraction a été réalisée sous agitation magnétique pendant 30 min. Après décantage, le surnageant a été filtré sur filtre nylon 0.45 µm (VWR, USA), puis la solution a été diluée au 1/10 avec la solution de TCA à 10%. 20 µL de la dilution ont été injectés dans un chromatographe liquide haute performance (HPLC) (Waters, Alliance 2695). Le système est composé d'une colonne C18 Supelcosil (25 cm x 4,6 mm x 5 µm, Sigma Aldrich) couplée à un détecteur UV (Waters, PDA 996) selon une méthode précédemment validée sur des biscuits (Lamia Ait Ameer et al., 2006). L'analyse chromatographique a été réalisée en mode isocratique avec phase mobile acétate de sodium trihydraté (0,04 mol/L, Merck) et méthanol, à un ratio de 95:5 (en volume), ajusté à pH 3,6 avec de l'acide acétique glacial (pureté de 99,8%, Carlo Erba, Italie) et un débit de 0,6 mL/min. L'HMF est détecté à 283,4 nm.

**2.3.2.2. Caractérisation de la méthode de dosage**

La méthode a été caractérisée par une gamme d'étalonnage afin de déterminer la linéarité, les limites de quantification et de détection, ainsi que la répétabilité de la méthode. Cinq solutions ont été réalisées à des concentrations de 50 ; 10 ; 1 ; 0,1 et 0,01 mg/L et chacune a été analysée deux fois. Cette opération a été répétée une seconde fois. Une régression linéaire est appliquée (droite d'équation  $y=2,38.10^6x$ ) avec un coefficient de détermination  $R^2$  de 0.999. Cette droite d'étalonnage servira par la suite à calculer les concentrations dans les échantillons de génoise mesurés.

La limite de détection (LOD) est la plus petite quantité de l'analyte dans un échantillon pouvant être détectée, mais non quantifiée comme une valeur exacte, dans les conditions expérimentales de la procédure. La limite de quantification (LOQ) est la plus petite quantité de l'analyte dans un échantillon pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites avec une exactitude définie. Les LOQ et LOD ont été déterminées en considérant le rapport de la hauteur du signal de l'analyte sur celle du blanc au même temps de rétention. Il est généralement admis de fixer un rapport de 3 pour l'estimation de la LOD et de 10 pour celle de la LOQ. Ainsi, LOD et LOQ ont été estimées à  $6,62.10^{-2}$  mg/L et  $2,21.10^{-1}$  mg/L respectivement.

La répétabilité a été estimée à partir de plusieurs répétitions du dosage sur différentes génoises placées à des endroits spécifiques du four (Tableau 18). Au sein d'une même génoise, les tests statistiques (ANOVA et test de Bonferroni qui analyse les différences entre les modalités avec un intervalle de confiance à 95%) sont non significatifs. La répétabilité de la méthode de dosage est donc satisfaisante. Cependant, entre les différentes génoises, le même test statistique a été réalisé et les résultats sont tous significatifs, signe qu'il y a un effet du placement de la génoise dans le four Whirlpool sur la quantité d'HMF produit.

**Tableau 18 : Évaluation de la répétabilité du dosage de l'HMF**

Place de la génoise dans le four*	Nombre d'échantillons	Nombre de répétitions de chaque échantillon	Moyenne (abondance relative)	Écart-type	Coefficient de variation (%)	Significativité du test**
1	2	3	88321	1026	1.2	Non
2	3	3	66448	2579	3.9	Non
5	3	3	71047	1112	1.6	Non
6	2	3	61087	2413	3.9	Non

\* four Whirlpool, positionnement tel que sur la Figure 19

\*\* analyse des variances (ANOVA) et test de Bonferroni (analyse des différences entre les modalités avec un intervalle de confiance à 95%)

### 2.3.3. Analyse dynamique des composés volatils par TD-GC-MS

Le suivi cinétique des molécules produites lors de la cuisson des génoises G et G+L dans les vapeurs a été réalisé par une chaîne analytique constituée d'un thermo-désorbiteur automatique (ATD) et d'un chromatographe en phase gazeuse (GC) couplé à un spectromètre de masse (MS).

#### 2.3.3.1. Montage expérimental

Un montage adapté au four de cuisson Bongard a été spécifiquement conçu pour le suivi des composés volatils dans l'atmosphère de cuisson. Il est constitué d'une pompe à vide (Modèle VCP 130, VWR, USA) reliée à un débitmètre à flotteur (modèle 355 L VD T1, Serv' Instrumentation, Lyon, France) avec vanne en sortie (car le montage est en aspiration). Le débitmètre est ensuite relié au tube de TD, lui-même relié par une colonne en verre désactivé (diamètre externe ¼ de pouce, diamètre interne 4,5 mm et longueur 18 cm) passant, via une cheminée traversant la paroi supérieure du four, jusqu'au centre du four d'où l'air est aspiré (Figure 25). Le flux d'aspiration est maintenu constant à 50 mL/min. Avant chaque utilisation, le four est nettoyé par chauffage à 300 °C pendant 60 min et les colonnes sont rincées à l'eau distillée puis séchées. Une extraction d'air de la pièce est réalisée par hotte aspirante pendant toute la durée de l'expérience.

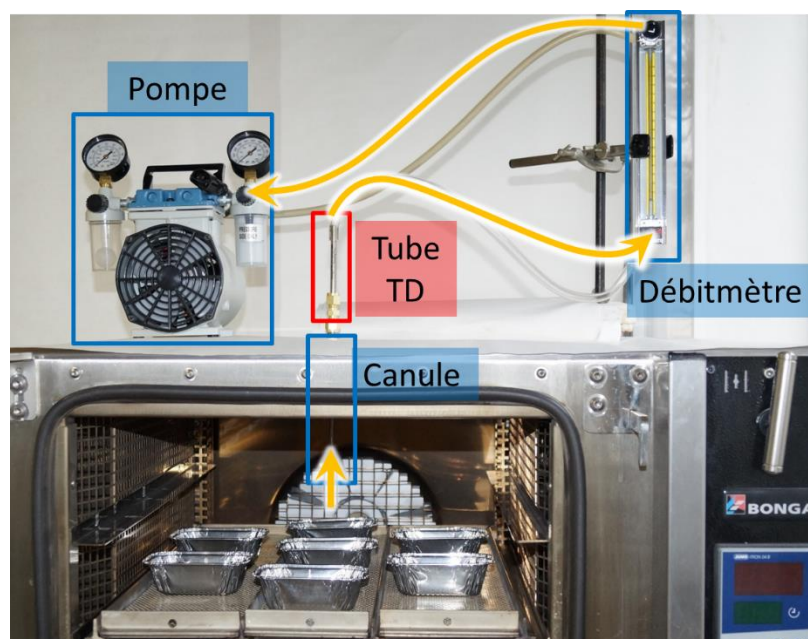


Figure 25 : four instrumenté pour le suivi cinétique des composés volatils par thermo-désorption. Les flèches oranges indiquent le sens d'aspiration de l'air.

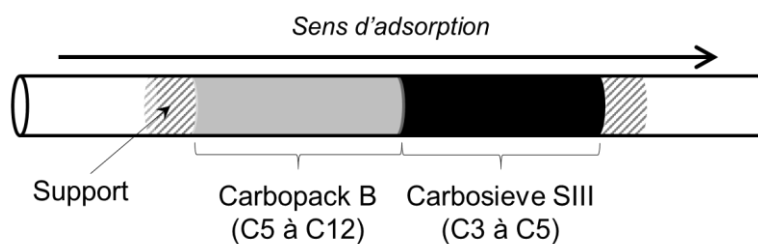
### 2.3.3.2. Préparation des colonnes en verre

Pour éviter tout captage et relargage de composés par les groupements silanols sur la surface du verre, les colonnes de verre ont subi un traitement de désactivation et de silanisation. La méthode est issue de Boutboul (2001). Les colonnes sont tout d'abord lavées dans un bain d'éthanol à 95 ° (Sophyc, France) puis d'acétone (Carlo Erba, Italie) pendant 5 min. Elles sont ensuite placées au-dessus d'une solution d'acide chlorhydrique bouillant à 36%, saturée en chlorure de sodium et sous agitation pendant 1 heure. Les colonnes sont ensuite rincées à l'éther éthylique (Carlo Erba, Italie) avant d'être placées dans un bain de diméthylchlorosilane (Fluka, Sigma-Aldrich, USA) à 10% (en volume), dans le toluène (Carlo Erba, Italie) pendant 15 min, puis dans un bain de méthanol (Fluka, Sigma-Aldrich, USA) pendant 1 min. Enfin, les colonnes sont séchées à l'étuve à 100 °C pendant 12 h.

### 2.3.3.3. Type de tubes de TD sélectionné

Les tubes de TD de type Air Toxics (Perkin Elmer, USA) ont été sélectionnés car ils permettent, a priori, de capter les composés les plus volatils allant environ de 3 à 12 carbones. Ces tubes sont composés de deux lits d'adsorbants (Carbosieve SIII et Carbopack B) (Figure 26). Brown (2001) a détaillé les caractéristiques de ces adsorbants. Le Carbosieve SIII est un tamis

moléculaire carboné présentant une surface spécifique d'environ  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . C'est un adsorbant permettant de piéger les molécules constituées de 3 à 5 carbones environ. Le Carbopack B est un noir de carbone graphitisé non poreux et présente des surfaces spécifiques de l'ordre de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Il permet de piéger les molécules constituées de 5 à 12 carbones environ.



**Figure 26 : Schéma de composition d'un tube de type Air Toxics**

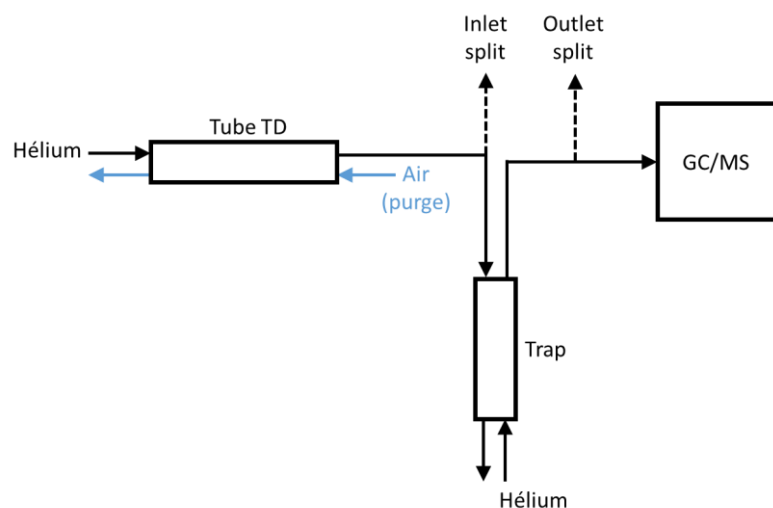
#### **2.3.3.4. Extraction**

L'extraction des composés volatils a été réalisée à 6 temps de cuisson (0, 6, 24, 33, 58 et 88 min) et chaque extraction a duré 4 min. Après chaque utilisation, les tubes étaient immédiatement fermés par des bouchons en téflon et analysés le jour même.

#### **2.3.3.5. Thermo-désorption**

Les molécules adsorbées sur les tubes de TD sont extraites par un désorbeur thermique automatique (ATD) (TurboMatrix 650, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA), utilisant l'hélium comme gaz vecteur.

Les tubes sont tout d'abord purgés afin d'éliminer toute traces d'eau pendant 10 min par un flux d'air à un débit de  $50 \text{ mL/min}$ . La désorption est ensuite réalisée en deux temps. Une désorption primaire qui permet le transfert des composés du tube de TD vers le trap (piège interne à l'ATD), puis une désorption secondaire (dite « flash désorption ») permettant le transfert quasi instantané de l'ensemble des composés du trap vers la colonne du GC comme le montre la Figure 27. Selon la quantité de composés adsorbés, il est possible de réaliser une fuite en entrée (*inlet split*) afin de ne pas saturer le trap ainsi qu'en sortie (*outlet split*) afin de ne pas saturer l'analyse GC/MS.



**Figure 27 : Schéma du principe de fonctionnement de l'ATD-650 Perkin Elmer, adapté d'après Maret (2013)**

La première désorption est faite à une température de 330 °C pendant 10 min à 30 mL/min vers un piège froid à -20 °C composé de Tenax. La seconde désorption est faite par une augmentation de la température du trap de -20 °C à 280 °C à 40 °C/s avec un outlet split de 20 mL/min. Cette étape de chauffage dite « flash » permet l'injection des composés vers la colonne chromatographique à un débit de 4 mL/min (correspondant à une analyse de 16,7% du tube) via une ligne de transfert composée de silice désactivée (1 m de long, diamètre de 0,32 mm) et chauffée à 270 °C. Un chauffage du trap (*trap hold*) de 30 min à 280 °C est systématiquement appliqué après chaque injection afin de nettoyer le support et de s'assurer de la désorption totale de tous les composés. En parallèle, les tubes de TD tubes sont systématiquement nettoyés après chaque analyse par chauffage à 330 °C sous un flux de gaz à 70 mL/min et pendant au moins 30 min.

### **2.3.3.6. Séparation, identification et analyse par GC/MS**

La séparation des composés est faite par GC (Trace 1300, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) dans une colonne de type DB-Wax (60 m de long, diamètre de 0,25 mm, 0,5 µm d'épaisseur de phase) à un débit de 4 mL/min. La température du four démarre par un plateau à 80 °C pendant 5 min, suivi d'une première rampe de température de 4 °C/min jusqu'à 170 °C, puis d'une seconde rampe de 10 °C/min jusqu'à 240 °C, suivi enfin par un plateau à 240 °C pendant 20 min. L'identification des molécules est faite par MS (ISQ QD, Thermo



Scientific, Waltham, MA, USA) en mode full scan (l'ensemble des ratios masse/charge -  $m/z$  - du flux d'ion produit est analysé). La plage des masses balayées en courant ionique total (TIC) commence à  $m/z=25$  uma et se termine à  $m/z=250$  uma avec un scan time de 0,4 s.

Le traitement des chromatogrammes a été réalisé à l'aide du logiciel Xcalibur (version 2.2, Thermo Fisher Scientific Inc.) par une méthode automatique. Cette méthode nécessite d'analyser un premier chromatogramme manuellement pour identifier les molécules correspondant à chaque pic (à l'aide de la base de donnée WileyRegistry8e). Pour chaque molécule sont relevés le nom de la molécule, le temps de rétention à l'apex du pic et les ions spécifiques. Le traitement automatique permet d'extraire les ions spécifiques au temps de rétention supposé de chaque pic et d'analyser l'aire sous le pic par la méthode ICIS proposée par le logiciel. Des blancs (tubes Air Toxics vides) sont analysés régulièrement pour s'assurer de la propreté du système d'analyse.

#### **2.3.3.7. Sélection des tubes de TD**

La reproductibilité des capacités d'extraction d'un lot de 20 tubes Air Toxics a été analysée à l'aide d'une solution composée de 9 marqueurs des réactions (furane, hexanal, 2-pentyfurane, 2,5DMP, 2,3,5TMP, acide acétique, furfural, benzaldéhyde et HMF) à 0,1 g/L dans le méthanol (non adsorbé dans les tubes Air Toxics). 1  $\mu$ L de cette solution a été vaporisée dans l'injecteur d'un GC (à 250 °C) et entraînée par un flux d'hélium à 50 mL/min dans une colonne désactivée de 1 m pendant 3 min. La solution a été collectée sur chaque tube et ceux-ci ont été analysés en GC-MS afin de comparer leur réponse. À partir de ces analyses, une sélection de 12 tubes ayant une réponse similaire a été effectuée. Les coefficients de variation pour chaque composé est inférieur à 10% excepté pour l'hexanal (24%) et l'HMF (39%) en raison de leur faible réponse en GC-MS. Ces 12 tubes ont été ensuite utilisés pour l'ensemble des analyses.

#### **2.3.4. Analyse du furane et du furfural dans la matrice par HS-Trap-GC-MS**

Le suivi cinétique du furane et du furfural produits lors de la cuisson des génoises G et G+L dans la matrice a été réalisé par une chaîne analytique constituée d'un échantillonneur automatique en espace de tête (HS-Trap) et d'un chromatographe en phase gazeuse (GC) couplé à un spectromètre de masse (MS). L'échantillonnage des produits a été détaillé au paragraphe 2.1.2.2.

**2.3.4.1. Préparation du matériel**

La méthode d'analyse par HS-Trap du furane et du furfural peut être affectée par des pollutions externes. Par conséquent, il est important d'utiliser une verrerie particulièrement propre. Ainsi, la verrerie est conservée dans un four à 50 °C pendant 24 h avant d'être utilisée. De plus, les vials utilisés pour les analyses sont chauffés à 350 °C pendant 1 h puis stockés dans des sacs en plastique hermétiquement fermés.

**2.3.4.2. Préparation de la solution standard**

Des solutions de furane-d4 et de furfural-d4 à 2,5 mg.mL<sup>-1</sup> sont préparées dans du méthanol et stockées dans des flacons en verre opaques à -20 °C pendant 30 jours maximum. Un mélange de furane-d4 et de furfural-d4 à 0,25 µg.mL<sup>-1</sup> et 25 µg.mL<sup>-1</sup> respectivement, est préparé quotidiennement dans de l'eau ultrapure (>5 MΩ.cm à 25 °C, Millipore), à une température <20 °C pour éviter au maximum des pertes de furane et de furfural par évaporation. Ce mélange constitue la solution standard. Toutes les solutions sont préparées dans des locaux bien ventilés pour éviter toute contamination via l'atmosphère.

**2.3.4.3. Préparation des vials**

Le protocole de préparation des flacons est adapté de Cepeda-Vázquez et al. (2016). Les produits prélevés pendant la cuisson sont congelés à -20 °C afin de stopper les réactions et de les conserver le temps nécessaire à leur analyse. Ils sont ensuite pesés et mélangés dans de l'eau glacée à l'aide d'un broyeur Grindomix GM 200 (Retsch, Haan, Allemagne) à 4000 tr.min<sup>-1</sup> pendant 10 s. Le rapport eau/échantillon (en base sèche) est fixé à 16. Dix grammes du mélange obtenu sont ensuite introduits dans un vial de 20 mL, auxquels sont ajoutés 40 µL de la solution standard. Le vial est scellé avec un bouchon muni d'un septum puis mélangé à l'aide d'un vortex pendant 10 s avant d'être analysé.

**2.3.4.4. Séparation, identification et analyse par HS-Trap-GC-MS**

Le furane et le furfural sont analysés à l'aide d'un échantillonneur automatique en espace de tête Turbomatrix (Perkin Elmer, Massachusetts, Etats-Unis) qui permet l'extraction des composés. L'échantillonneur est ensuite relié à un GC (TRACE Ultra, Thermo Scientific, Massachusetts, USA) couplé à un spectromètre de masse (ISQ, Thermo Scientific,

Massachusetts, USA), suivant un protocole optimisé pour l'extraction de ces composés furaniques (Cepeda-Vázquez et al., 2016).

Les échantillons sont soumis à une température de 65 °C pendant 15 min. 4 cycles de pressurisation sont réalisés successivement pendant lesquels les flacons sont mis sous pression à 275 kPa pendant 30 s, suivi d'un temps de dépressurisation de 2 min. Les températures de l'aiguille d'injection et de la ligne de transfert sont maintenues respectivement à 75 °C et 100 °C. Pendant les cycles de pressurisation, les composés volatils sont concentrés sur un piège de type Air monitoring. Une purge à sec du piège est ensuite effectuée pendant 0,9 min pour éliminer les traces d'humidité. Le piège est ensuite chauffé de 28 à 250 °C à 40 °C.s<sup>-1</sup> et les composés sont envoyés dans la colonne du GC pendant 0,2 min en utilisant un mode fractionné (ratio : 8) avec une température d'injecteur réglée à 250 °C. Le piège est finalement maintenu à 250 °C pendant 15 min pour éliminer toutes traces de composés.

Les analytes sont séparés dans une colonne VF-WAXms (60 m de long, 0,25 mm de diamètre interne, 0,5 µm d'épaisseur de phase, Agilent Technologies, Californie, USA). L'hélium est utilisé comme gaz vecteur à un débit constant de 1,2 ml.min<sup>-1</sup>. La température du four est maintenue à 40 °C pendant 4 min, puis l'augmentation se fait à raison de 10 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 150 °C, puis de 20 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 240 °C, puis maintenue à 240 °C pendant 8 min.

La détection par spectrométrie de masse est fait avec une source d'ionisation (impact électronique à 70 eV) dont la température est fixée à 200 °C. La ligne de transfert est maintenue à 250 °C. La plage des masses balayées en courant ionique total (TIC) commence à m/z=30 uma et se termine à m/z=310 uma avec un scan time de 0,2 s. Le mode de détection d'ions sélectionnés (SIM) est utilisé pour le furane (m/z= 39 et 68), le furane-d4 (m/z= 42 et 72), le furfural (m/z= 39, 95 et 96) et le furfural-d4 (m/z= 42, 98 et 100). Les ions précédemment soulignés sont utilisés pour la quantification.

---

# Chapitre 3 - FORMULATION D'UNE GENOISE MODELE NON-REACTIVE

---



## Préambule

L'objectif de ce chapitre est de présenter le développement d'un produit modèle, mimétique en termes de procédé et de structure macroscopique d'une génoise réelle, mais suffisamment simple en composition pour étudier les réactions de caramélisation et de Maillard, en présence de réactants spécifiques ajoutés.

Le produit modèle doit être initialement non-réactif. Tous les ingrédients potentiellement source de réactivité doivent être supprimés. Dans un premier temps, les fonctions physico-chimiques des ingrédients écartés ont été étudiées à chaque étape du procédé de fabrication. Ces ingrédients ont été remplacés par d'autres composés apportant les mêmes fonctionnalités en termes de développement de structure avant et après cuisson (alvéolage fin et homogène) tout en restant inertes d'un point de vue des réactions de Maillard et de caramélisation.

Pour atteindre ces objectifs, certains paramètres cibles ont été définis, correspondant à des mesures effectuées sur la pâte (en rhéologie) et sur le produit cuit (alvéolage, par analyse d'image). La composition du produit modèle a été choisie comme étant celle permettant d'obtenir le meilleur compromis pour l'homogénéité de l'alvéolage. Enfin, des mesures de colorimétrie sur la croûte ont permis de donner une première réponse quant à la non-réactivité du produit modèle développé.



## **RATIONAL DESIGN TO DEVELOP A NON-REACTIVE MODEL FOOD IMITATIVE OF A BAKED CEREAL PRODUCT BY REPLACING THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF INGREDIENTS**

2017, *Food hydrocolloids*, 63, 552–560

Bousquières, J., Bonazzi, C. and Michon, C.

UMR GENIAL, AgroParisTech, INRA, Université Paris-Saclay, 91300, Massy, France

---

### **Abstract**

A model product, non-reactive in terms of Maillard and caramelization reactions, and with a structure and manufacturing process imitative of a sponge cake, was developed. A rational formulation design was used to identify the functional properties of the ingredients at each step of the process. Reactive ingredients (i.e. eggs, sucrose and flour proteins) were replaced by cellulose derivatives (hydroxypropyl methylcellulose and methylcellulose) to provide the main functionalities of the ingredients removed (foaming, thickening and gelling). Different properties of a real sponge cake were selected as targets to be reproduced in the model product: apparent viscosity, batter density before baking and homogeneity of the crumb cellular structure after baking. The concentrations of cellulose derivatives were determined to reach 1.4 Pa.s at  $270\text{ s}^{-1}$ , the mixing time was selected in order to incorporate 56% (w/w) of air in the batter, and the types of cellulose derivatives were chosen to obtain homogeneous cellular structures. The use of HPMC alone led to cellular structures containing chimneys. The addition of a certain proportion of MC was necessary to obtain model cakes with homogeneous and fine crumb cellular structures. The sponge cake density was correlated with the HPMC and MC concentrations and ratios, both being linked to the ability of the batter to trap bubbles and prevent coalescence during baking. A colorimetric analysis of the crust confirmed the non-reactivity of the product during baking. The resulting product could be used as a realistic sponge-cake type matrix to study the reactions occurring throughout the processes.

---

**Keywords:** cellulose derivative, cellular structure, sponge cake, viscosity, Maillard reaction



### 3.1. Introduction

Semi-moist baked cereal products such as sponge cake contain eggs, fat, sugar and wheat flour. These ingredients play important roles in the elaboration of both cellular structure and texture, and in the development of sensory and nutritional properties. During processing, chemical reactions such as lipid oxidation, the Maillard reaction and caramelization also occur and contribute to the development of colour and flavour, and therefore to global product quality and consumer preferences. They are also responsible for certain negative effects, such as a loss of the nutritive value of proteins and the development of potentially toxic newly formed compounds (Martins et al., 2001). Because of the complexity of their formulation and the impact of process parameters, the properties of sponge cakes are difficult to master. Industrial conditions for the production of baked cereal products are mainly based on the experience of technologists (Lostie et al., 2002b) and do not include an optimization of the balance between the desired and undesired effects of the Maillard reaction. It would therefore be of great interest to obtain scientific knowledge of the reactions that occur during soft cake production in order to optimize recipes and processes.

However, study of the reactions that occur during the baking of cereal products remains challenging. Many of these reactions are only partially understood (Chang, 2006). All formulations containing amino acids, peptides or proteins (with an amine function) and a reducing sugar (with carbonyl groups) will lead to Maillard and caramelization reactions. In a classic sponge cake recipe, only starch and water can be considered as non-reactive ingredients. Furthermore, most of the reaction pathways that have been described in the literature were highlighted in simplified liquid systems (Hodge, 1953; Kroh, 1994; Martins & Van Boekel, 2005b), and cannot be easily transposed to complex solid systems. Fehaili et al. (2008) proposed a global approach to extract an apparent identifiable reaction scheme in order to obtain a reliable representation of the systems when considering the information actually available. This is based on theoretical knowledge of the system and on the kinetics data relative to the reactivity of a real sponge cake acquired under perfectly controlled baking conditions. An original oven was specially developed for that study. It was thus possible to achieve homogeneous and controlled thermal treatments, to collect samples without disrupting the process, and to monitor dynamically the emission of volatile compounds in the oven during baking (Fehaili et al., 2010). However this approach requires further development

so that it can discriminate between reaction pathways due to the complexity of the product and the numerous possible interactions between ingredients. One method to understand the specific role of each constituent in the different reaction pathways would be to use a simplified solid system and master the incorporation of reactive ingredients. However, in order to elaborate a model cake with an aerated cellular structure that mimics the sponge cake and containing no reactive ingredients, information is necessary at each step of the process regarding the functional properties of the constituents which need to be removed.

The production of a sponge cake consists in the formation of a solid viscoelastic foam through several steps of processing: mixing, during which two steps of foaming can be distinguished and baking. Egg proteins and lipids, sucrose and wheat proteins play a major structuring role both during foaming and baking. During foaming, egg proteins have interface stabilizing properties (Arozarena, Bertholo, Empis, Bunger, & Sousa, 2001; Kamat et al., 1973), while egg lipids have emulsifying properties (Kamat et al., 1973; Kiosseoglou, 2003). Sucrose (Baeva et al., 2000; Yang & Foegeding, 2010) and wheat flour (Choi & Baik, 2013; Moiraghi et al., 2012) have mostly thickening properties. In practice, the mixing process is divided into two steps of foaming. First, eggs and sucrose are mixed at high speed in order to form a very aerated foam. Flour is then added at a lower mixing speed in order to disperse and hydrate the flour grains while minimizing foam disruption. When put into contact with water, proteins and pentosanes swell and starch granules absorb some water resulting in a marked increase in batter viscosity. The shear-thinning rheological behaviour of a batter is useful to form the foam (Chesterton et al., 2013; Turabi et al., 2008). At high speed mixing, this shear-thinning behaviour also facilitates the incorporation of air bubbles in the batter because of its low viscosity. At rest, the high viscosity of the aerated batter enables the retention of air bubbles. It is therefore essential to stabilize the foam to prevent further creaming, coalescence or gas diffusion between bubbles. The viscosity of the continuous phase, the adsorption of proteins at the air/batter interface, and the size and number of bubbles all influence the structure and volume of the final cake (Bennion & Bamford, 1997). Most of the structural properties of the final product are directly or indirectly determined by the mixing step (Haegens, 2006). The bubbles that remain at the end of mixing will determine the cell structure during and after baking. Baking is responsible for physicochemical modifications induced by heat and mass transfers which lead to transformation of the aerated batter into a porous, cellular, structured and expanded gel (Kiosseoglou, 2003; Mizukoshi et al., 1980; Moiraghi et al., 2012). Expansion

during baking, and the final structure of the product, are determined by both process parameters and the rheological properties of the batter, which in turn depend on the behaviour and interactions between compounds (Chevallier et al., 2002; Pareyt et al., 2008). During baking, the thermo-gelling properties of the constituents are preponderant. A substantial expansion of bubbles occurs, with gradual opening of the internal structure which may result in a slight shrinking of the cake if the crust has not yet been formed when opening is generalized (Lostie et al., 2002b). Several functional properties of the ingredients contribute to cellular structuring at this stage. Egg proteins (Arozarena et al., 2001; Bennion & Bamford, 1997; Kamat et al., 1973; Kiosseoglou, 2003) and wheat flour proteins (Choi & Baik, 2014) have gelling properties. Gelation starts within the range 55-75°C (Anton et al., 2009; Kovacs, Fu, Woods, & Khan, 2004). Wheat starch granules gelatinize i.e. absorb a large amount of water and swell, at a temperature of around 63°C in the absence of sucrose (Abdel-Aal, 2009; Biliaderis, 2009). Sucrose in the proportion involved in a cake recipe, can increase the gelatinization temperature by about 10-15°C (Baeva et al., 2000; Hicsasmaz et al., 2003; Mizukoshi et al., 1979; Shelke et al., 1990).

Most of the ingredients involved in foam formation and stabilization during mixing, and in cell growth and crumb setting during baking, affect lipid oxidation, the Maillard reaction and caramelization. The aim of the present study was to develop a model product that imitated a real sponge cake structure but was non-reactive regarding these reactions. Removing all the reactive ingredients led to the challenge of developing a solid foam without eggs, sucrose and wheat proteins, using the same manufacturing process. An approach based on analysing the functional properties to be replaced at the different steps of cake making was applied in order to select non-reactive substitutes. As they were used in a concentrated system containing more than one ingredient, it was necessary to verify the effectiveness of their contributions, to adjust the concentrations on the basis of their functional properties in comparison to real sponge cake ones. The resulting properties of the model batter and cakes were characterized and discussed by comparison with the reference sponge cake and functional properties of the ingredients in simpler systems.

## 3.2. Materials and methods

### 3.2.1. Materials

#### 3.2.1.1. Reference sponge cake

The reference sponge cake (recipe adapted from Pozo-Bayón et al. (2006)) contained liquid whole eggs (Ovipac, Ovoteam, Locminé, France), sucrose (Tereos, Lille, France), and wheat flour (Grands Moulins de Paris). Ingredient proportions are given in Tableau 19. No fat was added.

The water, protein, starch and ash contents of the eggs, flour and sucrose are also shown in Tableau 19. Protein content was measured in the eggs according to the official AOAC method 925.31 with a conversion factor of 6.25, and in flour according to the ISO norm 20483:2013. The starch content in the flour was measured according to NF norm V18 121. The ash content in flour was measured according to AOAC norm 923.03, while the water content in flour was measured according to NF norm V03 707. The water content in sucrose was ignored. Because no standard method was available to measure the water content in whole eggs, NF norm V03-707 was adapted. Three 10 g-samples, each containing 2 g egg and 8 g dry sand, were precisely weighed ( $\pm 0.001$  g) and then dehydrated at 110°C in a ventilated oven (Memmert, Schwabach, Germany) for 90 min. until a constant weight was obtained, and the water content was deduced from the difference in mass before and after heating. In this reference sponge cake, the water/starch ratio ( $r_{w/s}$ ) was equal to 2.1.

**Tableau 19 : Proportions and composition of the ingredients in the reference sponge cake**

Ingredients	Proportions (%, w/w)	Contents (g/100 g ingredient)			
		Water	Protein	Starch	Ashes
Wheat flour	26.3	15.3	10.5	70	0.5
Liquid whole eggs	47.4	74.1	11.4	N/A	-
Sucrose	26.3	N/A	N/A	N/A	-

Eggs and sucrose were mixed together for 10 min. with a planetary mixer (Kitchen Aid model 5KSM150, Benton Harbor, MI, USA) equipped with a vertical whisk at speed 10. The flour was added gradually at speed 2 over 40 s, and the mixture was then blended for 1 min. 50 s after that at speed 2.

For one experiment, six rectangular baking pans (8\*4.3\*3.5 cm) were each filled with 60 g batter each and baked in a standard oven (Whirlpool, Benton, IL, USA) improved to obtain an homogeneous and precise regulation of temperature, at 170°C for 30 min. After cooking, the sponge cakes were removed from the pans, cooled at ambient temperature for 10 min. and then weighed. The difference in mass before and after baking was ascribed to water loss.

### **3.2.1.2. Model product**

The model sponge cake contained purified water, native maize starch (water content 12.4% w/w, measured according to NF norm V05 707, Cargill, Minneapolis, MN, USA), and two types of cellulose derivative (Dow Chemical, Midland, MI, USA): methylcellulose (MC) type SGA7C (27.5-31.5% methoxyl substitution) and hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) type K250M (19-24% methoxyl substitution and 7-12% hydroxypropyl substitution). For all the model products described in the present paper,  $r_{w/s}$  was kept constant at 2.1.

The optimum temperature for the hydration of MC being below 10°C, the cellulose derivative solutions were prepared on the day before each experiment. All the cellulose derivative powders were first mixed together and dispersed in hot purified water at 80°C in a glass bottle that was then cooled to 25°C under stirring. The dispersion was refrigerated at 4°C for 20 h to obtain better solvation, and then brought to room temperature for 4 h before use. When totally solvated, the cellulose derivative solutions turned from translucent to transparent (Nasatto et al., 2015b). The cellulose derivative solution was then mixed for 10 min. with the planetary mixer equipped with a vertical whisk at speed 10. Starch was gradually added at speed 2 over 40 s, and the mixture was then blended for 2 min. 20 s at speed 2. Baking was performed under the same conditions as the reference sponge cake (170°C, 30 min.).

## **3.2.2. Measurement methods**

### **3.2.2.1. Density**

The density of the batter was measured by weighing ( $\pm 0.01$  g) a previously calibrated small glass container fully filled with water ( $24.9 \pm 0.1$  mL). Density was measured before and after the addition of starch. All measurements were performed in triplicate. The density of the cake after baking was determined 10 min. after baking, from the weight ( $\pm 0.01$  g) and the volume

(Volscan Profiler, Texture Technologies, Stable Micro Systems, Hamilton, UK) of the six baked products.

### 3.2.2.2. Colour of the crust

The crust colour of the baked products was determined with a CR200 Chroma-Meter (Minolta, Ramsey, NJ, USA) on the day of their production. All measurements were performed in triplicate and expressed in the Lab colour space where L\* corresponds to lightness, a\* the colour scale from green (negative values) to red (positive values) and b\* the colour scale from blue (negative values) to yellow (positive values).

### 3.2.2.3. Viscosity

Apparent viscosity was determined on the continuous phase of the batter (without air). All the ingredients were mixed together using the planetary mixer at low speed (2/10). In order to remove residual air and prevent separation of the batter into two phases, it was gently centrifuged (1000 rpm equivalent to 110 g) in 50 mL tubes for 5 min. The upper part of the tube contents was removed and the remainder was analysed.

Viscosity was measured using a rheometer (CarriMed CSL<sup>2</sup>100, TA Instruments, New Castle, DE, USA) under flow conditions (shear rate from 0.01 to 700 s<sup>-1</sup> in 4 min) and with cone-plate geometry (4 cm diameter, 3.58° angle, 107 µm gap, sealed cover). Experimental data for the highest shear rate values (>1 s<sup>-1</sup>) were fitted to a power law equation to produce the shear-thinning index. All measurements were performed in triplicate.

In order to determine an apparent shear rate in line with what is imposed in the planetary mixer, the maximum shear rate was estimated at the tip of the whisk using Equation (9) described by Delaplace et al. (2012):

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \approx \frac{V_{max}}{e} \quad (9)$$

The maximum speed was calculated for the highest mixing speed (10/10) using the gyrational and rotational speeds of the arm and whisk, respectively, of the planetary mixer measured at the highest mixing speed (Equation (10)).

$$V_{max} = N_G d_G + N_R d_R \quad (10)$$

With

$\dot{\gamma}$  : shear rate ( $s^{-1}$ )

$e$  : gap between the extremity of the whisk and the bowl ( $e=0.5$  cm)

$N_G$  : gyrational speed of the arm ( $N_G=238 \pm 1$  rpm measured at the highest mixing speed 10/10)

$N_R$  : rotational speed of the whisk ( $N_R=528 \pm 22$  rpm measured at the highest mixing speed 10/10)

$d_G$  : rotation diameter of the arm ( $d_G=6$  cm)

$d_R$  : rotation diameter of the whisk ( $d_R=12.5$  cm)

Calculations gave  $\dot{\gamma} \approx 268 \pm 9 s^{-1}$  at highest mixing speed (10/10).

#### 3.2.2.4. Gelling temperature

Storage modulus ( $G'$ ) and  $\tan \delta$  were determined on the continuous phase of the batter (without air) versus increasing temperature. They were measured using a rheometer (MCR 301, Anton Paar, Graz, Austria) with a Couette geometry (diameter of the measuring bob and cup are 26.657 mm and 28.920 mm respectively, type CC27/S, Anton Paar) in oscillations. The temperature was controlled through the use of a Peltier cylinder. To prevent evaporation during the measurements, the sample was covered with silicon oil. A strain sweep was performed to determine the linear viscoelastic region. The dynamic oscillation measurements were performed for temperature sweeps from 20 to 90 °C at 2°C/min with 5% strain and 1 rad/s pulsation.

### 3.3. Results and Discussions

As stated in the introduction, the ingredients of a reference sponge cake have several functional properties which are useful at the different process steps. Three functional properties (foaming, thickening and gelling) were considered as the most important in the development of the structure.

#### 3.3.1. Selection of substitutes for reactive ingredients

The rational formulation and design of a non-reactive sponge cake first consisted in choosing ingredients to substitute eggs, sucrose and wheat proteins. These replacers had to be non-reactive in the Maillard and caramelization reactions and therefore not contain either amino

groups from amino acids or carbonyl groups from sugars. Moreover they had to be able to ensure viscosity at room temperature, stabilise air/water interfaces during foaming at room temperature and gel during baking, i.e. when the temperature rose. In the model product, wheat flour was thus replaced by corn starch. Corn kernels contain less protein, so it can be hypothesized that there would be fewer protein traces in corn starch than in wheat starch (Swinkels, 1985). Moreover, the gelatinization temperature is higher for corn starch, at 70°C rather than 63°C for wheat starch (Abdel-Aal, 2009), thus helping to offset the effect of an absence of sucrose.

Gelling polysaccharides are non-reactive in the Maillard and caramelization reactions and have been widely used in cereal products (Abdel-Aal, 2009; BeMiller, 2011) in order to ensure numerous specific functional properties. However, most food polysaccharides, such as agar, carrageenan or gellan, gel on cooling (Williams & Philips, 2009); only some cellulose derivatives gel on heating. Generally speaking, cellulose derivatives lower the starch gelatinization temperature, increase gel viscosity (Naruenartwongsakul et al., 2004) and are also used as thickeners at room temperature (Williams & Philips, 2009). Moreover, non-ionic cellulose derivatives can reduce the surface tension and thereby display emulsifying properties (Wüstenberg, 2015).

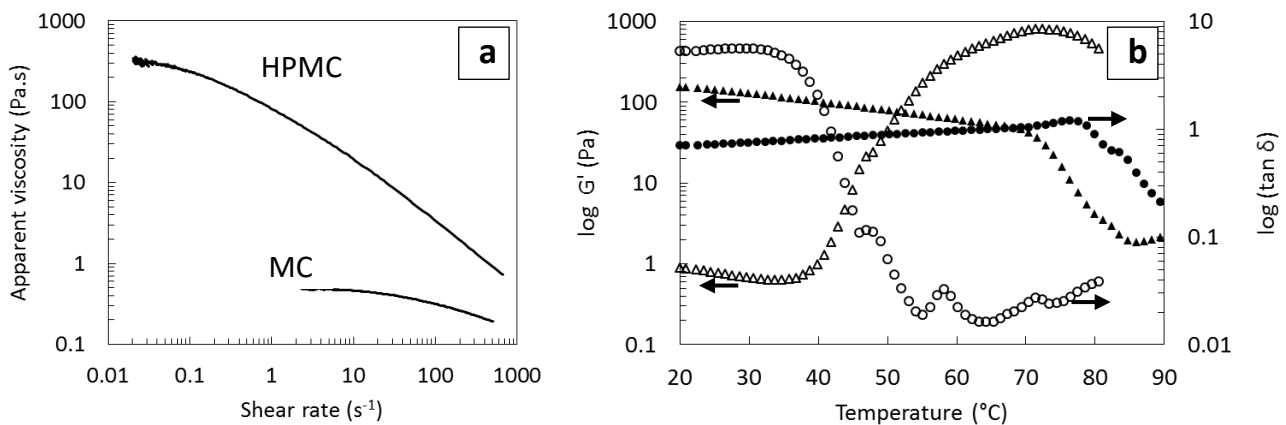
A broad range of cellulose derivatives are available, with properties that are markedly dependent on their type and degree of substitution, their molecular mass and their concentration (Bárceñas et al., 2009). In the present case, two cellulose derivatives were selected: hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) and methyl cellulose (MC). The HPMC sample was chosen to have quite a high molecular weight in order to obtain a high degree of thickening (250 Pa.s in 2% aqueous solution). It was thus able to form a very soft gel at a temperature within the range of the egg and wheat protein gelling temperature, i.e. 70-90°C (The Dow Chemical Company, 2002). Because of a heterogeneous repartition of the substitutions on the cellulose chain (Haque et al., 1994), it was expected to exert surface active properties. The MC was selected for its high gelling capacity at quite low temperatures (38-44°C). Its thickening capacity (0.7 Pa.s in 2% aqueous solution) was lower than that of the HPMC sample. It was also expected to exert surface active properties. The functional properties of these cellulose derivatives are dependent on their degree of solvation. In order to optimize their use, it was decided to prepare the cellulose derivative solutions prior to the model sponge cake preparation. Moreover, introducing the cellulose derivatives in the initial



solution made it possible to process the model cake using two mixing steps, in the same way as for the reference cake: a first step corresponding to a high foaming process and a second involving the addition of a powder, leading to partial destabilisation of the foam.

In order to confirm the viscosity and gelation properties of the cellulose derivatives from Dow Chemical Company (2012), aqueous solutions of HPMC and MC at 2% (w/w) were prepared and their viscosity was measured. Figure 28a shows the two flow curves thus obtained. The viscosities of the HPMC and MC solutions did not change much at low shear rates, which reveals the existence of a viscosity plateau at low shear rates. . The low shear rate viscosities were equal to about 300 Pa.s and 0.5 Pa.s for HPMC and MC, respectively. HPMC was a better candidate than MC to give the model batter a high viscosity level at room temperature and then keep the bubbles trapped in the foam after mixing. At a higher shear rate, the viscosity decreased. Both solutions displayed a shear-thinning behaviour with an index equal to 0.21 and 0.69 for HPMC and MC, respectively. As a shear-thinning behaviour favours the introduction of bubbles during foaming during high speed mixing, HPMC was once again a better candidate than MC to obtain a very-aerated foam at the end of foaming. The increase in the storage modulus  $G'$  on heating revealed the gelation point (Figure 28b). For the MC solution,  $G'$  increased sharply above 38°C, with an inflexion point at around 48°C. The corresponding  $\tan \delta$  curve shows a sharp decrease from a value of 8 corresponding to a liquid behaviour to a value below 0.1 corresponding to a gel behaviour. Moreover a shoulder (around 48°C) and several peaks (around 58°C and 71°C) are visible along this  $\tan \delta$  curve which means a modification of the relaxation time of the inter and intra chain interactions. When the temperature rose the methyl groups were expected to develop hydrophobic links (like globular proteins), and the two-step increase in  $G'$  and the shoulder/peaks of  $\tan \delta$  could have been due to an inhomogeneous repartition of the methyl groups along the cellulose chain (Haque et al., 1994).  $G'$  increased by a factor of about 1000, which is consistent with the “super gelling” behaviour specification. For HPMC, the storage modulus declined gradually and then dropped significantly between 70°C and 85°C. Meanwhile,  $\tan \delta$  increased softly up to 70°C, reached a small maximum with a value higher than 1 around 78°C and started to decrease in two steps between 80 and 90°C. These different maxima and decreases were probably due to a reorganisation of the macromolecules, with an evolution of the relaxation time of the interactions. For HPMC, the relatively hydrophilic hydroxypropyl substituents

would favor the initial formation of small micellar clusters in the early stages of hydrophobic association. At higher temperatures (above 80°C), the chains spatial organization would be modified which leads to interactions with longer relaxation time (Haque et al., 1994). A small  $G'$  increase was effectively observed between 85°C and 90°C, corresponding to the start of the formation of a soft gel. With this HPMC sample, the gelation temperature was seen to be in the upper part of the temperature range given by the commercial specifications. The difference in the gelation temperatures of HPMC and MC was due to the presence of hydroxypropyl side chains in HPMC, and an antagonist effect of the hydroxypropyl groups (more polar) on hydrophobic links (Haque et al., 1994). A higher temperature was therefore required to reach the gel point. This temperature was in the range of thermo-coagulation of wheat and egg proteins, confirming that HPMC was a better candidate than MC. In conclusion, two cellulose derivatives with two different gelation temperatures were selected. Their gelation through hydrophobic interactions that occurred on heating was analogous to the thermal gelation of globular proteins, except that the gelation of the cellulose derivatives was reversible. HPMC matched better the properties of the deleted sponge cake ingredients. It was therefore selected first to design the model sponge cake.



**Figure 28 : Viscosity and gelation properties of the aqueous solutions of HPMC K250M and MC SGA7C at 2% (w/w). a. Evolution of apparent viscosity versus shear rate. b. Changes in storage modulus  $G'$  ( $\blacktriangle\triangle$ ) and  $\tan \delta$  ( $\bullet\circ$ ) on heating at 2°C/min. ( $\bullet\blacktriangle$  for HPMC and  $\circ\triangle$  for MC).**

### 3.3.2. Formulation of a model sponge cake

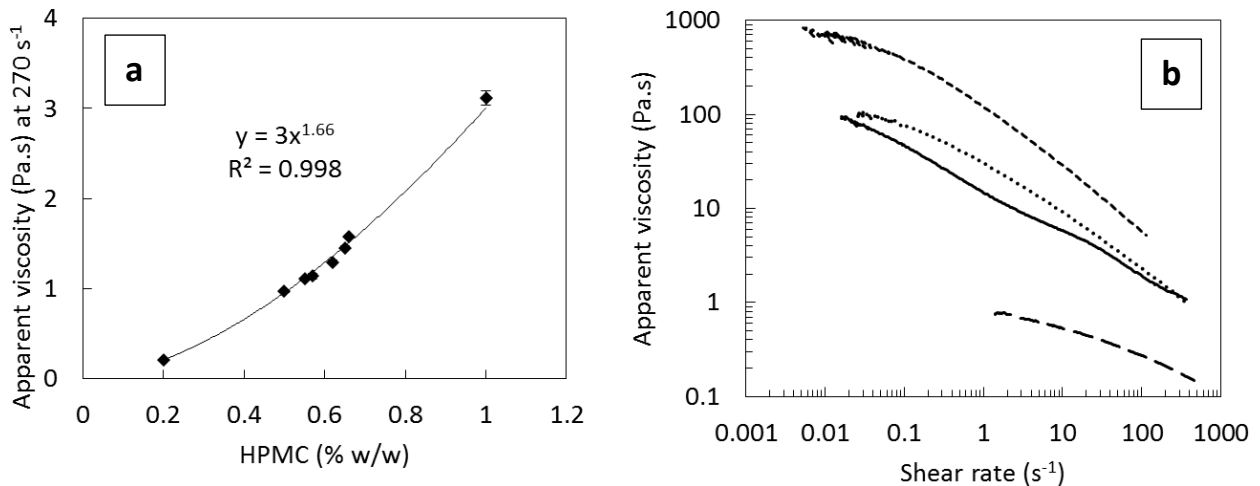
#### 3.3.2.1. Criteria chosen to adjust the model sponge cake recipe

In order to develop the model product, target values were measured on the reference sponge cake. The batter of the reference sponge cake was a shear-thinning fluid. To allow introducing many bubbles in the model sponge cake, the viscosity in foaming conditions should be of the same order of magnitude as the one of the reference cake. The equivalent shear rate for the higher mixing speed (10/10) was evaluated at  $270 \text{ s}^{-1}$  (see material and method section). The viscosity of the reference batter was measured as being equal to  $1.4 \pm 0.2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  at  $270 \text{ s}^{-1}$ .

It was then chosen to reproduce the volume fraction of air in the batter before baking as it is an indicator of the efficiency of the foaming process but also of the partial disruption of the foam after starch addition. It was measured equal to  $56 \pm 1\%$  in the reference foamed batter. Finally, the cellular structure of the crumb after baking had to be homogeneous, regular and fine.

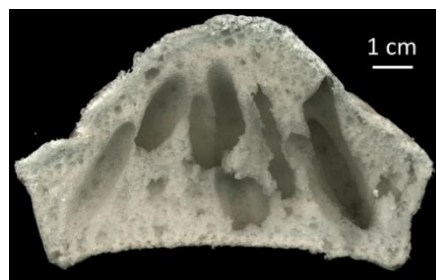
#### 3.3.2.2. Model sponge cake with HPMC only

Figure 29a presents the evolution of the apparent viscosity measured at  $270 \text{ s}^{-1}$  versus the HPMC concentration, and Figure 29b the evolution of apparent viscosity versus shear rate for three concentrations (0.2, 0.62 and 1% w/w). These curves illustrate the shift magnitude of the flow curve versus the HPMC concentration. The viscosity measured at  $270 \text{ s}^{-1}$  follows a power law equation versus concentration with an exponent of 1.66 (Figure 29a). This is a classical result, with a coefficient around 2 often described in the literature (Doublier, Cuvelier, & Launay, 1992; V. J. Morris & Belton, 1980). The HPMC concentration of 0.62% was adjusted from the power law regression to obtain the target apparent viscosity of  $1.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  measured at  $270 \text{ s}^{-1}$ . The apparent viscosity versus shear rate was compared with that of the reference batter (Figure 29b). The flow curve of the solution containing 0.62% was very close to the reference batter (Figure 29b). Its low-shear-rate viscosity was slightly higher but this was not a problem because increased low-shear-rate viscosity would lead to better bubble retention at rest in the model batter.



**Figure 29 : Apparent viscosity of HMC solutions. a. Apparent viscosity measured at  $270 \text{ s}^{-1}$  versus HPMC concentration; b. Evolution of apparent viscosity versus shear rate for the reference batter and for model batters containing different HPMC concentrations (% w/w).**

HPMC solution presented very good foaming capacity. The volume fraction of air included after 10 min mixing at high speed (10/10) was around 86%. Continuous mixing was an equilibrium between air inclusion from the whisk and air loss when bubble interfaces were disrupted because of collisions. When starch was added to the cellulose derivatives foam the volume decreased and some air was lost. This loss could be due to a physical breaking of bubble interfaces by starch granules leading to major bubble coalescence. The mixing time after adding starch was then adapted so as to obtain a model foam containing the correct fraction of air in comparison to the reference batter. Figure 30 presents the resulting structure after baking. It was heterogeneous, with the development of vertical chimneys from the bottom to the top of the product. It appeared that the foam structure was not held sufficiently by HPMC gelation (which occurs above  $85^\circ\text{C}$ ), or by the increase in viscosity due to starch gelatinization at around  $70^\circ\text{C}$ . In conclusion, using HPMC alone was not sufficient to develop a satisfactory model product.



**Figure 30 : Cross section of the model product containing 0.62% (w/w) HPMC**

### 3.3.2.3. Model sponge cake containing both HPMC and MC

The use of a cellulose derivative gelling at a lower temperature was then tested to prevent chimney formation. When mixing an MC solution formulated in order to have a viscosity of 1.4 Pa.s measured at 270s<sup>-1</sup>, it was impossible to obtain a foam. Thus MC could not be used alone. For this reason, HPMC and MC were used in combination in order to conjugate the foaming properties of HPMC and the gelling properties at moderate temperature (38°C) of MC.

A central composite experimental design and a response surface analysis were therefore used to determine the HPMC and MC concentrations that would enable acquisition of the target viscosity of 1.4 Pa.s measured at 270 s<sup>-1</sup>. The different compositions of the studied HPMC+MC solutions are reported on Figure 31. The ranges of the HPMC and MC concentrations were between 0.2 and 0.5% w/w and 0.2 and 0.8% w/w, respectively. A surface regression model was fitted with the viscosity results versus both HPMC and MC concentrations, and projected on Figure 31 in the form of iso-viscosity contour lines on which each viscosity level was written (in Pa.s). The relationship between the concentrations of the two cellulose derivatives to obtain the target viscosity value of 1.4 Pa.s when measured at 270s<sup>-1</sup> was linear (Equation (11) with R<sup>2</sup>=0.999). From this equation, six HPMC/MC proportions and concentrations were chosen to cover the range of the experimental design (black points on Figure 31). The corresponding products were referred to as "model 1" to "model 6" (Tableau 20).

$$[MC] = -1.74[HPMC] + 1.07 \quad (11)$$

**Tableau 20 : Proportions and composition of the ingredients in the model sponge cake**

Ingredients	Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5	Model 6
Water	62.71	62.68	62.66	62.64	62.61	62.58
Native corn starch	36.59	36.58	36.57	36.55	36.53	36.51
HPMC	0.50	0.45	0.40	0.35	0.28	0.21
MC	0.20	0.29	0.37	0.46	0.58	0.70

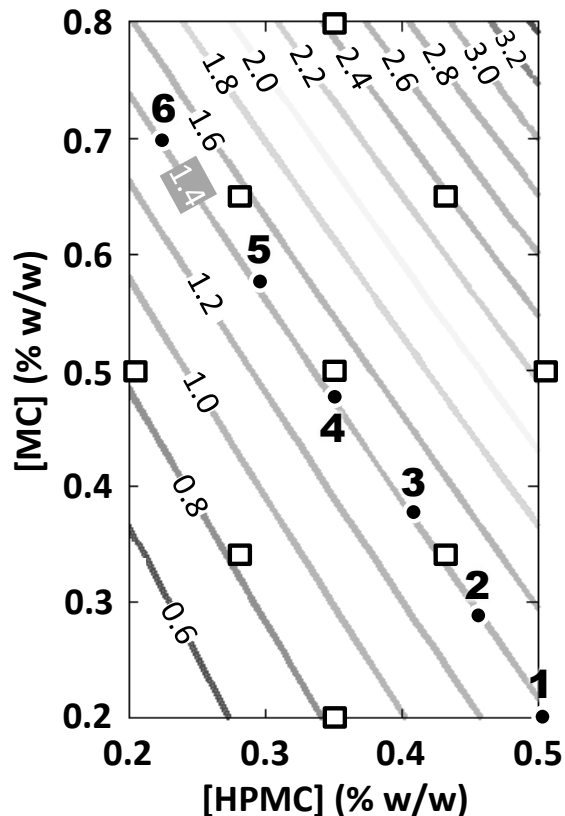


Figure 31 : Iso-apparent viscosity curves from a projection of the response surface analysis versus cellulose derivative concentrations. Different levels of grey lines correspond to the iso-viscosity levels which are written on each line in Pa.s. (□) experimental points corresponding to the central composite experimental design, (●, numbered from 1 to 6) selected concentrations of cellulose derivatives on the target iso-apparent viscosity curve at 1.4 Pa.s measured at  $270 \text{ s}^{-1}$ .

For all six products, a constant time of foaming of 10 min at high speed mixing (10/10) was applied. HPMC+MC solutions presented very good foaming capacities. The volume fraction of air included after 10 min was very high (81 to 85%). These values were slightly lower than for the HPMC-alone solution probably because the amount of HPMC was lower (see Tableau 20). For the “model 4” batter, which was the centre point of the experimental design, the mixing time after adding starch was then adapted in order to obtain a volume fraction of air of about 56% at the end of mixing. This mixing time reached a total of 13 min, corresponding to 10 min at speed 10, 0.7 min at speed 2 and 2.3 min at speed 2, before, during and after starch addition, respectively. This adjustment was made on a trial and error basis because the

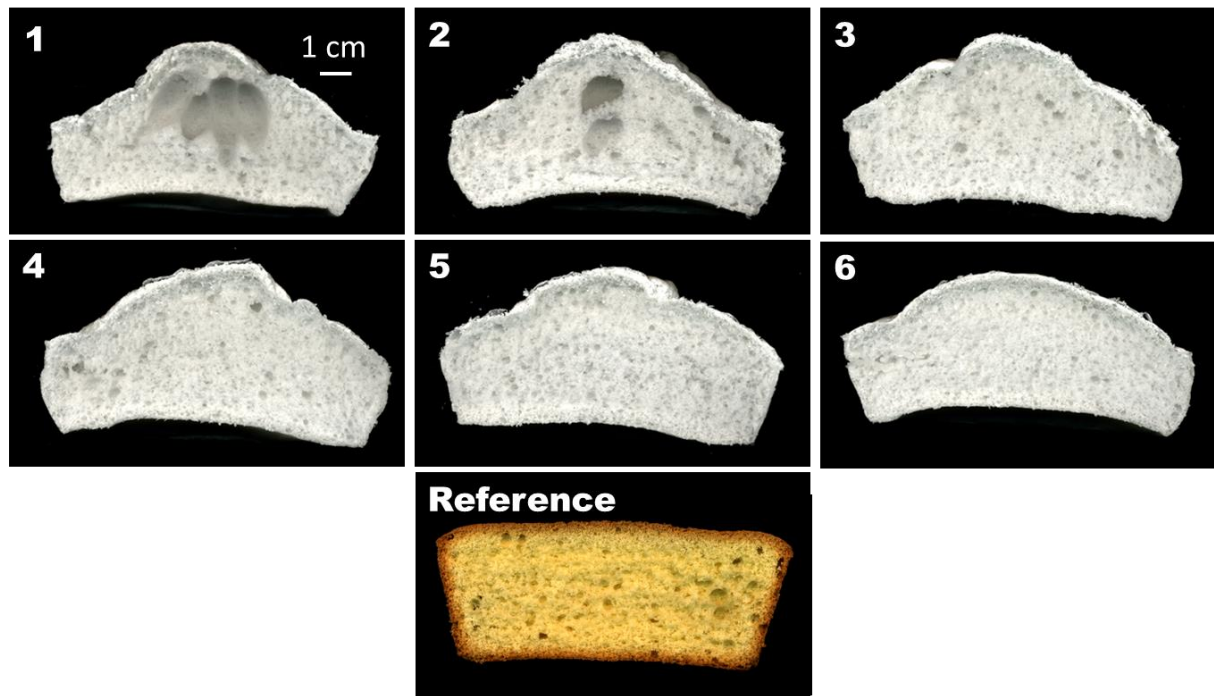
quantity of air could not be measured on line. The mixing time was consequently fixed at 13 min for the other five models.

The structure of the model products was analysed in order to choose the recipe that best imitated the reference sponge cake structure (Figure 32). The reference batter presented a homogeneous expansion, resulting in a flat-shape cake. The crust was about 5 mm thick and brown in colour. By contrast, all the model batters presented an inhomogeneous expansion, resulting in a dome-shaped centre. The top crust of the model product was in two layers, with a thin dry film (<1 mm thickness) with non-gelatinized starch above a second thicker crust (about 3-4 mm). The differences between the reference and model products could be explained by the rapid solidification of the cellulose derivatives in the crust, while setting of the reference structure would be more gradual. Moreover, the crust of the model product was probably more rigid, thus offering less opportunity for expansion before gelatinization. The cellular structures (Figure 32) of models 1 and 2 displayed large chimneys in their centre. The amount of MC appeared to be insufficient to stabilize a homogeneous structure during baking. By contrast, models 3 to 6 presented a homogeneous structure, which meant they contained adequate quantities of MC to stabilize the structure, thanks to sufficiently early gelling. The differences in density of the sponge cakes are discussed in the next section.

Finally, the colour of the crust was characterized in order to evaluate possible reactivity within the product. Indeed, the Maillard reaction and caramelization lead to the development of a brown colour of baked cereal product crusts. Colorimetry analysis showed that the colour of the surface of the model product remained very close to a standard white (Tableau 21). This confirms that the model product displayed little or no reactivity with respect to the Maillard reaction or caramelization.

**Tableau 21 : Average and standard deviation of L\*,a\*,b\* values for the crust of the reference sponge cake and model 4**

	Reference	Model 4
L*	59.97 ± 1.16	90.41 ± 0.83
a*	12.41 ± 0.33	-1.74 ± 0.12
b*	35.17 ± 0.60	5.56 ± 0.64



**Figure 32 :** Cross section of six model products and one reference sponge cake. Each number corresponds to a different HPMC-MC composition as shown in Figure 31. Each image was chosen to be the most representative structure of the product under each condition.

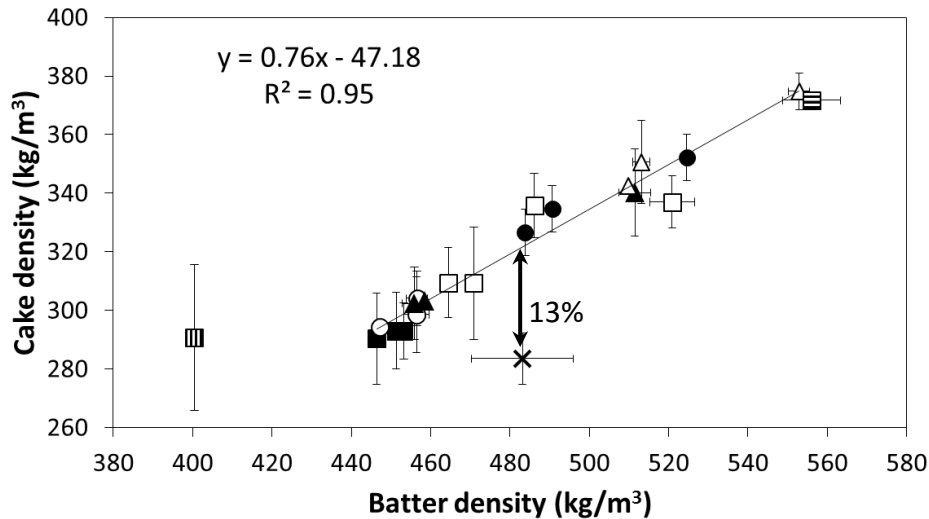
### 3.3.3. Impact of process on cellular product

#### 3.3.3.1. Impact of the different process steps on the model product

The impact of the process on the model product was quantified by measuring and comparing the densities at different steps. Firstly, the batter and sponge cake densities were compared. Figure 33 shows that the relationship between the density of the model sponge cakes and batter density was linear, or in other words, the higher the batter density, the higher the cake density. Furthermore, the densities of the model products increased from model 1 to model 6 as a function of the ratio of HPMC/MC concentrations, so the higher this ratio, the higher the amount of air in the product. HPMC is more important for air incorporation than MC.

The evolution of density was then studied at three different time points during the manufacturing process (before adding starch, just before baking and after baking) (Figure 34). At each step, density decreased linearly with increasing HPMC and decreasing MC concentrations, with slopes of the same order of magnitude. The quantity of air in the model product after baking was thus correlated to the quantity of air incorporated in the batter before adding starch. The density of the model product after baking was directly dependent on the foaming capacity of the HPMC-MC mix and thus on the HPMC concentration.





**Figure 33 : Relationship between batter density (before baking) and cake density (after baking) for all tested products. Each point corresponds to one production and is an average of three measurements of batter density and an average of six products for cake density. × reference sponge cake. ■ model 1, ○ model 2, ▲ model 3, □ model 4, ● model 5 and △ model 6; the linear regression was adjusted on all these points. ▣ model 4a containing more air (mixing time after adding starch of 1.5 min.), ▤ model 4b containing less air (mixing time after adding starch of 6 min.).**

It should be emphasized that for the same batter density value, the model sponge cake density was higher than that of the reference cake (+13%, Figure 33). This indicates that the model product had proven less than the reference cake during baking, thus confirming that setting of the structure of the model product needed to be more rapid because of early crust formation, giving less time for expansion.

Finally, the impact of baking on density was quantified by comparing the volume of the baked products and mass loss (associated with water loss). Figure 35 shows that, for the same baking conditions, water loss increased linearly with cake volume, whatever the composition in cellulose derivatives.

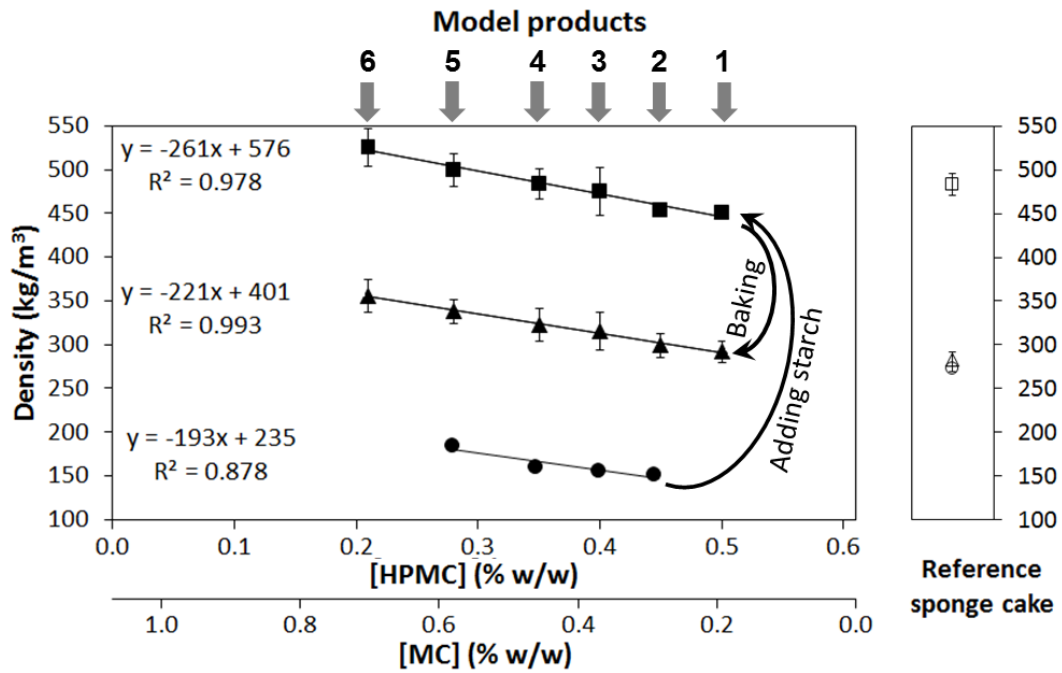


Figure 34 : Mean densities versus concentration of both cellulose derivatives for each model product. ●, ■ and ▲ correspond to the foam of the cellulose derivative solution (before adding starch), to the model batter (before baking) and to the model product (after baking), respectively. ○, □ and △ correspond to the reference foam (eggs with sucrose), the reference batter (before baking) and the reference product (after baking), respectively. The x values in linear equations correspond to the [HPMC] axis.

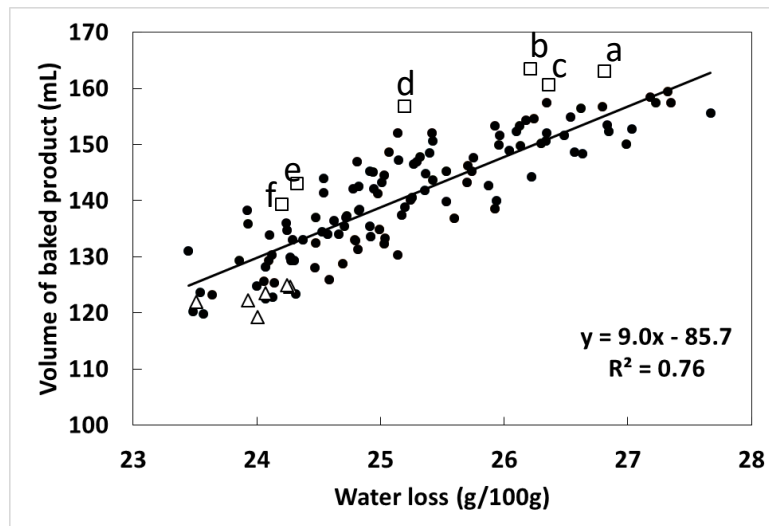
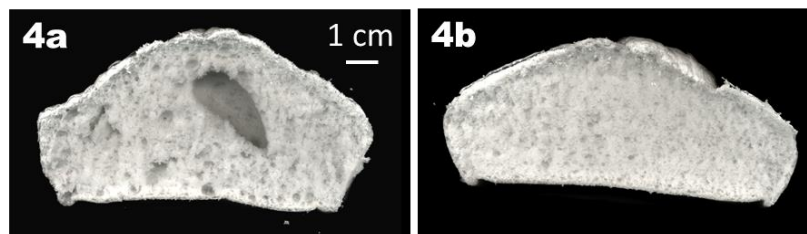


Figure 35 : Evolution of sponge cake volume versus the water loss during baking for all model product recipes (●) and linear regression on these points. □ correspond to model product 4a containing more air (mixing time after adding starch of 1.5 min.), △ correspond to model product 4b containing less air (mixing time after adding starch of 6 min.), and letters a to f correspond to the order of filling of the six pans before baking.

### 3.3.3.2. Impact of mixing time after addition of starch

The impact of mixing time after adding starch was analysed with respect to mastering the density of the model product after baking. Increasing or decreasing the mixing time after adding starch would lead to including less or more air, respectively. Two different mixing times were tested with model 4. Product 4a contained more air (mixing time after adding starch of 1.5 min. instead of 2.3 min.), and 4b contained less air (mixing time after adding starch of 6 min.). Figure 33 shows that product 4b was consistent with the previous linear relationship between batter and cake density, but not product 4a.

The cellular structure of models 4a and 4b are presented in Figure 36. Model 4a displayed some large bubbles in the crumb, in the same way as model 2 (Figure 32). Model 4b displayed a less developed structure when compared with models 5 and 6 (Figure 32). These observations suggest that the ability of the product to remain homogeneous throughout baking was linked to the quantity of air incorporated in the batter. With more air, the batter would be less stable during baking. It would thus be very simple to obtain different structures after baking by changing the mixing time after adding starch.



**Figure 36 : Cross section of model products 4 containing more air (4a) and less air (4b) in the batter. Each image was chosen to represent the most common structure of the product.**

Nevertheless it is interesting to note that models 4a and 4b followed the linear relationship between water loss and the final volume of the baked product (Figure 35). This confirmed that the water loss was affected by the volume of air incorporated in the liquid foam. Furthermore, the dispersion of points corresponding to product 4a (letters a to f shown on Figure 35) highlighted the relative instability of batter containing more air. The first pan filled (letter a on Figure 35) contained more air than the last (letter f on Figure 35) and resulted in a more expanded baked product.

### 3.4. Conclusion

A model product with a homogeneous crumb structure was developed using a rational formulation design. This method required the removal of reactive ingredients and replacement of their functionalities in order to obtain a non-reactive product regarding Maillard and caramelization reactions that contained only water, starch, and cellulose derivatives. The three main functional properties (foaming, thickening and gelling) were essential for development of the structure when the manufacturing process (mixing and baking) was taken into account.

The choice of the model recipe which best imitated the reference product was a compromise between having a homogeneous cellular structure after baking (models 3 to 6) and containing a large quantity of air (models 1 and 2). The air content of the batter was also varied by changing the mixing time after adding starch. However, models 1 and 2 were eliminated because they contained too little MC to prevent the development of chimneys during baking. Model 4 was thus chosen; it contained 62.64% purified water, 36.55% starch (with 12.4% of water), 0.46% MC type SGA7C and 0.35% HPMC type K250M.

Despite having a slightly higher density than the reference sponge cake, the model product displayed a homogeneous crumb structure typical of a cake. By just modifying the shearing time after starch addition it was also possible to produce different structures with exactly the same composition.

This model could be considered as a realistic non-reactive cellular product of a cake type that might be used to study the reactions which occur during baking.

### 3.5. Bibliography

- Abdel-Aal, E. M. (2009). Functionality of Starches and Hydrocolloids in Gluten-Free Foods. In E. Gallagher (Ed.), *Gluten-Free Food Science and Technology*. Oxford, UK: Wiley-Blackwell.
- Anton, M., Nau, F., & Lechevalier, V. (2009). Egg proteins. In G. O. Philips & P. A. Williams (Eds.), *Handbook of Hydrocolloids*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing.
- Arozarena, I., Bertholo, H., Empis, J., Bunger, A., & Sousa, I. (2001). Study of the total replacement of egg by white lupine protein, emulsifiers and xanthan gum in yellow cakes. *European Food Research and Technology*, 213(4-5), 312–316.
- Baeva, M. R., Panchev, I. N., & Terzieva, V. V. (2000). Comparative study of texture of normal and energy reduced sponge cakes. *Die Nahrung*, 44(4), 242–246.
- Bárceñas, M. E., O-Keller, J. D. la, & Rosell, C. M. (2009). Influence of different hydrocolloids on major wheat dough components (gluten and starch). *Journal of Food Engineering*, 94(3), 241–247.
- BeMiller, J. N. (2011). Pasting, paste, and gel properties of starch–hydrocolloid combinations. *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 386–423.
- Bennion, E., & Bamford, G. S. T. (1997). *The Technology of Cake Making*. London, UK: Hill, L.

- Biliaderis, C. G. (2009). Structural Transitions and Related Physical Properties of Starch. In S. L. Taylor (Ed.), *Starch chemistry and technology*. Burlington, USA: Elsevier.
- Chang, M.-H. (2006). Baking. In Y. H. Hui (Ed.), *Bakery Products: Science And Technology*. Ames, USA: Blackwell Publishing.
- Chesterton, A. K. S., de Abreu, D. A. P., Moggridge, G. D., Sadd, P. A., & Wilson, D. I. (2013). Evolution of cake batter bubble structure and rheology during planetary mixing. *Food and Bioproducts Processing*, *91*(3), 192–206.
- Chevallier, S., Della Valle, G., Colonna, P., Broyart, B., & Trystram, G. (2002). Structural and chemical modifications of short dough during baking. *Journal of Cereal Science*, *35*(1), 1–10.
- Choi, H.-W., & Baik, B.-K. (2013). Significance of wheat flour particle size on sponge cake baking quality. *Cereal Chemistry*, *90*(2), 150–156.
- Choi, H.-W., & Baik, B.-K. (2014). Significance of starch properties and quantity on sponge cake volume. *Cereal Chemistry*, *91*(3), 280–285.
- Doublier, J. L., Cuvelier, G., & Launay, B. (1992). Viscoelastic properties of food gels. In M. R. Rao, & J. F. Steffe, *Viscoelastic properties of foods* (pp. 371–434). London: Elsevier Applied Science.
- Fehaili, S., Courel, M., Rega, B., & Giampaoli, P. (2010). An instrumented oven for the monitoring of thermal reactions during the baking of sponge cake. *Journal of Food Engineering*, *101*(3), 253–263.
- Fehaili, S., Rega, B., Giampaoli, P., Courel, M., Bonazzi, C., Brandam, C., & Meyer, X. (2008). Reaction engineering for sponge cake baking: development of a methodology to extract an apparent identifiable reaction scheme. *FoodSim'2008: 5th International Conference on Simulation and Modelling in the Food and Bio-Industry*, 147–150.
- Haegens, N. (2006). Mixing, Dough Making and Dough Makeup. In Y. H. Hui (Ed.), *Bakery Products: Science And Technology*. Ames, USA: Blackwell Publishing.
- Haque, A., Morris, E. R., & Richardson, R. K. (1994). Polysaccharide substitutes for gluten in non-wheat bread. *Carbohydrate Polymers*, *25*(4), 337–344.
- Hicsasmaz, Z., Yazgan, Y., Bozoglu, F., & Katnas, Z. (2003). Effect of polydextrose-substitution on the cell structure of the high-ratio cake system. *LWT - Food Science and Technology*, *36*(4), 441–450.
- Hodge, J. E. (1953). Dehydrated Foods, Chemistry of Browning Reactions in Model Systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *1*(15), 928–943.
- Kamat, V. B., Lawrence, G. A., Hart, C. J., & Yoell, R. (1973). Contribution of egg yolk lipoproteins to cake structure. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *24*(1), 77–88.
- Kiosseoglou, V. (2003). Egg yolk protein gels and emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, *8*(4), 365–370.
- Kovacs, M. I., Fu, B., Woods, S., & Khan, K. (2004). Thermal stability of wheat gluten protein: its effect on dough properties and noodle texture. *Journal of Cereal Science*, *39*(1), 9–19.
- Kroh, L. W. (1994). Caramelisation in food and beverages. *Food Chemistry*, *51*(4), 373–379.
- Lostie, M., Peczalski, R., Andrieu, J., & Laurent, M. (2002). Study of sponge cake batter baking process. Part I: Experimental data. *Journal of Food Engineering*, *51*(2), 131–137.
- Martins, S. I. F. S., Jongen, W. M. F., & van Boekel, M. A. J. S. (2001). A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends in Food Science & Technology*, *11*(9), 364–373.
- Martins, S. I. F. S., & Van Boekel, M. A. J. S. (2005). A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways. *Food Chemistry*, *90*(1-2), 257–269.
- Mizukoshi, M., Kawada, T., & Matsui, N. (1979). Model studies of cake baking. I. Continuous observations of starch gelatinization and protein coagulation during baking. *Cereal Chemistry*, *56*, 305–309.
- Mizukoshi, M., Maeda, H., & Amano, H. (1980). Model Studies of Cake Baking. II. Expansion and Heat Set of Cake Batter During Baking. *Cereal Chemistry*, *57*(5), 352–360.
- Moiraghi, M., de la Hera, E., Pérez, G. T., & Gómez, M. (2012). Effect of wheat flour characteristics on sponge cake quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *93*(3), 542–549.
- Morris, V. J., & Belton, P. S. (1980). Specific ion effects in iota-carrageenane gels. *Journal of The chemical Society. Chemical Communication*, 983–984.
- Naruenartwongsakul, S., Chinnan, M., Bhumiratana, S., & Yoovidhya, T. (2004). Pasting characteristics of wheat flour-based batters containing cellulose ethers. *LWT - Food Science and Technology*, *37*(4), 489–495.
- Nasatto, P., Pignon, F., Silveira, J., Duarte, M., Nosedá, M., & Rinaudo, M. (2015). Methylcellulose, a Cellulose Derivative with Original Physical Properties and Extended Applications. *Polymers*, *7*(5), 777–803.
- Pareyt, B., Wilderjans, E., Goesaert, H., Brijs, K., & Delcour, J. A. (2008). The role of gluten in a sugar-snap cookie system: A model approach based on gluten–starch blends. *Journal of Cereal Science*, *48*(3), 863–869.
- Pozo-Bayón, M. A., Guichard, E., & Cayot, N. (2006). Feasibility and application of solvent assisted flavour

- evaporation and standard addition method to quantify the aroma compounds in flavoured baked matrices. *Food Chemistry*, 99(2), 416–423.
- Shelke, K., Faubion, J., & Hosene, R. (1990). The dynamics of cake baking as studied by a combination of viscometry and electrical-resistance oven heating. *Cereal Chemistry*, 67(6), 575–580.
- Swinkels, J. J. M. (1985). Composition and Properties of Commercial Native Starches. *Starch - Stärke*, 37(1), 1–5.
- The Dow Chemical Company. (2002). *Methocel Cellulose Ethers - Technical Handbook*. USA.
- Turabi, E., Sumnu, G., & Sahin, S. (2008). Rheological properties and quality of rice cakes formulated with different gums and an emulsifier blend. *Food Hydrocolloids*, 22(2), 305–312.
- Williams, P. A., & Philips, G. O. (2009). Introduction to food hydrocolloids. In G. O. Philips & P. A. Williams (Eds.), *Handbook of hydrocolloids*. Glyndwy University, UK: CRC Press.
- Wüstenberg, T. (2015). *Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications*. Weiheim, Germany: Wiley-VCH.
- Yang, X., & Foegeding, E. A. (2010). Effects of sucrose on egg white protein and whey protein isolate foams: Factors determining properties of wet and dry foams (cakes). *Food Hydrocolloids*, 24(2), 227–238.



## Conclusions du chapitre 3

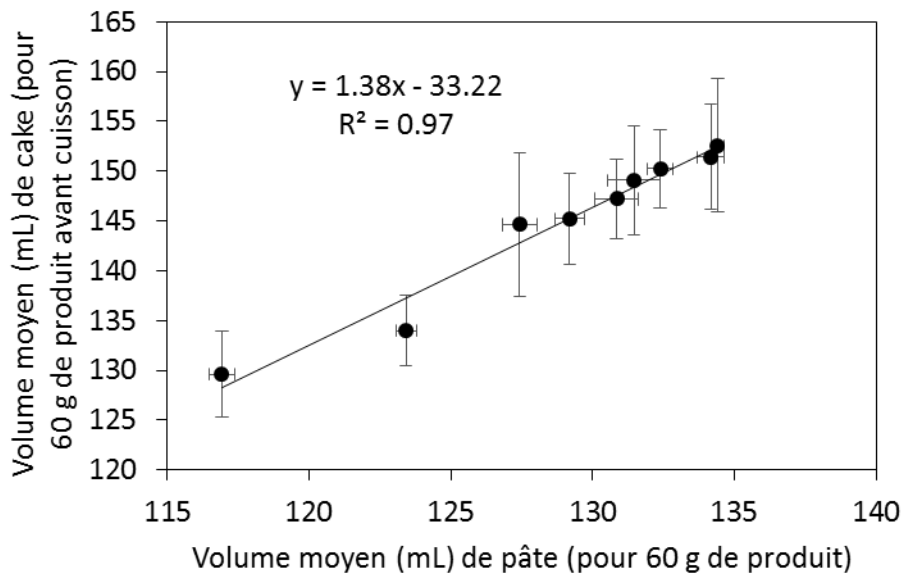
La méthode de formulation raisonnée – par identification des fonctions apportées par les ingrédients à chaque étape du procédé de fabrication – est essentielle pour hiérarchiser les effets et prioriser le remplacement des composés réactifs. Elle a permis d'aboutir au développement d'un produit modèle répondant aux critères initiaux : posséder une structure alvéolée homogène similaire à celle de la génoise de référence, obtenue en appliquant les mêmes paramètres de fabrication, et être apparemment non réactif.

Pour remplacer les ingrédients réactifs, le choix s'est tourné vers les dérivés de cellulose, fibres chimiquement non réactives vis-à-vis de la caramélisation et de la réaction de Maillard, et développant des fonctions physico-chimiques similaires aux ingrédients remplacés (capacité de foisonnement pour développer une mousse, propriété rhéofluidifiante pour facilement développer la mousse à haute vitesse de battage et conserver l'air inclus au repos, gélification à chaud pour soutenir la structure lors de la cuisson). Pour obtenir l'ensemble de ces propriétés, deux dérivés de cellulose sont indispensables en mélange : l'HPMC et la MC. En effet, l'HPMC seule ne permet pas d'obtenir une structure alvéolée homogène : la capacité de gélification de l'HPMC étant insuffisante, la structure développée après cuisson est inhomogène avec de nombreuses « cheminées ». Il n'est, par ailleurs, pas possible d'utiliser la MC seule qui ne permet le développement d'une mousse stable par battage. Un plan d'expériences a permis d'identifier les concentrations relatives des deux hydrocolloïdes pour atteindre les critères cibles sélectionnés (viscosité de la pâte de 1,4 Pa.s à 270 s<sup>-1</sup>, quantité d'air inclus dans la pâte avant cuisson de 56% et alvéolage fin et homogène après cuisson).

Par ailleurs, la Figure 37 montre qu'il existe une relation linéaire entre le volume de pâte avant cuisson et le volume de produit après cuisson. Le traitement thermique a donc le même effet sur le développement du volume des produits modèles quelle que soit la quantité initiale d'air. Par ailleurs, plus le volume développé est important après cuisson, plus la perte en eau est importante (voir Figure 35). Il y a donc un effet d'ouverture sur la perte en eau et donc sur le développement des gradients en eau. De plus, il a été observé que plus les produits sont volumineux, plus ils développent de cheminées, ces dernières favorisant l'échappement des gaz.



Enfin il a été montré qu'il était possible d'obtenir facilement différentes structures (plus ou moins aérées et hétérogènes) avec une même recette en modifiant simplement le temps de battage après ajout d'amidon.



**Figure 37 : volume moyen de génoise modèle (pour une cuisson de 6 produits) en fonction du volume moyen de pâte (pour 60 g de pâte avant cuisson)**

### Limites des résultats obtenus

Si le remplacement des ingrédients réactifs par des dérivés de cellulose a permis d'obtenir une structure similaire entre la génoise de référence et le produit modèle, il n'en reste pas moins que les teneurs en eau entre les deux produits sont assez différentes. En effet, le remplacement de l'œuf, du sucre et des protéines de la farine n'a été fait que partiellement en quantité par les dérivés de cellulose, le reste étant complété par de l'eau et de l'amidon, en faisant le choix de garder constant le ratio d'eau disponible pour l'amidon afin de ne pas modifier la capacité des grains à s'hydrater et à gélatiniser. Le produit modèle est donc beaucoup plus humide que le produit de référence.

Par ailleurs, la structure obtenue n'est pas parfaitement similaire à celle de la génoise de référence. Le développement en volume du produit modèle est tout d'abord inférieur à celui du produit réel. Ensuite, l'aspect externe du produit modèle est assez différent de celui de la

génoise réelle. La croûte plus dure et la forme globale bombée de type madeleine du produit modèle peuvent s'expliquer par un développement des fonctions plus rapide que dans le produit réel comme le montre la Figure 38 : les modules conservatifs et dissipatifs sont à des niveaux équivalents à 20 °C entre les produits réels et modèles. Cependant, lorsque la température augmente, le produit modèle montre deux augmentations bien distinctes du  $G'$  vers 49 et 63 °C correspondant, respectivement, à la gélification de la MC et à la gélatinisation de l'amidon, alors que le produit de référence montre une augmentation démarrant plus lentement et de manière plus continue vers 70 °C correspondant à la coagulation des protéines de l'œuf et à la gélatinisation de l'amidon. Comme la structure se fige à des températures plus élevées dans le produit de référence, cela laisse davantage de temps à la pâte pour gonfler. De plus, les températures augmentant plus rapidement sur les bords qu'au centre du produit, cela peut expliquer la forme de madeleine du produit modèle où les bords sont figés très tôt par la gélification de la MC.

Dans tous les cas la contribution des dérivés de cellulose à la stabilisation des bulles est différente de celle des protéines du gluten et de l'œuf. Il est donc très intéressant d'étudier les différences de structuration de l'interface par les espèces tensioactives présentes dans la génoise référence.

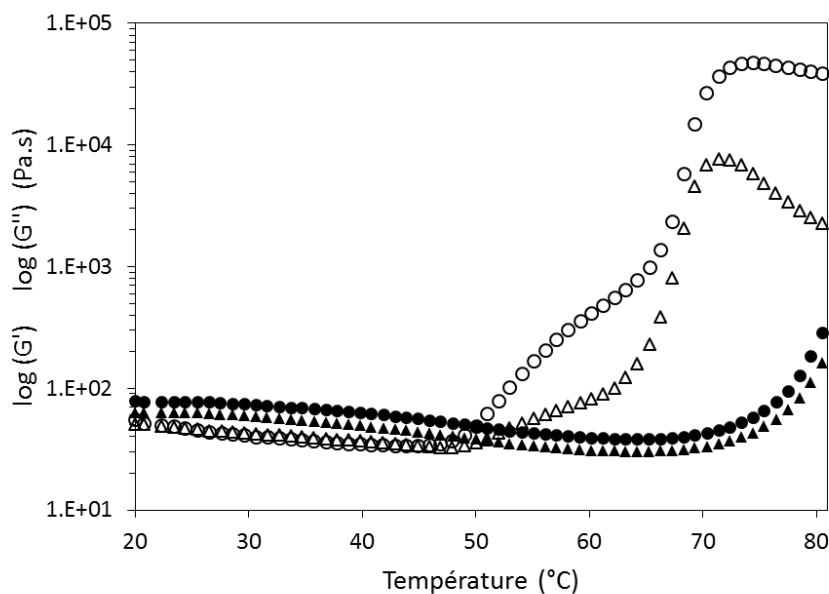


Figure 38 : Évolution du module de conservation  $G'$  (●○) et du module de perte  $G''$  (▲△) pour le produit de référence (●▲) et le produit modèle (n°4 Figure 32) (○△).

### Potentiel de développement de la génoise modèle : utilisation d'amidon modifié ou d'origine botanique différente

Le développement du produit modèle s'est fait sur une base d'amidon de maïs natif. Celui-ci a été préféré à un amidon de blé afin de s'affranchir d'éventuelles traces de gluten susceptibles d'être des sources de réactivité. De plus, un grand nombre d'amidons de maïs modifiés (réticulé et/ou substitué à différents degrés) existent dans le commerce. Cela laisse un large choix à la réalisation de comparatifs afin de visualiser les effets de différents amidons (niveau de modification et origine botanique) sur la structure. Plusieurs essais ont été réalisés dans le cadre du stage de Master 2 d'Adrien Forestier (2016).

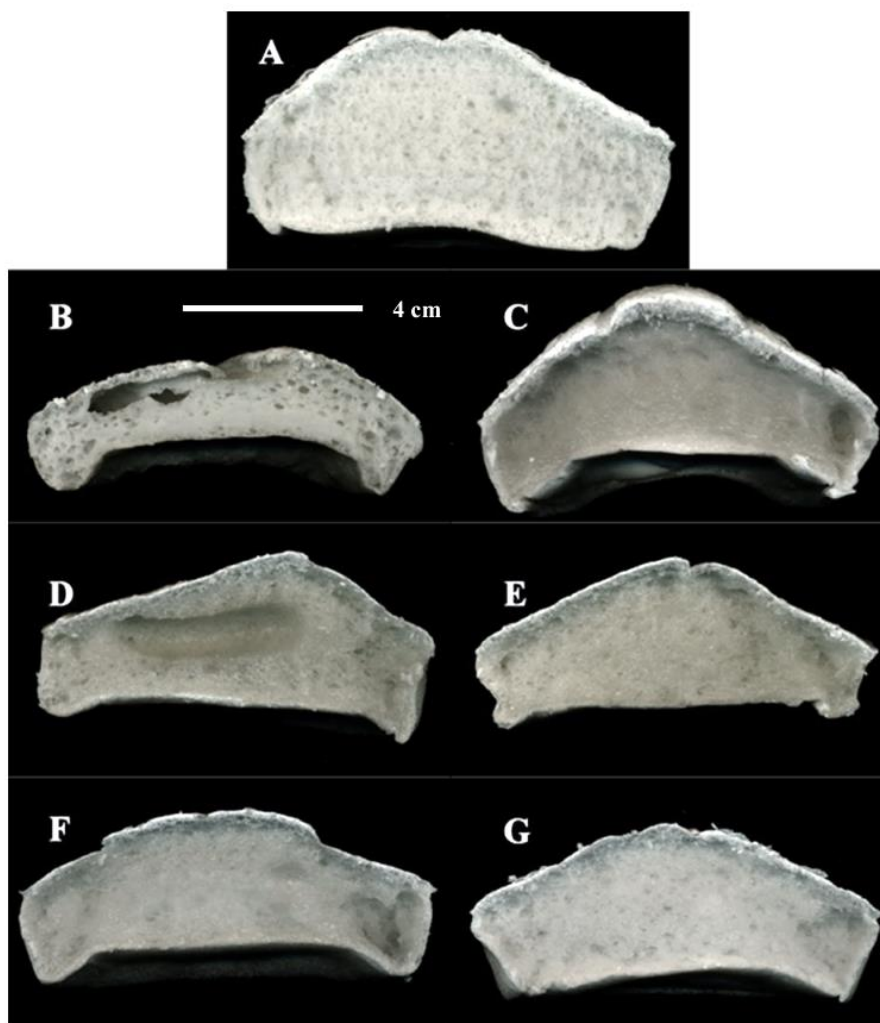
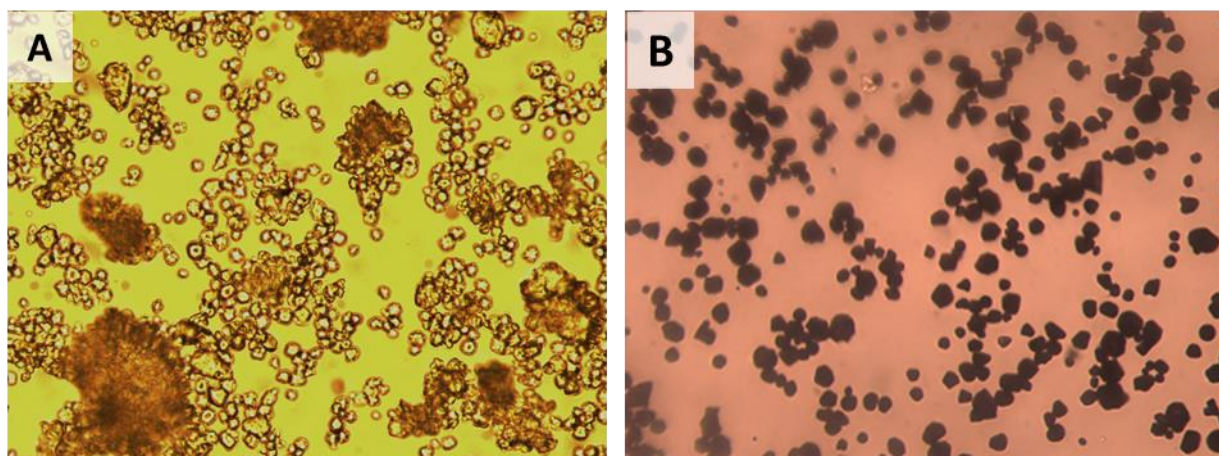


Figure 39 : Structures alvéolaires de génoises modèles obtenues après cuisson selon l'origine et la nature de l'amidon utilisé : (A) maïs natif, (B) riz natif, (C) manioc natif, (D) maïs cireux modifié (réticulation phosphate forte, stabilisation hydroxypropyl forte), (E) maïs cireux modifié (réticulation phosphate moyenne, stabilisation hydroxypropyl faible), (F) maïs cireux modifié (réticulation adipate faible, stabilisation acétate forte), (G) maïs cireux modifié (réticulation adipate moyenne, stabilisation acétate moyenne)

La Figure 39 montre les structures obtenues par l'utilisation de différents amidons. Il est clair que l'amidon de riz ne permet pas un développement de structure satisfaisante. Cet amidon a été observé comme formant des amas plus gros que les grains d'amidon de maïs natif (Figure 40). Il est alors possible que ces amas cassent quasiment totalement la mousse d'hydrocolloïde formée lors de la préparation de la pâte. Les amidons de maïs modifié donnent des structures intermédiaires mais jamais aussi satisfaisantes que dans le cas du maïs natif. Il est possible que les transformations des amidons, endommageant les grains, entraînent plus ou moins d'interactions avec les hydrocolloïdes et ainsi, renforcent ou affaiblissent le réseau formé par l'amidon (BeMiller, 2011). Enfin, l'amidon de manioc est le seul donnant des masses volumiques après cuisson comparables à celles du maïs natif. Néanmoins, le produit présente une rétractation de la mie lors de la découpe rendant l'analyse d'image impossible. Cette distinction pourrait être due à une différence importante dans les besoins en eau des amidons. Dans la pâte, l'eau étant limitante pour la gélatinisation, l'utilisation d'amidon de manioc pourrait conduire à une situation dans laquelle l'amidon de manioc ne peut pas complètement gélatiniser (d'ailleurs, plusieurs croix de Malte sont encore visibles dans la mie après la cuisson).



**Figure 40 : photographies en microscopie optique d'amidon. A : de riz natif, objectif x50, B : de maïs natif, objectif x40.**



---

# Chapitre 4 - PROPRIETES DES DERIVES DE CELLULOSE DANS LE PRODUIT MODELE

---



## Préambule

Comme démontré au chapitre précédent, les dérivés de cellulose type HPMC et MC ont permis le développement d'un produit modèle par remplacement des propriétés fonctionnelles des ingrédients supprimés. Si le résultat semble satisfaisant, les caractéristiques au niveau macroscopique n'ont été appréciées qu'à l'œil nu et les mécanismes d'action à l'échelle microscopique méritent d'être analysés. Ainsi, les trois actions principales pour lesquelles les dérivés de cellulose ont été sélectionnés (viscosité à froid, stabilisation des interfaces et gélification à chaud) ont pu être caractérisées plus finement par des analyses spécifiques. Identifier les mécanismes d'action aux différentes échelles a permis de mieux comprendre la structuration des produits pendant le procédé de fabrication. Pour cela, des mesures à différents ratios HPMC/MC ont été réalisées afin d'identifier l'impact de chaque hydrocolloïde.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux propriétés de viscosité et de gélification des hydrocolloïdes utilisés. Par ailleurs, un traitement des images obtenues en scannant les produits cuits, tranchés transversalement, a permis un classement et une mise en relation des structures des produits avec la composition en hydrocolloïdes. L'étude de ces différentes caractéristiques a permis d'aboutir à une proposition de mécanismes mis en jeu aux différentes étapes du procédé de fabrication et à différentes échelles (taille d'une bulle, d'un grain d'amidon et d'une macromolécule de dérivé de cellulose).

La seconde partie de ce chapitre est consacrée aux propriétés fonctionnelles aux interfaces induites par les hydrocolloïdes utilisés. L'effet foisonnant a été caractérisé à l'échelle de la mousse (nombre et taille des bulles) à différents temps de battage permettant de visualiser l'évolution de la mousse. L'effet de stabilisation des interfaces a été caractérisé à l'échelle de la bulle par mesure des tensions de surface. L'étude de ces caractéristiques a permis de proposer un mécanisme d'action des dérivés de cellulose à l'échelle d'un polymère aux interfaces, permettant ainsi de compléter le mécanisme de développement du produit présenté dans la première partie.





Partie I : Propriétés  
fonctionnelles des dérivés de  
cellulose et impact sur la  
structure – viscosité et  
gélification



## FUNCTIONAL PROPERTIES OF CELLULOSE DERIVATIVES TO TAILOR A MODEL SPONGE CAKE USING RHEOLOGY AND CELLULAR STRUCTURE ANALYSIS

*Food hydrocolloids, submitted, August 31<sup>st</sup> 2016*

Bousquières, J., Michon, C.\* and Bonazzi, C.

*UMR GENIAL, AgroParisTech, INRA, Université Paris-Saclay, 91300, Massy, France*

---

### Abstract

The functional properties of cellulose derivatives were studied to understand their specific and respective roles in the structure formation at each step of the process of a model sponge cake composed of hydroxy propyl methyl cellulose (HPMC) and methylcellulose (MC) and native corn starch. During batter preparation, the shear-thinning behavior and the quantity of air in the final product increased with the HPMC/MC ratio. HPMC controlled the viscosity of the system and limited bubble loss during starch addition. However, the lower the batter density, the higher the inhomogeneity of the final structure. During baking, the MC governed the sol-gel transition but HPMC slightly impeded it, and the gelling temperature decreased along with the HPMC/MC ratio. Because of the cold water binding capacity of starch, the concentration of HPMC/MC increased in the continuous phase during the batter preparation, decreasing the gelling temperature. A compromise in the HPMC/MC ratio giving a gelling temperature of about 54 °C was necessary to have a homogeneous final structure. Image analysis of the cellular structure confirmed the results by a classification of the products. The higher the MC concentration, the smaller the cells and the thicker the cell walls. An analysis of the effect of the mixing time after starch addition showed that the density after baking increased along with it. It was possible to obtain different crumb structures from a same composition by only changing the mixing time. Finally, a hypothesis about the structuring mechanisms of a model sponge cake at each step of the process was proposed using a schematic representation of the structure at three different scales and along the process steps.

---

**Keywords:** viscosity, gelling, foaming, process, image analysis

## 4.1. Introduction

Cellulose derivatives are widely used in different industry fields such as pharmaceuticals, polymers or food. The possibility to substitute different radicals on the cellulose chain allows a broad range of functions. Cellulose derivatives have been largely used to improve the quality of cereal products (Abdel-Aal, 2009; Bárcenas & Rosell, 2005; BeMiller, 2011) in order to ensure numerous specific functional properties such as texture improvement (Armero & Collar, 1996a, 1996b), increase in batter viscosity (Shelke et al., 1990), slowdown of amylopectin retrogradation (Davidou, Le Meste, Debever, & Bekaert, 1996), increase in water retention (Rojas et al., 1999) or replacement of gluten functionality (Haque et al., 1994; Toufeili et al., 1994). Methylcellulose (MC) and hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) were specifically used in bakery products for different functional properties such as gelation, water binding, coating, emulsifying, stabilizing or foaming (Wüstenberg, 2015).

The behavior of MC and HPMC in solution was commonly analyzed by rheological measurement. MC and HPMC go through a sol-gel transition at hot temperatures because of associations between the hydrophobic domains on the polymer chains (Haque et al., 1994; Li et al., 2001; L. Zhang et al., 2014). These associations are possible only if the substitutions in the cellulose chains are heterogeneous (Haque et al., 1994; Hirrien et al., 1998). Their gelling properties depend on the type and degree of the substitutions, their molecular mass and their concentrations (Bárcenas & Rosell, 2005; Nasatto et al., 2015a, 2015b). In any case, tri-substituted units are compulsory for the gel formation (Hirrien et al., 1998). At low MC concentration and low temperature, the system is described to go through the sol-gel transition because of association of the most hydrophobic groups. When the temperature increases hydrophobic interactions appear between the methyl substitutes which leads to an increase in viscosity and turbidity of the system and to the gel formation (Hirrien et al., 1998; T. Kato, Yokoyama, & Takahashi, 1978; Nasatto et al., 2015b). This phenomenon is enhanced for higher MC concentrations. MC gels are inhomogeneous at microscopic scale. They are organized in micro-phase separation regions (Chevillard & Axelos, 1997; Nasatto et al., 2015b; Tanaka, 1996) forming a fibrillary network. HPMC behavior is slightly different from MC when the temperature increases. First, when a critical temperature is reached (generally between 60 °C and 70 °C) the viscosity suddenly decreases, followed 20 °C higher by a small increase. Bodvik et al. (2010) proposed that the decrease in viscosity can be related to the formation of

compact objects. These objects are probably made of associated chains through hydrophobic interactions as proposed by Haque et al. (1994). The subsequent viscosity increase at higher temperatures would be due to rearrangements of HPMC aggregates leading to the formation of fibrillary structures, which would be more linear and less entangled than for MC (Bodvik et al., 2010) resulting in a softer gel.

However, used in a more complex system than an aqueous solution (for example in cereal products), the behavior of these cellulose derivatives may be extensively modified due to interactions with other ingredients (starch, wheat proteins, sugar and egg) at the different steps of the process. Understanding the mechanism of these cellulose derivatives in real cereal products is uneasy. Most of the studies use macroscopic techniques like image analysis, texture measurement or sensory aspect (Ashwini et al., 2009; Bárcenas & Rosell, 2005; Hager & Arendt, 2013; Jia et al., 2014). However results were very descriptive, interpretations were specific to the components of the studied product, and it was impossible to follow the contributions of the cellulose derivatives at the different steps of the process. Generally speaking, it is possible to adjust dough rheology by the addition of cellulose derivatives with different structures (Correa et al., 2010).

In order to study the cellulose derivatives behavior in more realistic conditions, particularly during the process, a model cake was developed (Bousquières, Bonazzi, & Michon, 2017). It is processed following the same production steps of a real cake: foaming, addition of the powder, cooking. Furthermore, it has a structure imitative of a sponge cake (crumb with a homogeneous cellular structure and crust). However, its composition is simpler than for a sponge cake, as it contains only HPMC, MC, native corn starch and water.

The aim of the present study was to understand how the cellulose derivatives contribute to the cellular structure of the model sponge cake at the different steps of the process. Rheology measurements were performed to analyze the behavior of the cellulose derivatives during foaming and cooking. Image analysis was used to observe how the cellulose derivatives impact the final structure of the product. The effect of a modification of the powder addition step was studied as it appeared to have a great impact on the cellular structure of the crumb.

## 4.2. Materials and methods

### 4.2.1. Model product

#### 4.2.1.1. Materials

The model sponge cake, as developed by Bousquière et al. (2017), contained purified water, native corn starch (Cargill, Minneapolis, MN, US) with a water content of 12.4% w/w (measured according to NF norm V05 707), and two cellulose derivative (Dow Chemical, Midland, MI, USA): methylcellulose (MC) type SGA7C and hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) type K250M. Their characteristics are presented in Tableau 22. Viscosity grade and mean polymerization degree of cellulose derivatives were linked and followed a power law regression (The Dow Chemical Company, 2002). The step of a cellulose monomer was about 0.52 nm. Thus, the mean length of one HPMC type K250M molecule and one MC type SGA7C molecule were estimated to about 900 nm and 100 nm, respectively. The intrinsic viscosities at 20 °C were equal to 10.1 dL/g and 4.3 dL/g for HPMC and MC, respectively. Comparing the mean lengths and the intrinsic viscosities, it seems that HPMC is more flexible than MC.

The water/starch ratio was kept constant at 2.1. The cellulose derivative quantities to be used were determined using Equation (12) proposed by Bousquière et al. (2017), in order to have a constant batter viscosity of 1.4 Pa.s measured at 270 s<sup>-1</sup>. The compositions of the 10 HPMC/MC mixes tested are given in Tableau 23, mixes 0 and 9 containing only HPMC and MC, respectively.

$$[\text{MC}] = -1.74[\text{HPMC}] + 1.07 \quad (12)$$

#### 4.2.1.2. Process

The production followed the process devised by Bousquière et al. (2017). The main steps are summarized below. The cellulose derivative solutions were prepared on the day before each experiment by dispersion in hot purified water of HPMC and MC powders already mixed in the adequate proportions. The dispersions were refrigerated at 4 °C for 20 h to obtain the best solvation possible. The cellulose derivative solutions were then mixed for 10 min with a planetary mixer (Kitchen Aid model 5KSM150, Benton Harbor, MI, USA) equipped with a vertical whisk at speed 10. Then, starch was gradually added to the foam at speed 2 over 40 s, and the mixtures were further blended for 2 min 20 s also at speed 2. For each experiment,

six rectangular baking pans (8\*4.3\*3.5 cm) were each filled with 60 g of batter and baked at 170 °C for 30 min in a standard oven (Whirlpool, Benton, IL, USA) improved to obtain a homogeneous and precise regulation of temperature (Cernela et al., 2014).

**Tableau 22 : Characteristics of the cellulose derivatives MC type SGA7C and HPMC type K250M**

	MC	HPMC
Methoxyl substitution (%)*	27.5-31.5	19-24
Hydroxypropyl substitution (%)*	NA	7-12
Optimal temperature of hydration (°C)*	< 10	< 30
Low shear rate viscosity (Pa.s) at 2% in water (w/w)**	~0.5	~300
Intrinsic viscosity (dL.g <sup>-1</sup> )***	4.3	10.1
Gelling temperature (°C)*	38-44	70-90
Type of gel formed*	Very firm	Soft
Length of one molecule (nm)	100	900

\* from The Dow Chemical Company (2002)

\*\* from Bousquières, Bonazzi, & Michon (2017)

\*\*\* determined at 20 °C using the Higgins equation ( $[\eta - \eta_{\text{solvent}}] / [\eta_{\text{solvent}} * C] = [\eta] + I [\eta]^2 C$ )

**Tableau 23 : Concentrations of cellulose derivatives for the 10 tested mixes**

Mix numbers in the present paper	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Corresponding mix numbers in Bousquières et al. (2017)				1	2	3	4	5	6	
HPMC (wt%)	0.61	0.60	0.55	0.50	0.45	0.40	0.35	0.28	0.21	0.00
MC (wt%)	0.00	0.02	0.11	0.20	0.29	0.37	0.46	0.58	0.70	1.07

#### 4.2.2. Measurement methods

##### 4.2.2.1. Rheological properties of the batter

Viscosity was determined on samples without air. In order to observe the impact of each component, the viscosity was measured on solutions containing MC alone and on solutions with MC/HPMC mixes, and on the batter of the reference sponge cake produced as described



by Bousquières et al. (2017). Air in the batter was limited by mixing all ingredients together with the planetary mixer at low speed (2/10). To remove residual air and prevent separation of the batter into two phases, the batter was gently centrifuged (1000 rpm, equivalent to 110 g) in 50 mL tubes for 5 min. The upper part of the tube contents (thin layer of remaining bubbles) was removed and the remainder was manually and gently homogenised and analysed (Bousquières et al., 2017).

The apparent viscosity was measured at 25 °C for batters without air using a rheometer (CarriMed CSL<sup>2</sup>100, TA Instruments, New Castle, DE, USA) under flow conditions (shear rate from 0.01 to 700 s<sup>-1</sup> during 4 min) and with a cone-plate geometry (4 cm diameter, 3.58° angle, 107 µm gap, sealed cover). Temperature was controlled by a Peltier plate. Experimental data for the highest shear rate values (>1 s<sup>-1</sup>) were fitted to a power law equation giving the shear-thinning index. All measurements were performed in triplicate.

Storage ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ) were determined in oscillations using a rheometer (MCR 301, Anton Paar, Graz, Austria) with a Couette geometry type CC27/S (diameter of the rotating bob and measuring cup are 26.657 mm and 28.920 mm, respectively). Temperature was controlled by a Peltier cylinder. To prevent evaporation during the measurements, the sample was covered with silicon oil. A strain sweep was performed in order to determine the linear viscoelastic region. The dynamic oscillation measurements were performed for temperature sweeps between 20 °C and 80 °C at 2 °C/min with 1-3% of maximum amplitude strain for cellulose derivative solutions and 0.1-0.2% for cellulose derivative + starch batters, both chosen because they were in the linear domain. The tangent of the lag-phase  $\delta$  and the complex viscosity  $|\eta^*|$  were then calculated. The gel temperature was measured at the cross point between the two tangents of the base line and of the high increase line of viscosity. All measurements were made in triplicate, except for the solution with MC for which the two extreme points and the central point were made in triplicate and the others once.

#### **4.2.2.2. Cellular structure analysis of baked products**

After baking, products were cut in half lengthwise and both sides were immediately characterized to avoid any shrinkage due to drying. The image processing procedure, described by Dewaest et al. (submitted), is based on the method developed by Lassoued et al. (2007) for bread and was adapted for cakes. The main steps are summarized below.

Images were acquired using a flatbed scanner (HP Scanjet G3110, Hewlett-Packard Development Co, Canada). A black box was used to cover the products and avoid light contamination. The image resolution was 600 dpi, *i.e.* 1 pixel =  $(42)^2 \mu\text{m}^2$  and images were recorded in an RGB 8 bits Tiff format. Automatic color corrections from the software of the scanner were systematically undone. Color images were then converted into 8 bits gray level. A mask was applied to remove the background and an erosion was performed to remove the crust using a square element of size 80, *i.e.* a square of 6.8 mm by 6.8 mm.

Images were processed using mathematical morphology, a method based on pixel transformations by dilatations and erosions. Dilatation replaces the darkest pixels by the lightest and vice versa for the erosion. Thus, dilatation gives information about the disappearing speed at each step of dark elements which correspond to cells, and erosion gives information about the disappearing speed at each step of light grey elements which correspond to cell walls. Successive dilatations and successive erosions of increasing sizes (applying an element of side size  $2n+1$ , starting at  $n=1$ ) were applied to obtain a grey level granulometry. A first analysis was performed on 6 different recipes, and a second was performed to analyze the effect of mixing time on one recipe with 3 different processes, each made in triplicate. Each production was composed of 6 baked products that gave two images each. For homogeneous results the first and the sixth products were not taken into account. Thus, 8 images per recipe were analyzed using mathematical morphology, which yielded 144 corresponding granulometric curves for the first analysis and 72 for the second. The number of steps of these pixel transformations were chosen in the range from 1 to 40 (1 to 30 for the second analysis), providing an analysis of crumb elements of sizes ranging from 0.13 mm to 3.40 mm (0.13 to 2.57 mm for the second). After each transformation, the sum of grey levels of all pixels (image volume) was reported. The derivative of the image volume curve was then calculated to plot the granulometric curve.

In order to analyze the crumb cellular structure a Principal Component Analysis (PCA) was then performed on the set of granulometric curves. The data was organized in a matrix, where each column corresponded to a variable (grey level variation after each transformation) and each row represented the observations (product image). This statistical analysis resulted in an objective similarity map of product crumb structures and the loadings of principal components were plotted against millimeters. The image processing program runs on Matlab (MathWorks, France). PCA was performed using the XLStat software (Addinsoft, France).

#### **4.2.2.3. Measurement of the sizes of bubbles and starch granules in the batter**

Measurement of the sizes of the bubbles was adapted from Séguineau de Préval, Ducept, Cuvelier, & Mezdoor (2014). Images of the foam before adding starch were registered with a microscope (BX60, Olympus, Germany) in order to have at least 500 bubbles per image. The  $d_{50}$  of the diameters of the bubbles was then measured automatically with the ImageJ software (version 1.49v).

Measurement of the sizes of the native starch granules was performed by laser granulometry (Malvern Mastersizer2000, Malvern, UK) in dry dispersion. The  $d_{50}$  of the diameters of the granules was registered.

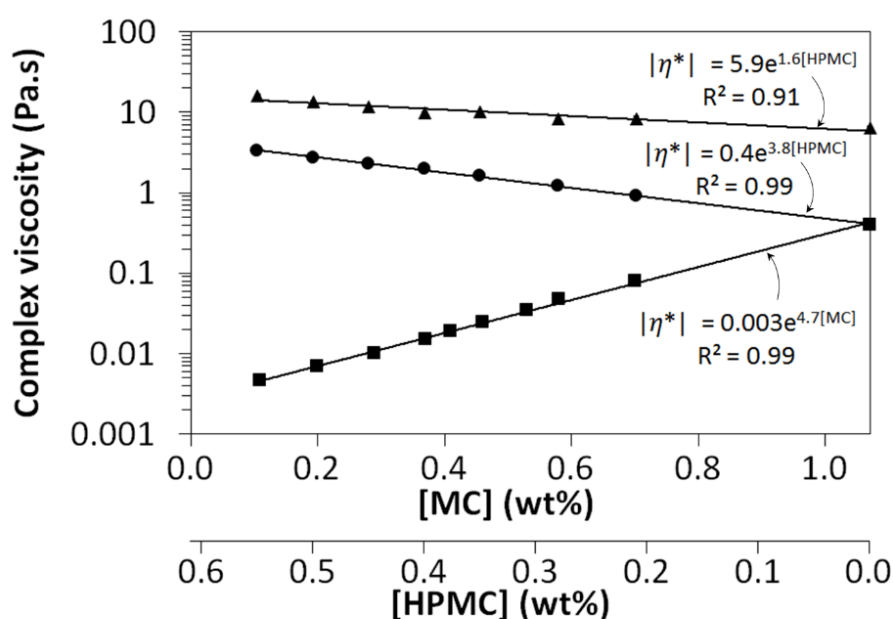
### **4.3. Results and discussions**

#### **4.3.1. Viscosity properties during batter preparation**

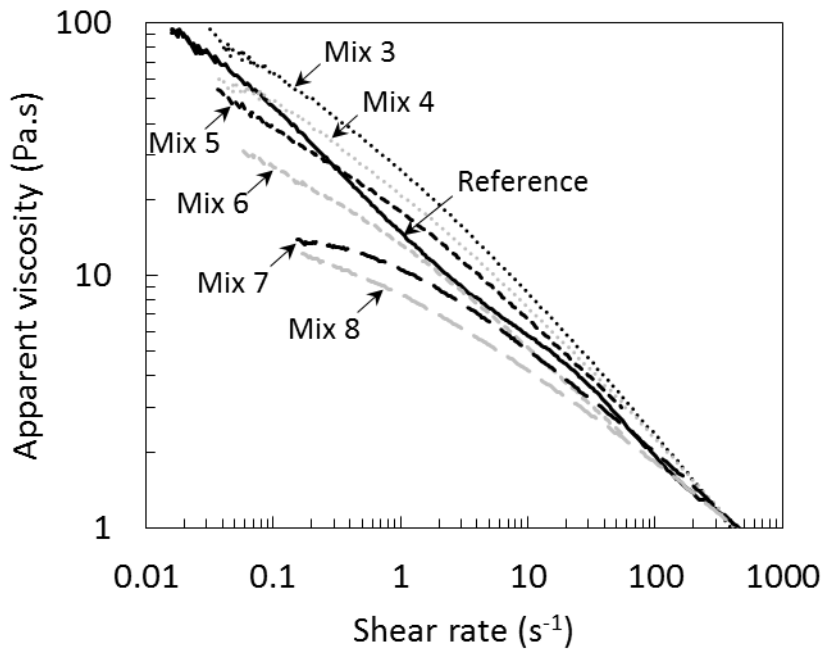
The first step of the process was the foaming of the cellulose derivative solutions. The compositions of the cellulose derivative mixes were chosen in order to have the same viscosity as in the batter without air under shear in foaming conditions (Bousquières et al., 2017), and thus favor in the same way air bubble incorporation. However, Bousquières et al. (2017) showed that the density of the resulting foam before starch incorporation depends on the HPMC/MC ratio. The higher this ratio, the lower the density. Moreover, even if air escapes during starch incorporation, the ranking of the batters versus their density does not change. Figure 41 shows the evolution of the complex viscosity measured at 1 Hz (small deformation, rather small average shear rate). The higher the HPMC concentration in the mix, the higher the complex viscosity. As a comparison, the complex viscosity of an MC-alone solution was also measured. It logically increased with MC concentration but always remained much smaller than in the mixes, even those with small HPMC concentration. Even if these measurements were not performed at the Newtonian plateau they show that HPMC brings a higher viscosity in small shearing rate conditions which can limit the bubble air loss after foaming but also during the starch incorporation at lower rotation speeds. The incorporation of starch leads to an increase in complex viscosity, probably due not only to a steric effect with a great number of starch granules present in the batter, but also to the cold water binding capacity (usually around 0.3 g of water/g of dry corn starch (Wootton & Bamunuarachchi, 1978)). The latter is small in comparison to the absorption occurring during gelatinization

(usually around 20 g of water/g of dry corn starch (Sandhu & Singh, 2007)) but is not negligible. In order to complete the characterization of the batters (with starch and without air) before baking, the evolutions of the apparent viscosities versus shear rate were measured (Figure 42). All mixes presented a shear-thinning behavior and the same viscosity at  $270 \text{ s}^{-1}$ . However, the higher the HPMC/MC ratio, the lower the shear-thinning index. Moreover, the viscosity at low shear rates increased with the HPMC/MC ratio, which confirms the large contribution of HPMC to the air bubble retention through its higher thickening effect especially at low shear rates.

Nevertheless, even if the density decreased with the increase in HPMC proportion, incorporating a high proportion of HPMC led to very inhomogeneous crumb cellular structures with formation of big chimney-like holes (Bousquière, et al., 2017). A more equilibrated proportion of HPMC and MC in the model sponge cake helped to obtain a homogeneous crumb. The evolution of the cellulose derivatives' properties during baking is also important in the crumb cellular structure building.



**Figure 41 :** Evolution of the complex viscosity of the solutions versus the cellulose derivative concentrations, for MC alone (■), for MC+HPMC (●) and for MC+HPMC+starch (▲), at 20 °C and 1 Hz.



**Figure 42 :** Evolution of apparent viscosity versus shear rate for the reference batter (real cake batter) and for model batters with different HPMC/MC concentrations (Mixes 3 to 8, Tableau 23).

#### 4.3.2. Gelling properties

Figure 43 shows the evolution of the storage modulus (a) and the  $\tan \delta$  (b) versus increasing temperature for the mixes 1 to 8 (Tableau 23) without (grey circles) and with (black triangles) starch. For all mixes, with and without starch, a first decrease in storage modulus  $G'$  is observed versus temperature. In the same range of temperature,  $\tan \delta$  increases slightly without starch and is almost constant with starch. These evolutions of  $G'$  and  $\tan \delta$  are in good agreement with the increase in thermal motion. For all mixes excepted the number 1 containing only 0.02 wt% of MC, a sharp increase in  $G'$  and a decrease in  $\tan \delta$  are observed. They correspond to the gelation of MC that occurs at 40 °C for MC alone at 2 wt% (Bousquières et al., 2017). However, the temperature of gelation evolves depending on the mix composition. It decreases from mix number 2 (60 °C) to mix number 8 (45 °C). With starch, curves with the same overall evolutions were obtained up to 65 °C. A second increase was then observed, corresponding to the contribution of starch swelling (starch granules occupied all the available space). Furthermore, they had absorbed a lot of water during their swelling, which led to a large increase in the MC and HPMC concentrations in the phase all around

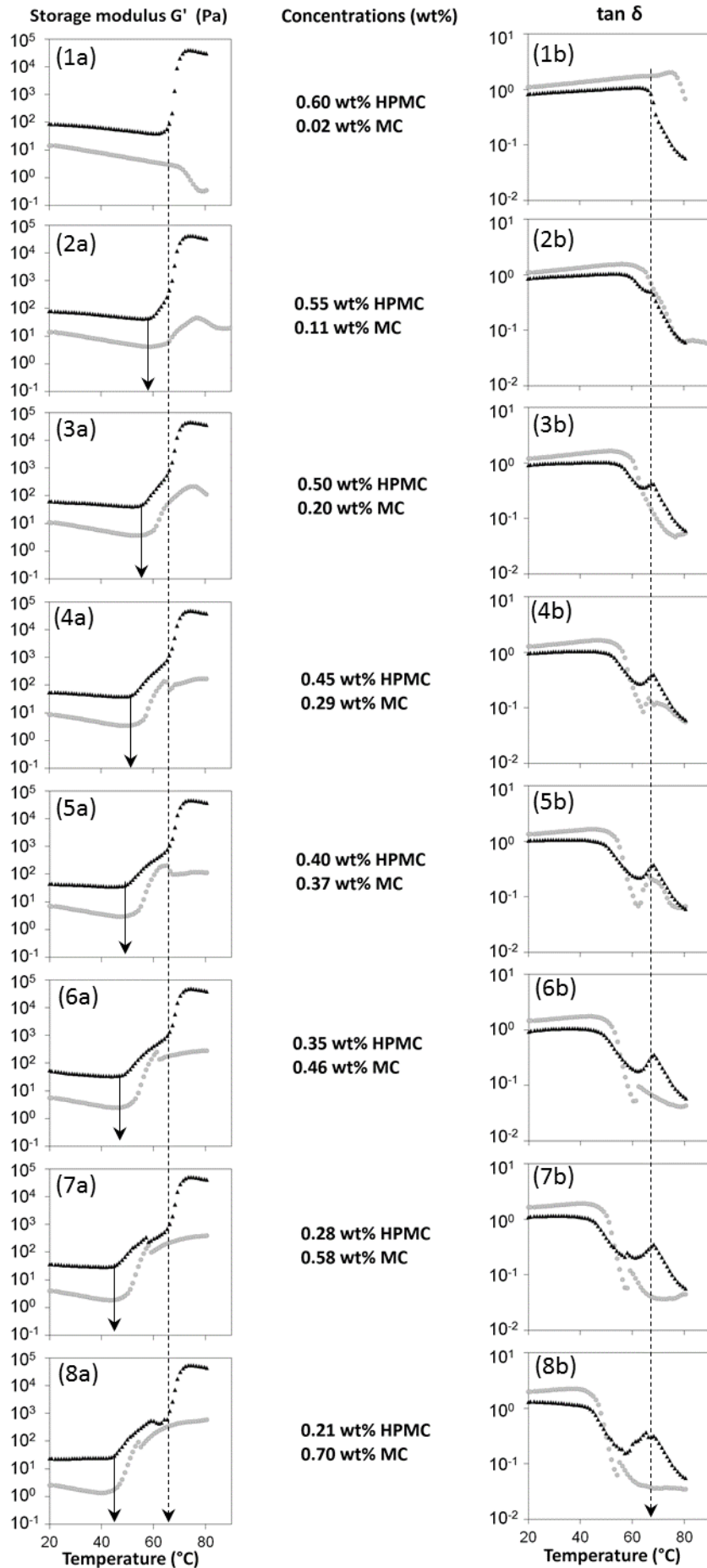
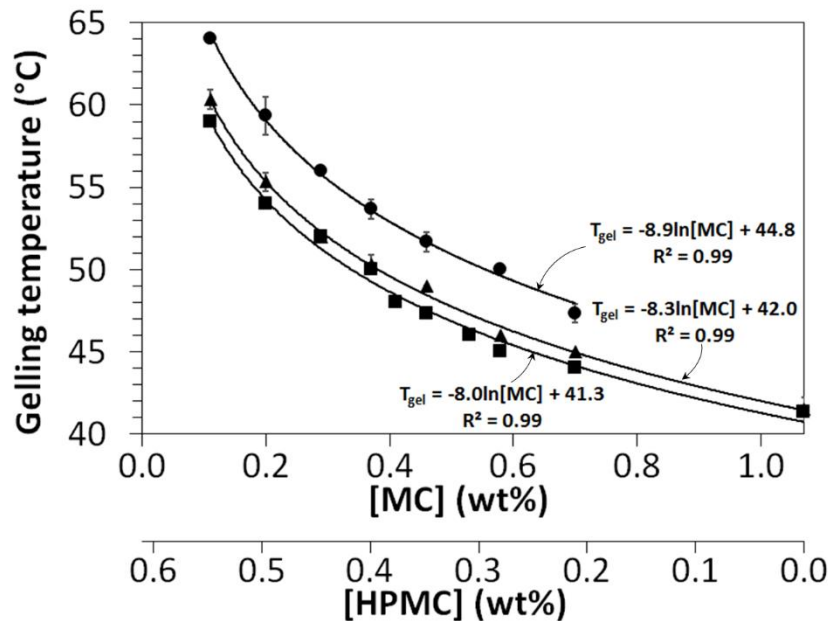


Figure 43 : Evolution of the storage modulus (letters a) and  $\tan \delta$  (letters b) for each cellulose derivative concentration (numbers corresponding to Tableau 23) versus temperature. Gray circles correspond to the solution of HPMC+MC in water and black triangles correspond to the batter. Dotted lines correspond to the gelatinization temperature of the starch and continuous lines correspond to the gelling of the MC.

starch granules. In the same time, a peak of  $\tan \delta$  centered on 68 °C was observed, which implies a reorganization of the system in that range of temperature. For mix number 1, containing only a very small proportion of MC (0.02 wt%), there is no trace of the MC gelation or the reorganization around 68 °C in presence of starch. Due to the HPMC content (0.6 wt%), this whole behavior seems to be governed by it, with a decrease in  $G'$  and an increase in  $\tan \delta$  between 70 °C and 80 °C (Figure 43 (1a) and (1b)).



**Figure 44 : evolution of the gelling temperature versus cellulose derivative concentrations of the solutions for MC (■), for MC+HPMC (●) and for MC+HPMC+starch (▲)**

The gelation temperatures, taken as the temperature of the first sharp increase in  $G'$ , were reported in Figure 44 for solutions with MC alone and HPMC/MC mixes, without and with starch. The three curves have the same shapes: they decrease versus increasing MC concentration following very similar logarithmic functions. The gelation temperature of the solution with MC alone decreases from 59 °C at 0.11 wt% down to 42 °C at 1.07 wt%. The HPMC/MC mixes show curves shifted of 5 °C to higher gelling temperatures. It means that the MC still goes through the sol-gel transition but that the HPMC impedes gel formation, probably due to steric hindrance. Moreover with starch, the sol-gel transition temperature curves for HPMC/MC mixes were shifted to lower temperatures. It could be due to the absorption of water by starch in cold water, which increased the concentration of cellulose

derivatives in the solvent. Unfortunately, as both HPMC and MC concentrations vary, it was not possible to gauge the overconcentration of HPMC+MC due to water absorption by starch in native form. However, in any case, these results show that the sol-gel transition temperature is governed by MC concentration. Bousquière et al. (2017) showed that a concentration of at least 0.37 wt% of MC was necessary to obtain a homogeneous cellular structure. Thus, a sol-gel transition temperature of at the most 54 °C seems to be necessary to avoid the formation of chimneys. However, increasing the MC concentration leads to a denser model sponge cake. Mixes number 5 and 6 seem to be good compromises for low density model sponge cakes with homogeneous cellular crumbs.

Image analysis was then used to study more precisely the impact of HPMC/MC mix compositions on the crumb cellular structure.

#### **4.3.3. Cellular structure of the model sponge cake crumbs**

Figure 45 shows the classification on the two principal components - PC1 and PC2 - map of granulometric curves obtained from crumb images for model cakes produced using mixes 3 to 8. Some images are also shown to help the visualization. The loadings of each principal component are given in Figure 46. They indicate the weight of each variable, thus the variables which mostly contribute to discriminate images. They help the interpretation of Figure 45 as curves were plotted against millimeters using the correspondence between image pixels and their resolution. A level of significance of 0.5 was arbitrary set for peak relevance (classical value for PCA analysis) and marked using two horizontal dotted lines. The peaks of Figure 46, kept for interpretation of Figure 45, are colored in grey.

Positive values of PC1 explained big cells (>1.4 mm) and medium cell walls (1.0 to 2.9 mm), and negative values of PC1 explained small grey objects - either small cells or holes in the walls (<0.8 mm). Positive values of PC2 explained medium cells (0.8 to 1.6 mm) and thin cell walls (<1.3 mm), and negative values of PC2 explained thick cell walls (>2.6 mm). These descriptions were reported on the axes of Figure 45 and images were carefully observed with the necessary help of these quantitative descriptions. In a first approach, the PC1 axis that holds 48% of the information opposes rather crude crumb cellular structures (positive part) to finer ones (negative part). PC2 holds only 28% of the information and is more difficult to interpret. However, diagonal interpretations can be proposed. It seems that more inhomogeneous crumb cellular structures are localized in the upper right quarter, while more homogenous



ones are in the bottom left quarter, thus defining a third diagonal axis. Furthermore, a higher quantity of small openings (small darker holes in a bigger one) are visible in the upper left quarter while there is almost no opening for structures located in the bottom right quarter (fourth axis). These observations of different axes in the PCA map and interpretations based on the loadings were also shown for cakes by Dewaest et al. (2016).

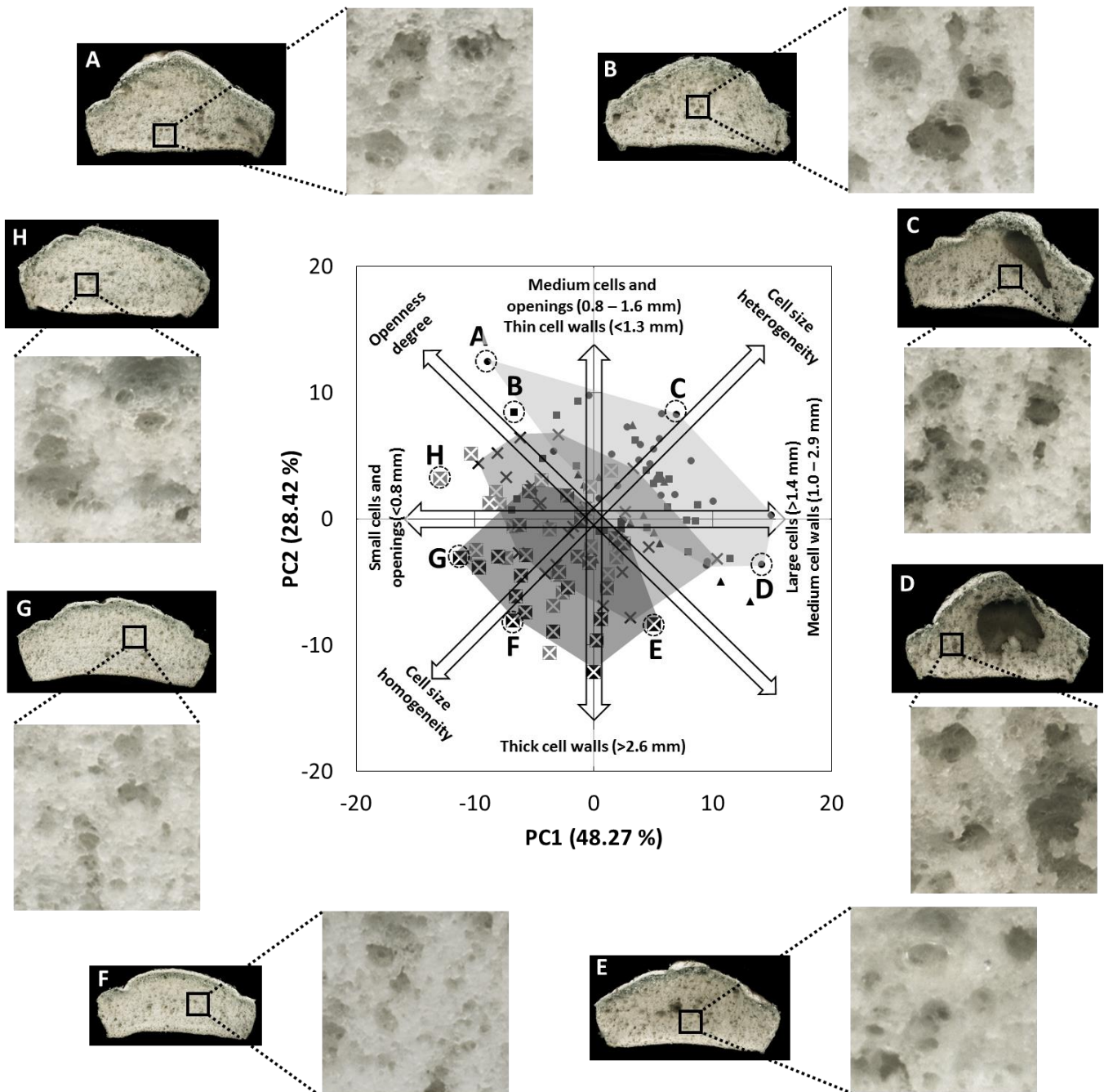
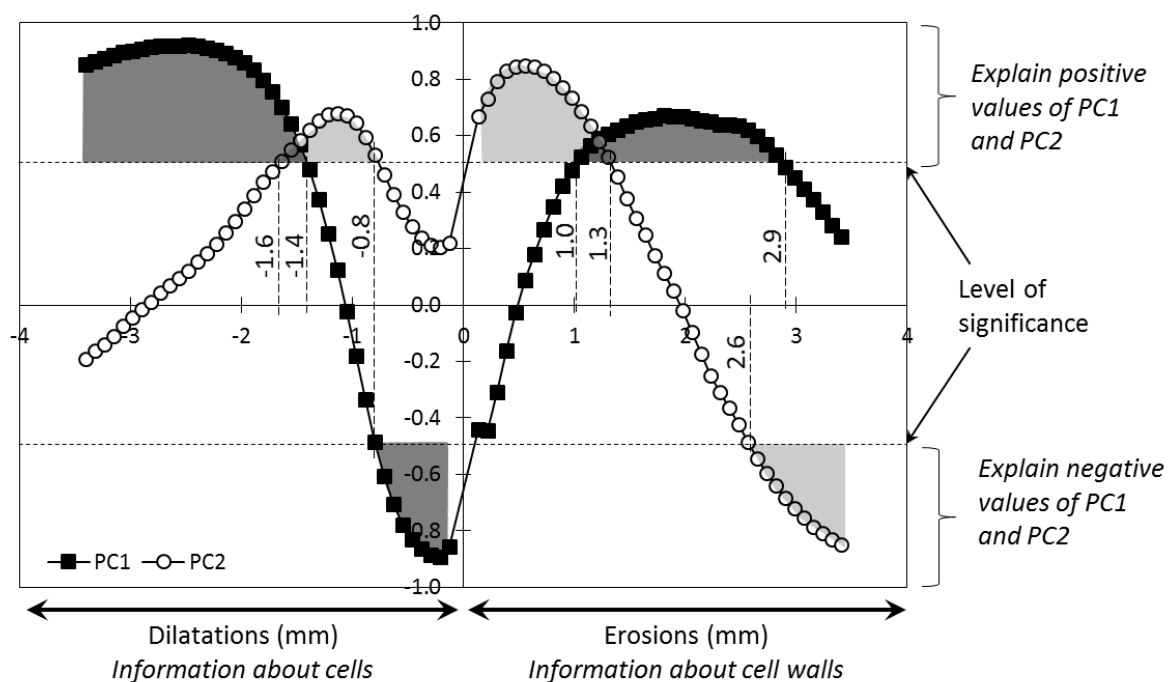


Figure 45 : Statistic classification (ACP) of all baked products. ●, ■, ▲, ×, ⊗ and ⊠ correspond to mixes 3, 4, 5, 6, 7 and 8, respectively. Light grey, grey and dark grey areas correspond to the dispersion for mixes 3, 6 and 8, respectively. Images acquired using the flatbed scanner matched with each point A to G for illustrating the structure of the crumb.

The images corresponding to the different mixes are spread on the PC1-PC2 map. Even if they cover a relatively large area, which shows the difficulty to reproduce exactly the same crumb structure with one recipe, the mixes are ranked according to their numbers and following the direction of the third axis. Mixes 3 are localized on the upper part of the third axis (upper right quarter) and mixes 8 are at the opposite. This axis is thus clearly governed by the HPMC/MC composition with a double action: HPMC to keep bubbles trapped and MC to avoid major coalescence and formation of chimneys. However, for each recipe, images are spread along the fourth axis (number of openings) due to a difficulty to reproduce the model batter preparation and especially the air repartition. It seems that the starch incorporation step was particularly sensitive with a big influence on the final air content and repartition in the model sponge cake. The effect of the starch mixing time was therefore specifically studied.



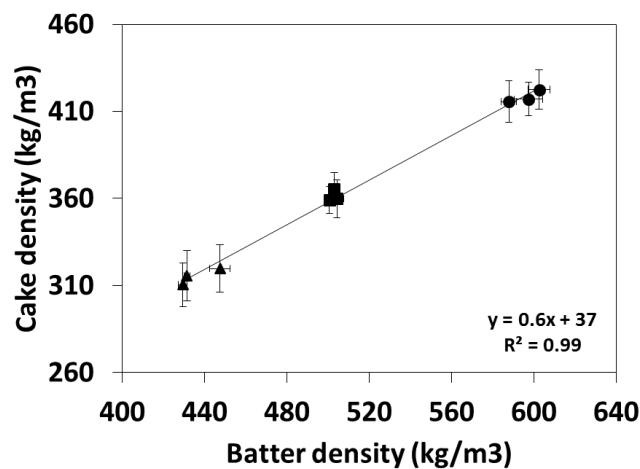
**Figure 46 :** Loadings of first and second principal components of the general PCA (Figure 5) versus millimeters of the size of the structuring element transformation. Level of significance was set at 0.5.

#### 4.3.4. Effect of the mixing time on the structure after baking

To incorporate starch to the foam and to retain a maximum of air, a gentle mixing at low speed was required. The foam contains air bubbles of 300  $\mu\text{m}$  in average (determined by image

analysis). When incorporated, the starch dry powder reaches the foam surface and is gently mixed. However, when dispersed in the foam, the starch powder disaggregates in individual starch granules of about 14  $\mu\text{m}$  (as determined by laser granulometry). The starch granules are very rigid and act like “small stones” regarding air/liquid bubble interfaces that are consequently broken. Thus, it was possible to increase or decrease the quantity of air in the batter by decreasing or increasing respectively the mixing time after starch addition.

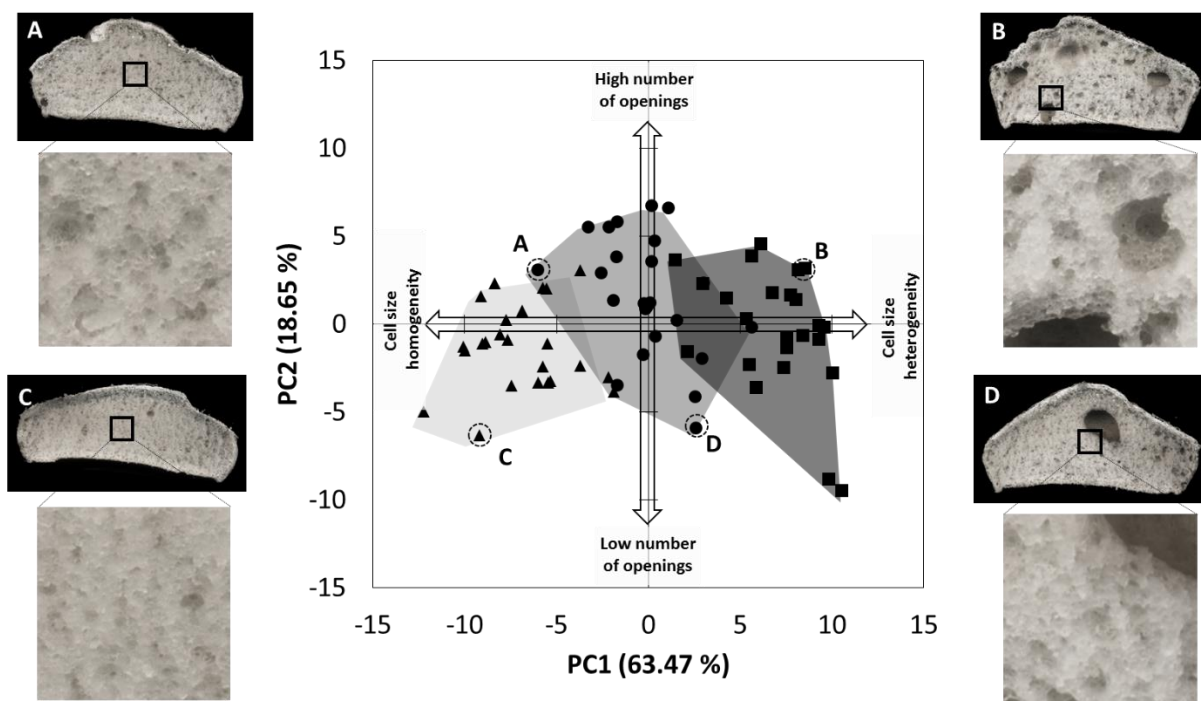
The densities of model batters and the corresponding sponge cakes obtained with three mixing times after starch addition are reported in Figure 47. The higher the mixing time after starch addition, the higher the density of the batter and thus the higher the air loss during the mixing. Moreover, the density of the model sponge cake was proportional to the model batter density. This result is in agreement with those obtained by Bousquière et al. (2017) for series of mixes with different HPMC/MC ratios. It seems that the addition of starch causes a major rupture of air/water interfaces with a lot of bubble coalescence. If the mixing after starch addition is extended, the batter will contain fewer and larger bubbles and a coarser crumb cellular structure would probably be obtained.



**Figure 47 : Relationship between batter density (before baking) and cake density (after baking). Each point corresponds to one production and is an average of 3 measurements for the batter density and an average of 6 products for the cake density. ■, ▲ and ● correspond to mix 6 with same, higher and lower mixing time after adding starch, respectively.**

In order to confirm this hypothesis the crumb structures of three model sponge cakes were characterized using morphological mathematics coupled with a PCA analysis. They were prepared with the HPMC/MC mix number 6 with normal process, with either a lower (1 min)

or higher (6 min) mixing time after adding starch. Results are reported in Figure 48. A total of 81% of the information is represented in the PC1-PC2 plan. Structures are differentiated with the PC1 axis (63% of the information), from products with inhomogeneous crumb cellular structures on the right to more homogeneous ones on the left. Surprisingly, the most homogeneous cellular structures are the less-aerated ones for which the mixing in presence of starch lasted the longest. On the contrary, the most inhomogeneous cellular structures are obtained for the shorter mixing time and thus the least dense batter. It seems that when starch is added, most of the bubble coalescence occurs quickly. Extended mixing leads to additional bubble scission and a decrease in their average diameter.



**Figure 48 :** Statistic classification (ACP) of baked products from mix 6 (●), mix 6 with more air in the batter, 1 min of mixing with starch (■) and mix 6 with less air in the batter, 6 min of mixing with starch (▲). Light gray, gray and dark gray areas correspond to the dispersion of each product.

The PC2 axis represents only 18% of the information and the areas of dispersion of each product are not separated regarding this axis. However, looking carefully at images (Figure 48) and loadings (results not shown), it seems that it ranks images versus the numbers of openings. Once again, small variations in the opening degree appear in the different repetitions, and the mechanisms behind these variations must be elucidated. They can be

linked to the extent to which the starch powder is dissociated after addition to the foam and/or to the state of the cellulose derivatives at the interface when starch is added.

However, the most important results of a modification of the mixing time after starch addition are the model cake density and the homogeneity of the crumb cellular structure. With exactly the same composition it is then possible to produce different cellular structures.

#### **4.3.5. Schematic representation of the model batter and model sponge cake formation at different scales**

From the results obtained at the different steps of the process both on simple cellulose derivative solutions and gels and on more complex model batters and sponge cakes, a schematic representation of the actions of the different components at three different scales was proposed (Figure 49). At the first step, the cellulose derivatives were solubilized in water. The solution was then mixed at high speed in order to develop a foam containing bubbles of 300  $\mu\text{m}$  of diameter in average. Because the MC chains were nine times shorter than the HPMC ones, it was supposed that MC adsorbed first at the air/water interface. However, HPMC adsorbed also at the interface because MC alone was not able to stabilize the foam. It would be interesting to study the competition for the interface of the two cellulose derivatives in order to complete the understanding of their respective contributions. Starch was then added and the foam was mixed at low speed to minimize air loss (third step). However, a great part of the air is still lost, in proportion to what was incorporated before starch addition (Bousquières et al., 2017). It was also supposed that cellulose derivatives adsorbed at the starch interface because of their coating property (Meyers, 1990). At the fourth step started the baking. MC gelled between 40 °C and 60 °C (depending on its concentration) by forming hydrophobic bonds. From 60 °C to 90 °C, HPMC was supposed first to decrease the viscosity at about 70 °C and second to gel at about 80 °C (see Figure 43(1a)). However starch gelatinized at the same time and because the water quantity was the limiting factor, the viscosity decrease and the gelling of HPMC were here neglected. It was not sure that HPMC had enough time or water to gel. In addition it appeared that starch took water from the MC gel. Finally the baked product presented a variety of crumb cellular homogeneities but also of opening degrees. At a mesoscale, in the cell walls, swollen starch granules occupy all the space and hold a great part of the water. The HPMC-MC gel network was “dehydrated” when starch

gelatinized, which decreases the ability of the hydrophobic bounds to break apart when the temperature decreases.

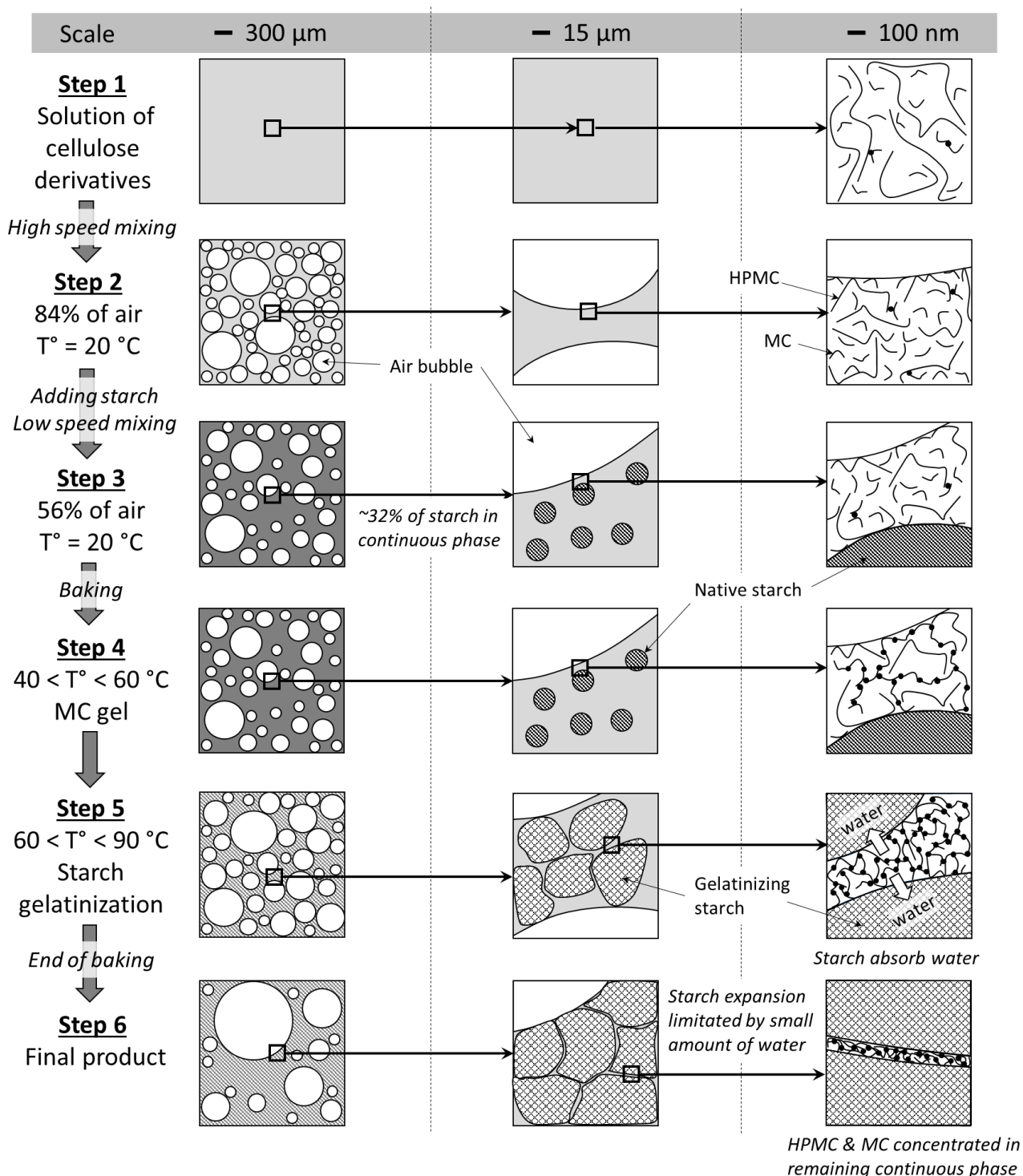


Figure 49 : Mechanism of the structuring of the model product at each step of the process.

Black points correspond to hydrophobic links.

#### 4.4. Conclusion

Macroscopic and microscopic analyses in very simple systems and model cakes mimetic of a real sponge cake were used to explain the contribution of cellulose derivatives to the structure development at the different steps of the process. Both HPMC and MC are useful: HPMC is required to introduce and to keep air bubbles during foaming, while MC is necessary to cellular structure setting without creation of big chimneys. Starch addition is determinant for the final structure, particularly the moment of its incorporation. Furthermore it has an impact on the gelation temperature of the batter.

Based on these results it is already possible to create a wide variety of cellular structures even using exactly the same composition.

#### 4.5. Acknowledgements

The authors thank Bertrand Heyd and Marine Dewaest for the fruitful discussion about image analysis.

#### 4.6. Bibliography

- Abdel-Aal, E. M. (2009). Functionality of Starches and Hydrocolloids in Gluten-Free Foods. In E. Gallagher (Ed.), *Gluten-Free Food Science and Technology*. Oxford, UK: Wiley-Blackwell.
- Armero, E., & Collar, C. (1996a). Antistaling additive effects on fresh wheat bread quality. *Food Science and Technology International*, 2(5), 323–333.
- Armero, E., & Collar, C. (1996b). Antistaling Additives, Flour Type and Sourdough Process Effects on Functionality of Wheat Doughs. *Journal of Food Science*, 61(2), 299–303.
- Ashwini, A., Jyotsna, R., & Indrani, D. (2009). Effect of hydrocolloids and emulsifiers on the rheological, microstructural and quality characteristics of eggless cake. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 700–707.
- Bárceñas, M. E., & Rosell, C. M. (2005). Effect of HPMC addition on the microstructure, quality and aging of wheat bread. *Food Hydrocolloids*, 19(6), 1037–1043.
- BeMiller, J. N. (2011). Pasting, paste, and gel properties of starch–hydrocolloid combinations. *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 386–423.
- Bodvik, R., Dedinaite, A., Karlson, L., Bergström, M., Bäverbäck, P., Pedersen, J. S., ... Claesson, P. M. (2010). Aggregation and network formation of aqueous methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 354(1-3), 162–171.
- Bousquières, J., Bonazzi, C., & Michon, C. (2017). Rational design to develop a non-reactive model food imitative of a baked cereal product by replacing the functional properties of ingredients. Accepted with minor corrections in *Food Hydrocolloids*.
- Cernela, J., Heyd, B., & Broyart, B. (2014). Evaluation of heating performances and associated variability of domestic cooking appliances (oven-baking and pan-frying). *Applied Thermal Engineering*, 62(2), 758–765.
- Chevillard, C., & Axelos, M. A. V. (1997). Phase separation of aqueous solution of methylcellulose. *Colloid & Polymer Science*, 275(6), 537–545.
- Correa, M. J., Añón, M. C., Pérez, G. T., & Ferrero, C. (2010). Effect of modified celluloses on dough rheology and microstructure. *Food Research International*, 43(3), 780–787.
- Davidou, S., Le Meste, M., Debever, E., & Bekaert, D. (1996). A contribution to the study of staling of white bread: effect of water and hydrocolloid. *Food Hydrocolloids*, 10(4), 375–383.

- Dewaest, M., Villemejeane, C., Berland, S., Neron, S., Clément, J., Verel, A., & Michon, C. (submitted). Sponge cake texture characterization combining image analysis and mechanical measurement: effects of formulation. *J. Texture Studies*.
- Hager, A.-S., & Arendt, E. K. (2013). Influence of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), xanthan gum and their combination on loaf specific volume, crumb hardness and crumb grain characteristics of gluten-free breads based on rice, maize, teff and buckwheat. *Food Hydrocolloids*, 32(1), 195–203.
- Haque, A., Morris, E. R., & Richardson, R. K. (1994). Polysaccharide substitutes for gluten in non-wheat bread. *Carbohydrate Polymers*, 25(4), 337–344.
- Hirrien, M., Chevillard, C., Desbrières, J., Axelos, M. A. ., & Rinaudo, M. (1998). Thermogelation of methylcelluloses: new evidence for understanding the gelation mechanism. *Polymer*, 39(25), 6251–6259.
- Jia, C., Huang, W., Ji, L., Zhang, L., Li, N., & Li, Y. (2014). Improvement of hydrocolloid characteristics added to angel food cake by modifying the thermal and physical properties of frozen batter. *Food Hydrocolloids*, 41, 227–232.
- Kato, T., Yokoyama, M., & Takahashi, A. (1978). Melting temperatures of thermally reversible gels IV. Methyl cellulose-water gels. *Colloid and Polymer Science*, 256(1), 15–21.
- Lassoued, N., Babin, P., Della Valle, G., Devaux, M.-F., & Réguerre, A.-L. (2007). Granulometry of bread crumb grain: Contributions of 2D and 3D image analysis at different scale. *Food Research International*, 40(8), 1087–1097.
- Li, L., Thangamathesvaran, P. M., Yue, C. Y., Tam, K. C., Hu, X., & Lam, Y. C. (2001). Gel Network Structure of Methylcellulose in Water. *Langmuir*, 17(26), 8062–8068.
- Meyers, M. A. (1990). Functionality of hydrocolloids in batter coating systems. In K. Kulp & R. Loewe (Eds.), *Batters and breadings in food processing*. St. Paul: The American Association of Cereal Chemists.
- Nasatto, P., Pignon, F., Silveira, J., Duarte, M., Nosedá, M., & Rinaudo, M. (2015a). Methylcellulose, a Cellulose Derivative with Original Physical Properties and Extended Applications. *Polymers*, 7(5), 777–803.
- Nasatto, P., Pignon, F., Silveira, J. L. M., Duarte, M. E. R., Nosedá, M. D., & Rinaudo, M. (2015b). Influence of Molar Mass and Concentration on the Thermogelation of Methylcelluloses. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 20(2), 110–118.
- Rojas, J. A., Rosell, C. M., & Benedito de Barber, C. (1999). Pasting properties of different wheat flour-hydrocolloid systems. *Food Hydrocolloids*, 13(1), 27–33.
- Sandhu, K. S., & Singh, N. (2007). Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. *Food Chemistry*, 101(4), 1499–1507.
- Séguineau de Préval, E., Ducept, F., Cuvelier, G., & Mezdoor, S. (2014). Effect of bulk viscosity and surface tension kinetics on structure of foam generated at the pilot scale. *Food Hydrocolloids*, 34, 104–111.
- Shelke, K., Faubion, J., & Hosene, R. (1990). The dynamics of cake baking as studied by a combination of viscometry and electrical-resistance oven heating. *Cereal Chemistry*, 67(6), 575–580.
- Tanaka, F. (1996). Phase formation of associating polymers: gelation, phase separation and microphase formation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 63, 23–40.
- The Dow Chemical Company. (2002). *Methocel Cellulose Ethers - Technical Handbook*. USA.
- Toufeili, I., Dagher, S., Shadarevian, S., Nouredine, A., Sarakbi, M., & Farran, M. (1994). Formulation of gluten-free pocket-type flat breads - Optimization of methylcellulose, gum-arabic, and egg-albumin levels by response-surface methodology. *Cereal Chemistry*, 71(6), 594–601.
- Wootton, M., & Bamunuarachchi, A. (1978). Water Binding Capacity of Commercial Produced Native and Modified Starches. *Starch - Stärke*, 30(9), 306–309.
- Wüstenberg, T. (2015). *Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications*. Weidheim, Germany: Wiley-VCH.
- Zhang, L., Wang, Y., Yu, L., Liu, H., Simon, G., Zhang, N., & Chen, L. (2014). Rheological and gel properties of hydroxypropyl methylcellulose/hydroxypropyl starch blends. *Colloid and Polymer Science*, 293(1), 229–237.





Partie II : Propriétés  
fonctionnelles des dérivés de  
cellulose et impact sur la  
structure – tension de surface



## **MULTISCALE EVALUATION FROM ONE BUBBLE TO THE FOAM OF SURFACE ACTIVE PROPERTIES OF CELLULOSE DERIVATIVES USED FOR A STARCHY MODEL SPONGE CAKE**

*Food hydrocolloids, submitted, December 2<sup>nd</sup> 2016*

D. Huc-Mathis\*, J. Bousquières, M. Mamou, C. Bonazzi, C. Michon

*UMR GENIAL, AgroParisTech, INRA, Université Paris-Saclay, 91300, Massy, France*

---

### **Abstract**

Interfacial properties of cellulose derivatives (HPMC and MC) were studied to understand their role in structuring a foam during the whipping process of a solution. Multiscale studies were performed to explain macroscopic observations with microscopic mechanisms. Results showed that HPMC was more flexible and had higher viscosity and shear-thinning properties than MC, which in turn diffused quicker to the interfaces because of a smaller molecular weight. Both hydrocolloids showed a good ability to stabilize interfaces through their surface tensions and dilatational moduli measured by static and dynamic tensiometry, respectively. However, only solutions of HPMC and HPMC+MC were able to develop a stable foam. MC formed more rigid interfaces and too high an interface elasticity could lead to a harder fractionation of bubbles. Moreover its lower viscosity measured at low shear rate could explain its incapability to keep bubbles in the bulk just after their formation. HPMC and MC have complementarity and synergistic effects when used together since a foam with much smaller bubbles is formed after only 2 min of whipping. Indeed bubble size was immediately smaller for solutions of HPMC+MC than for HPMC alone, with similar final air quantity. Finally, a hypothesis about the structuring mechanism of cellulose derivatives at air/water interfaces was proposed. MC would adsorb first at the interface and stabilize it but also increase its rigidity too much, hence its fragility against high mechanical stress. HPMC would come afterwards to the interface, but through its higher flexibility it would contribute to a higher resistance of the interface to mechanical stress.

---

**Keywords:** cellulose, air/water interface, tensiometry, viscoelasticity, functional properties

## 4.1. Introduction

Several high-molecular-weight polysaccharides are commonly used as additives in food, such as xanthan (E415), galactomannans (locust bean gum E410 or guar gum E412), gelatin (E428, E441), acacia gum (Arabic gum, E414) or cellulose derivatives like methylcellulose (MC, E461), hydroxypropyl methylcellulose (HPMC, E464) or carboxy methylcellulose (CMC, E466). The surrounding compositions of emulsions and foams are essential for the stability and functional properties of such dispersed systems. Conventionally, polymers are used for their water-holding ability and thickening properties, in order to increase the viscosity of the continuous phase, thus stabilizing the dispersed elements by immobilizing oil droplets or air bubbles for example. Moreover, despite their usual highly hydrophilic nature, some hydrocolloids may also be used for their surface active properties, thanks to a difference of polarity between different amino-acids (for proteins) or a given degree of substitution with hydrophobic groups (polysaccharides). Therefore, amphiphilic high-molecular-weight molecules can be obtained, leading to interesting surface active properties. Surface active hydrocolloids can reduce the surface tension by adsorbing at the interface. However, unlike low-molecular-weight surfactants which display well-defined hydrophilic and hydrophobic sites, the surface active properties of hydrocolloids will depend on the type and number of hydrophilic/hydrophobic sites and on their repartition on the backbone of the macromolecule, due to its stiffness and internal energy barriers (Pérez et al., 2008; Wollenweber et al., 2000). Indeed, from the analysis of the structure of adsorbed cellulose derivatives at an aqueous solution-organic liquid interface, it has been proposed that the more uniform the distribution of the substituents along the cellulose ether backbone, the lower the interfacial tension (Sarkar, 1984). Therefore, the organization of the macromolecule layer(s) at the interface is essential for the stability of all dispersed systems. For cellulose derivatives, the train-loop-tail model is often proposed (Camino, Pérez, Sanchez, Rodriguez Patino, & Pílosof, 2009; Pérez et al., 2008; Sarkar, 1984), where hydrophobic segments along the polymer chain organize themselves at the interface, forming trains which are separated by hydrophilic loops and tails that extend into the aqueous phase. Therefore, the ratio of these different segments and their repartitions along the polymer chain are key to consider, since unlike low-molecular-weight surfactants, macromolecules need not only to diffuse toward the interface but also to organize (and potentially reorganize) themselves after adsorption at the interface. This explains why

hydrocolloids also display a good steric hindrance at the interfaces (Huang, Kakuda, & Cui, 2001) through the formation of a viscoelastic film, thereby mechanically preventing unwanted interactions between dispersed elements (Wollenweber et al., 2000), like coalescence or flocculation. The resultant surface activity can be competitive (Pérez, Carrera Sánchez, Pilosof, & Rodríguez Patino, 2009) or even exceed that of proteins, as could be found for HPMC and MC over milk proteins (Arboleya & Wilde, 2005; Jara, Carrera Sánchez, Rodríguez Patino, & Pilosof, 2014; Zhao et al., 2009) or soy proteins (Martinez, Carrera Sanchez, Pizones Ruiz-Henestrosa, Rodríguez Patino, & Pilosof, 2007). The only drawbacks of such components are firstly that a food emulsifier or foaming agent should be able to diffuse and adsorb quickly at the interface in order to be realistic with process conditions; secondly that a small concentration should be enough to ensure the stabilizing properties. It is also necessary to evaluate the behavior of such hydrocolloids in different blends (Mezdour, Cuvelier, Cash, & Michon, 2007) and solvents, due to the complexity of food products formulas.

Therefore, the interfacial properties of polysaccharides such as cellulose derivatives in dispersed systems were studied in literature, especially for emulsions (Camino, Carrera Sanchez, Rodriguez Patino, & Pilosof, 2011; Gaonkar, 1991; Wollenweber et al., 2000) and foams (Arboleya & Wilde, 2005; Van den Berg et al., 2015). It is interesting to note that hydroxypropyl methylcellulose was more extensively studied than other cellulose derivatives. Moreover, blends of cellulose derivatives are rarely evaluated, in contrary with protein-polysaccharides mixes. Finally, it is to be noted that fewer studies focused on more complex - thus more realistic - products for the investigation of interfacial mechanisms (Bousquières, Bonazzi, & Michon, 2017b; Martínez-Cervera, Salvador, & Sanz, 2015; Zhao et al., 2009). Meanwhile, this approach would be of high interest for studying the functional properties of cellulose derivatives in more realistic conditions, particularly during the process. Bousquières et al. (2017a) studied the thickening and gelling behaviors of hydroxypropyl methylcellulose and methylcellulose with a view to building a model sponge cake. However, the characterization of the foaming stage and interfacial properties of the hydrocolloids were limited to global and indirect observations. A multi-scale strategy taking into account both air/water interfacial properties around a bubble and the physical features of the foam still needs to be evaluated.

The objective of the present study was to better understand the surface active properties of methylcellulose (MC) and hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), alone and in blend, at the

air/water interface and their resulting efficiency to stabilize a foam obtained by whipping. The investigation was led at two complementary scales: 1) the stabilization of one bubble, using static and dynamic tensiometry; and 2) the stabilization of a real foam during whipping, using overrun determination and light microscopy examination of bubbles, combined with image processing. This strategy allowed the evaluation of structure-function relationships of MC and HPMC in aqueous systems during air incorporation.

## 4.2. Materials and Methods

### 4.2.1. Characterization of cellulose derivatives

The hydrocolloids - HPMC (type K250M) and MC (type SGA7C) - were purchased from Dow Chemical (Midland, MI, USA). The Methoxyl substitution for MC is 27.5 – 31.5% (average value 30% corresponding to a 1.8 Methoxyl degree of substitution). For HPMC, the Methoxyl substitution is 19 – 24% (average value 22% corresponding to a 1.4 Methoxyl degree of substitution) and the degree of Hydroxypropyl substitution is 7 – 12% (average value 8.1%). The surface charges of the hydrocolloids were determined using zetametry (Nanosizer, Malvern, UK) in distilled water at 25 °C (3 repetitions, refraction index 1.33, dielectric constant 78.5). They were found to be very low, with  $-6.3 \pm 2.3$  mV for HPMC and  $-6.2 \pm 2.3$  mV for MC. Both of them can be considered as almost neutral.

The intrinsic viscosities were determined for HPMC and MC in distilled water using a MCR 301 rheometer (Anton Paar, Graz, Austria) using a double gap cylindrical measuring cell DG26.7-SN16282 (internal measuring gap = 0.422 mm; external measuring gap = 0.473 mm). The temperature was controlled with a Peltier system at  $25 \pm 0.1$  °C. Samples were submitted to a  $50 \text{ s}^{-1}$  shear rate during 1 min, in order to measure the viscosity ( $\eta$ , Pa.s). The specific viscosity ( $\eta_{spe}$ , without unit) was then calculated using Equation (13) and the viscosity of the solvent (purified water)  $\eta_{solvent} = 0.95 \pm 0.03$  mPa.s, which was determined under the same conditions as  $\eta$ .

$$\eta_{spe} = \frac{\eta - \eta_{solvent}}{\eta_{solvent}} \quad (13)$$

Four dilutions of the main hydrocolloid solutions were performed to determine the intrinsic viscosities ( $[\eta]$ , L.g<sup>-1</sup>): 1.25, 1.0, 0.83 and 0.50 g.L<sup>-1</sup> for HPMC and 5.0, 2.5, 1.25 and 1.0 g.L<sup>-1</sup> for MC. These ranges of concentrations were chosen in order to avoid any shear-thinning behavior of the HPMC and MC solutions for shear rates below 100 s<sup>-1</sup>. Three repetitions were carried out for each concentration (C, g.L<sup>-1</sup>).  $[\eta]$  was obtained by plotting the reduced specific viscosity ( $\eta_{red} = \eta_{spe}/C$ , L.g<sup>-1</sup>) against the hydrocolloid concentration (C, g.L<sup>-1</sup>), according to the Huggins equation (Equation (14)).

$$\eta_{red} = [\eta] + \lambda[\eta] \times C^2 \quad (14)$$

#### 4.2.2. Flow curve measurements

The apparent viscosities of cellulose derivative solutions were measured using a rheometer (CarriMed CSL2100, TA Instruments, New Castle, DE, USA) under the following conditions: shear rate from 0.01 to 700 s<sup>-1</sup> during 4 min, using a cone-plate geometry (diameter of 4 cm, angle of 3.58°, gap of 107 μm, with a sealed cover). The temperature was controlled by a Peltier plate and set at 25 °C. Experimental data for the highest shear rate values (>20 s<sup>-1</sup>) were fitted by a power law equation giving the shear-thinning index. All measurements were performed in triplicate.

#### 4.2.3. Dispersions of cellulose derivatives

Three types of hydrocolloid solutions were studied: hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) alone, methylcellulose (MC) alone and a mix of HPMC and MC. For the surface tension measurements, several dilutions were carried out (Tableau 24), while the foams were obtained based on more-concentrated solutions (Tableau 24), corresponding to the concentrations determined by Bousquières et al. (2017a) for the development of model sponge cakes.



Tableau 24 : Different studied HPMC and MC concentrations.

Applications	Hydrocolloids	Concentration (g.L <sup>-1</sup> )
Tensiometry	HPMC	5x10 <sup>-1</sup>
		2.5x10 <sup>-2</sup>
		5x10 <sup>-2</sup>
		5x10 <sup>-3</sup>
		2.75x10 <sup>-3</sup>
		2.5x10 <sup>-3</sup>
		5x10 <sup>-4</sup>
	MC	2.5x10 <sup>-2</sup>
		5x10 <sup>-2</sup>
		5x10 <sup>-3</sup>
		3.6x10 <sup>-3</sup>
		5x10 <sup>-4</sup>
	HPMC+MC	6.35x10 <sup>-3</sup> =2.75x10 <sup>-3</sup> (HPMC) + 3.6x10 <sup>-3</sup> (MC)
		12.7x10 <sup>-3</sup> =5.5x10 <sup>-3</sup> (HPMC) + 7.2x10 <sup>-3</sup> (MC)
Foaming	HPMC	9.6
	MC	16.8
	HPMC+MC	12.7 =5.5 (HPMC) + 7.2 (MC)

The dispersions of HPMC and MC were carried out in purified water at 80 °C. Each dispersion was left at ambient temperature under gentle mixing until it reached about 25 °C. The obtained solutions were left at 4 °C for 20 h under gentle mixing to complete the solvation and finally placed back at ambient temperature for 1 h before use.

#### 4.2.4. Surface tension measurements

Surface tensions ( $\sigma$ , mN.m<sup>-1</sup>) and surface pressures ( $\Pi(t) = \sigma_0 - \sigma(t)$ , with  $\sigma_0$  = initial surface tension, mN.m<sup>-1</sup>) were evaluated using a Tracker tensiometer (Teclis, Tassin, France), based on axisymmetric drop shape analysis at the air/water interface. Measurements were performed using a bubble volume of 8  $\mu$ L in a rising mode (air blown from the Teflon syringe into the hydrocolloid solution poured in a glass cuvette). The temperature was set at 25  $\pm$  1 °C. Each measurement was performed 3 to 5 times for each dilution, during 3 h. The Bond number was always higher than 0.2, which confirmed that the bubbles displayed the required Laplacian profile.

#### **4.2.5. Interfacial viscoelasticity**

Dynamic measurements were also carried out using the Tracker tensiometer (Teclis, Tassin, France), with bubble reference area of  $19 \text{ mm}^2$  (corresponding to the previous  $8 \text{ }\mu\text{L}$  volume) in a rising mode. Oscillations were performed during the global kinetics using a 20 s period and a 10% deformation amplitude for HPMC, MC and HPMC + MC respectively. After 10 s, at the beginning of the measurements, three active cycles were acquired (1 minute duration), followed by six blank cycles (2 minutes), during the whole monitoring of surface tension (from 4 to 10 h). The complex dilatational modulus ( $E^*$ ,  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), the real part or storage dilatational modulus ( $E'$ ,  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), the imaginary part or loss dilatational modulus ( $E''$ ,  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) and the phase angle or loss angle ( $\delta$ , °) were obtained for each solution by taking the average values from the three active cycles, at each time. The temperature was set at  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Each measurement was performed 3 times.

#### **4.2.6. Foaming protocol**

An HPMC solution ( $9.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), an MC solution ( $16.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) and an HPMC + MC mix ( $5.5 + 7.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) were foamed using KitchenAid (model 5KSM150, Benton Harbor, USA). These concentrations were chosen because they led to similar viscosities a close viscosity measured at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $270 \text{ s}^{-1}$  which corresponds to the maximum shear rate during foaming with the planetary mixer at speed 10 (Bousquières et al., 2017a). Using solutions with the same viscosity in foaming conditions allowed comparing them focusing on their interfacial properties. The foaming conditions were ambient temperature, volume of solution = 320 mL and speed 10. The solutions were foamed 18 minutes. Every 2 minutes, two samples were taken, the first one for the overrun evaluation and the second one for bubble observation in a plastic petri box using a light microscope. Three repetitions were performed for each solution. This non-continuous foaming protocol was validated in comparison with a continuous one, where the solution was changed after each sampling. No significant difference could be found between the two protocols (data not shown).

It is also important to note that a shear rate of  $270 \text{ s}^{-1}$  corresponded to an order of magnitude of 4 ms characteristic of the foaming process. This value was taken as the reference for a realistic time in order to analyze the results obtained at the two scales: one bubble and foam.

#### 4.2.6.1. Overrun determination

The air incorporation was measured by gently filling the foam in a syringe with a large cut cap, ensuring that the same foam volume was taken for each sample (20 mL) and avoiding as much as possible the foam disruption. The 20 mL of foam was weighted, as was the solution before foaming. The overrun (%) was calculated using the following equation (Equation (15)) with  $m_{\text{unwhipped solution}}$  = mass of solution before whipping and  $m_{\text{whipped solution}}$  = mass of solution after whipping.

$$\text{Overrun} = \frac{m_{\text{unwhipped solution}} - m_{\text{whipped solution}}}{m_{\text{unwhipped solution}}} \times 100 \quad (15)$$

#### 4.2.6.2. Light microscopy and image processing

Foam sampling was carried out with sealed Petri dishes. Five snapshots per sample were taken at a 2-fold magnification using a light microscope (MZ6, Leica, Germany to get at least 500 bubbles and to ensure the statistical representativeness of the sample (Mary et al., 2013). An automated image analysis procedure was developed with ImageJ (version 1.42q) and Matlab (version 7.9.0.529, MathWorks, USA) in order to quantify bubble size distributions and Sauter Diameter ( $D[3,2]$ ) of foams as described by Séguineau de Préval et al. (2014).

### 4.3. Results and Discussions

#### 4.3.1. Intrinsic viscosity and flow curves of cellulose derivatives

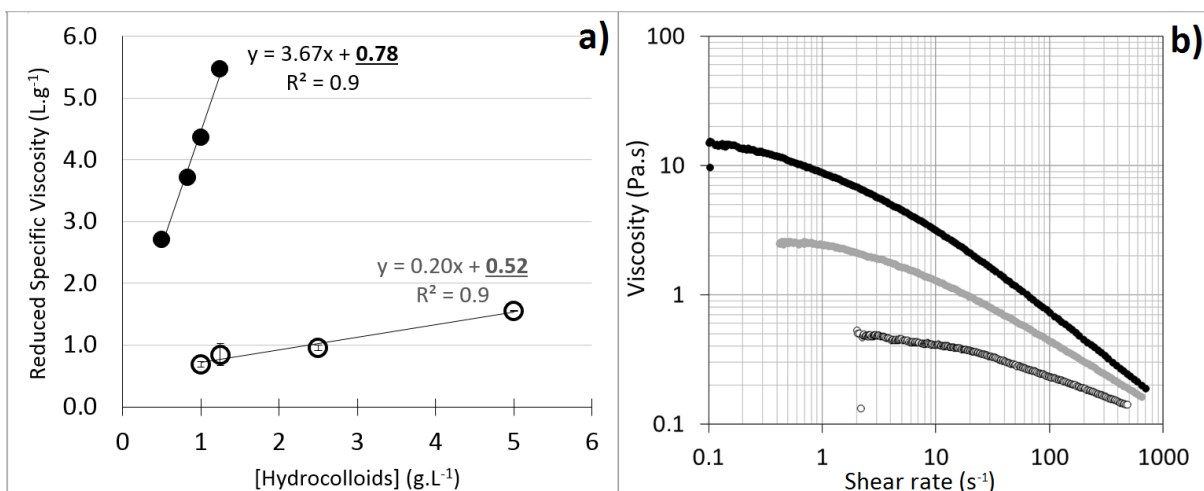


Figure 50: a) Determination of intrinsic viscosity of HPMC (●) and MC (○) in distilled water at 25 °C. Lines fitted with the Huggins equation  $\eta_{\text{red}} = [\eta] + \lambda[\eta]^2 \times C$ , with  $\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{spe}}/C$  ; b) Determination of the flow curves of 9.6  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  of HPMC (●), 16.8  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  of MC (○) and 12.7  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  of HPMC+MC (●) solutions in distilled water at 25 °C.

The fitted linear profiles on the reduced specific viscosity (Figure 50a) allowed determining the intercept, which corresponds to the intrinsic viscosity using the Huggins equation (Equation (14)), based on good correlation coefficients  $R^2$  (0.992 for HPMC and 0.990 for MC). The intrinsic viscosities of HPMC and MC in distilled water at 25 °C were respectively  $[\eta]_{\text{HPMC}} = 10.1 \text{ dL.g}^{-1}$  and  $[\eta]_{\text{MC}} = 4.3 \text{ dL.g}^{-1}$ , leading to Huggins coefficients  $\lambda$  of 3.35 for HPMC and 1.24 for MC. This result is in good agreement with the literature, where Keary (2001) found the same intrinsic viscosity for MC ( $4.3 \text{ dL.g}^{-1}$ ) and results a bit higher for HPMC ( $17.2 \text{ dL.g}^{-1}$ ), while Wollenweber et al. (2000) found higher values (from  $23.7$  to  $27.3 \text{ dL.g}^{-1}$ ) for three HPMCs. The order of magnitude is also consistent with other studies led on different hydrocolloids in water, with  $11.8 \text{ dL.g}^{-1}$  for HPC (Mezdour et al., 2007),  $13.4 \text{ dL.g}^{-1}$  for locust bean gum,  $12.7 \text{ dL.g}^{-1}$  for guar gum and  $168 \text{ dL.g}^{-1}$  for xanthan gum (Launay, Cuvelier, & Martinez-Reyes, 1997). Considering that the two principal factors affecting the magnitude of  $[\eta]$  are the chain length and the chain stiffness (E. R. Morris, Cutler, Ross-Murphy, & Rees, 1981), it is important to note that HPMC K250M displays a much higher molecular weight than MC SGA7C. Therefore, HPMC must be much more flexible than MC due to the 2.3-fold difference in intrinsic viscosity, compared to the 10-fold difference in molecular weight described by Sarkar et al. (1979) for MC SGA7C (163 kDa) and HPMC K250M (1771 kDa).

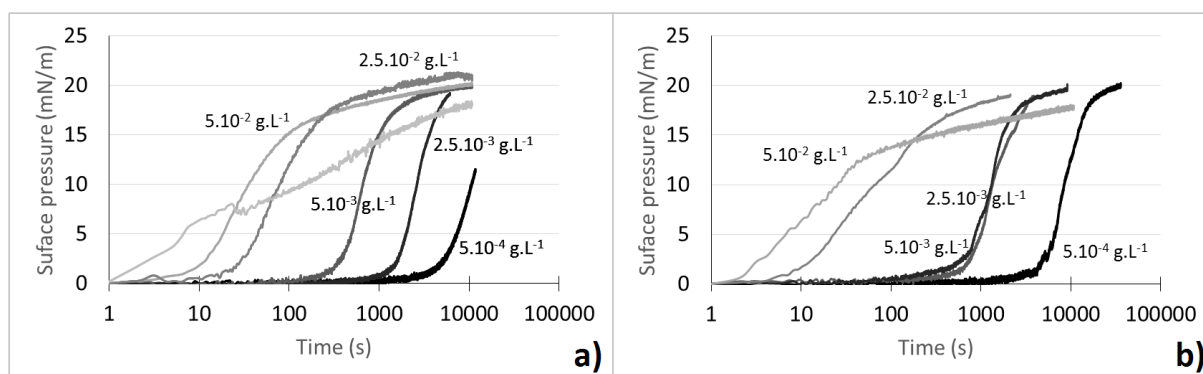
Flow curves were carried out on four decades of shear rate (Figure 50b). Indeed, the viscosity values at high shear rates such as  $270 \text{ s}^{-1}$  were close, with  $0.36 \pm 0.02 \text{ Pa.s}$  and  $0.17 \pm 0.004 \text{ Pa.s}$  for HPMC and MC respectively, while the first measurable viscosity at low shear rates (towards the Newtonian plateau) was 40 times higher for HPMC than MC, with respectively  $17.4 \pm 2.0 \text{ Pa.s}$  and  $0.44 \pm 0.06 \text{ Pa.s}$ . The shear-thinning index was also significantly different, with  $0.36 \pm 0.002$  for HPMC and  $0.68 \pm 0.004$  for MC. The HPMC+MC mix displayed an intermediary behavior, with a shear-thinning index of  $0.5 \pm 0.001$ , a viscosity of  $0.26 \pm 0.01 \text{ Pa.s}$  at  $270 \text{ s}^{-1}$  and a viscosity of  $2.4 \pm 0.2 \text{ Pa.s}$  towards the Newtonian plateau. In the shearing conditions of the foaming process the three solutions displayed viscosities of the same order of magnitude. The introduction of air bubbles during foaming is of the same easiness. However, at rest when the foaming process is over, their ability to keep the bubbles should be very different. Indeed the Stoke law links the bubbles' rising speed due to density differences to the viscosity of the continuous phase. Thus, since the HPMC solution presents a viscosity at low shear rates about 40 and 7 times higher than the MC and HPMC+MC solutions, respectively, it should show a higher foam stability.

### 4.3.2. One bubble scale – interfacial properties

The first objective was to better understand the surface active properties of the two cellulose derivatives. They were studied separately, then mixed together. Several indicators were investigated, with a view to being relevant with real phenomena, especially the whipping times. Indeed, in order to investigate the foam structure and stability, the interfacial properties were monitored during several hours, but also extrapolated towards very short times, as close as possible to the real duration of bubble creation during whipping under  $270 \text{ s}^{-1}$  shear rate, i.e 4 ms.

#### 4.3.2.1. Static tensiometry measurements

The surface tensions of HPMC and MC were investigated for different dilutions to estimate the evolution of lag time and equilibrium surface tension with concentration. The kinetics of surface tension  $\sigma = f(t)$  for HPMC and MC are displayed on Figure 51.

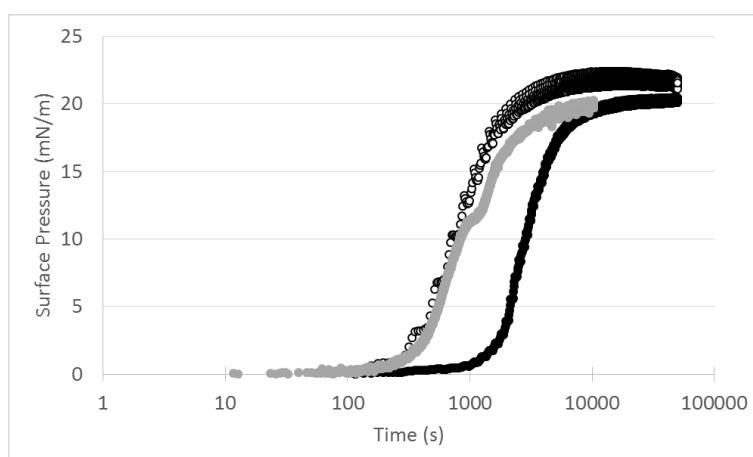


**Figure 51: Evolution of surface tension with time ( $V = 8 \mu\text{L}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , air in cellulose derivatives dispersion) for a) HPMC and b) MC. The different concentrations in hydrocolloids were  $5.10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$ ,  $2.5.10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ ,  $5.10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ ,  $2.5.10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ ,  $5.10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$  (from right to left for HPMC and MC) and  $5.10^{-1} \text{ g.L}^{-1}$  (for HPMC only, end left curve in figure a).**

For all studied solutions the surface pressure ( $\Pi(\log t)$ ) started from zero and began to increase after a time period called “lag time”, which corresponds to the total coverage of the surface by the macromolecules. The increase in surface pressure corresponded to the adsorption of an increasing number of macromolecules that can reach the interface thanks to a reorganization of the already-adsorbed ones. Finally most of the curves seemed to tend to a maximum around  $20 \text{ mN/m}$ , which corresponds to a saturation of the interface and seems

to give the same level of interface stabilization for HPMC and MC. The corresponding equilibrium surface tension  $\sigma_{eq}$  of about  $52 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  is in good agreement with results from the literature, where the common range for  $\sigma_{eq}$  is 40 to  $48 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  for cellulose derivatives such as MC, HPMC and HPC in water at  $20^\circ\text{C}$  or  $25^\circ\text{C}$  for the air/water interface (Arboleya & Wilde, 2005; Camino et al., 2009; Martinez et al., 2007; McNally & Zografis, 1990; Mezdour et al., 2007; Pérez et al., 2008). Moreover, Gaonkar (1991) determined that all tested HPMCs displayed slightly better interfacial properties than MC, with a  $\sigma_{eq}$  of  $49.8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  for MC and  $51.5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  for the HPMC at the air/water interface.

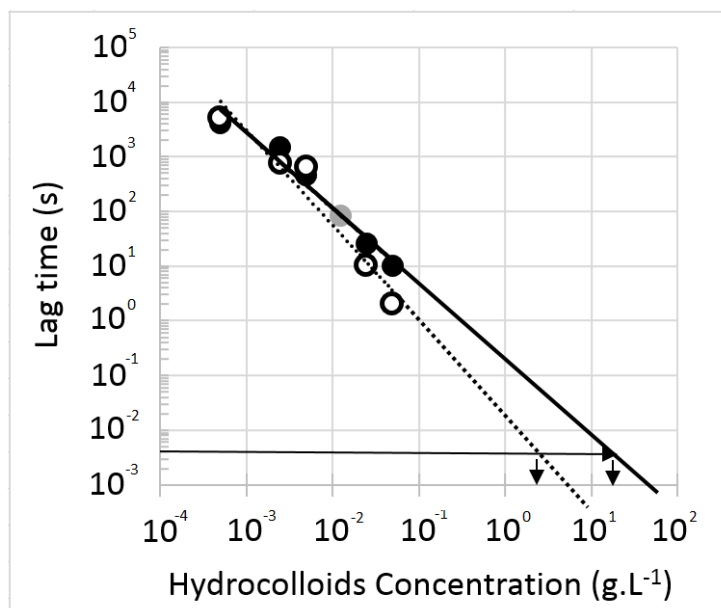
However, the diffusion lasted longer with HPMC than with MC, since the lag time was shorter for MC than HPMC for concentrations above  $10^{-2} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . This result is consistent with the difference in hydrodynamic volume between the two hydrocolloids, which can explain the faster diffusion of MC, since the intrinsic viscosity of HPMC is 2.3 times higher than that of MC in water. The two cellulose derivatives thus displayed complementary interfacial properties, MC being able to adsorb faster at the air/water interface, while HPMC is a slightly better stabilizer at the equilibrium. Finally, it can also be noted that for a given cellulose derivative all the surface pressure curves tend to similar values at long times.  $\Pi_{eq}$  seemed independent of the concentration in the studied range  $5\cdot 10^{-1} - 5\cdot 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , which means the saturation concentration should be very low for these two hydrocolloids. However, it also seemed that no real plateau value was reached, even after 10 000 s. This might be due to the formation of successive layers for both HPMC and MC during a very long time, especially when the concentration is very small, and would lead to a multilayers phenomenon.



**Figure 52: Evolution of surface tension with time ( $V = 8 \mu\text{L}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , air in cellulose derivatives dispersion) for HPMC  $2.75\cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (●), MC  $3.6\cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (○) and HPMC + MC  $6.35\cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (●)**

The HPMC + MC mix displayed an intermediary equilibrium surface tension between HPMC alone and MC alone. The study was carried out during up to 24h (86,400 s) on solutions prepared with the real concentrations used for foaming, but diluted 1 000 times in order to detect the lag times (Figure 3). At first, the curve obtained for the HPMC+MC mix is superimposed with the MC alone one, until 1 000 s. Then, the mix curve shows a shoulder and separates from the MC one. Exactly at the same time, the HPMC solution's lag time is ending (Figure 52). Finally, the HPMC+MC mix curve joins the HPMC one at long times. Therefore, if no specific synergistic or antagonist effect could be observed when mixing the two cellulose derivatives, it seems that MC is coming first at the air/water interface, followed afterwards by HPMC. The mix behaved like MC at first, then as an intermediary between MC and HPMC, and was finally driven by HPMC.

It is also important to consider these results in terms of process conditions. The bubble creation time during whipping is short, and the air/water interface needs to be stabilized under a very short time in order to avoid their coalescence which would lead to a foam breaking. Since the tensiometer is not able to acquire data with a time unit shorter than 1 s, it was interesting to extrapolate the evolution of lag time versus concentration, towards very short times, such as 1 to 10 milliseconds. The data obtained in the concentration range  $5 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  could be well fitted ( $R^2 = 0.96$  for HPMC and  $R^2 = 0.94$  for MC) with power laws that can be extrapolated to higher concentrations in the range of concentrations used for preparing the model sponge cake, but also to lower times in agreement with those applied during foaming (Figure 53).



**Figure 53: Evolution of the lag time with the concentration of HPMC (●), MC (○) and HPMC+MC (●). The black arrows represent the concentration values corresponding to the characteristic timing of the foaming process (4 ms)**

Below  $10^{-2}$  g.L<sup>-1</sup>, the lag times of HPMC and MC were very close. The rate of diffusion to the interface can be neglected with regards to the very low probability for a macromolecule to be near the interface and adsorb itself. However, towards more concentrated *i.e.* more realistic solutions, the lag-time diverged, as it became shorter for MC than for HPMC. When extrapolating the times towards our whipping reference, the appropriate concentrations would be 17 and 2.5 g.L<sup>-1</sup> for HPMC and MC respectively, in order to obtain a 4 ms lag time (see black arrows on Figure 3). Likewise, for realistic concentrations such as the ones used for the foaming test, the corresponding lag times should be 19 ms for HPMC (with a concentration of 5.5 g.L<sup>-1</sup>) and 0.7 ms for MC (with a concentration of 7.2 g.L<sup>-1</sup>). Due to this 28-fold difference, at short times MC appeared to be much more efficient and quickly adsorbing at the air/water interface than HPMC. Moreover, for surface activity purposes, MC would always be in excess during the present foaming conditions, while HPMC seemed to have been used in limiting conditions.

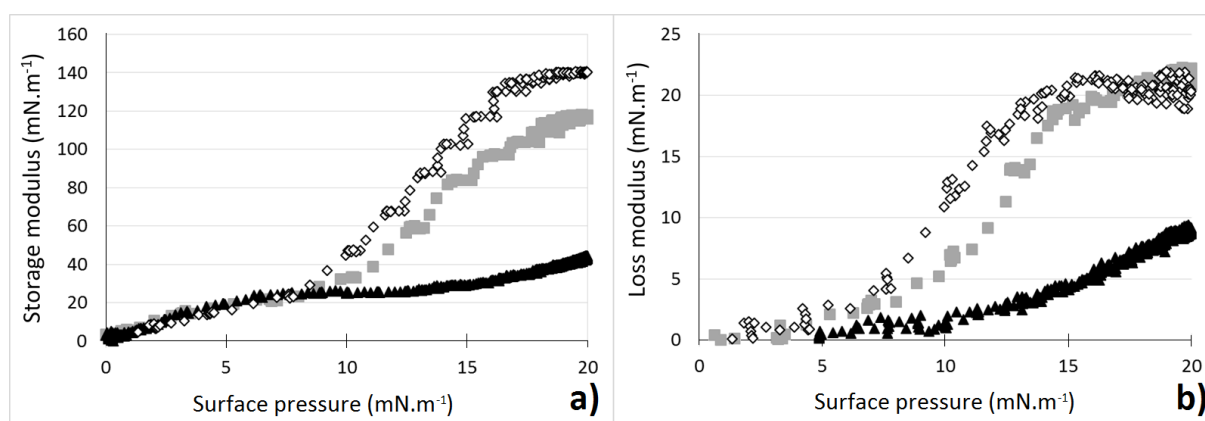
The HPMC+MC mix displayed a lag time of 100 s for  $6.35 \cdot 10^{-3}$  g.L<sup>-1</sup> (Figure 53). This result is consistent with the corresponding values for HPMC and MC alone. Moreover, as it seemed that the lag time of the mix was governed by MC adsorption, the grey point on Figure 4 could



be shifted to lower concentrations considering only MC in the mix. Doing so, this point would be perfectly aligned on the lag time curves of MC solutions.

#### 4.3.2.2. Dynamic tensiometry measurements

In order to complete the study on the interfacial properties of MC and HPMC, their viscoelastic behaviors were determined at the air/water interface. The evolution of the interfacial elastic modulus with time was determined for the two hydrocolloids and the mix and reported as a function of the corresponding surface pressure (Figure 54).



**Figure 54: Evolution of a) Storage modulus and b) Loss modulus for HPMC ( $2.75 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ , black triangles), MC ( $3.6 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ , white diamonds) and for the HPMC+MC mix ( $6.35 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ , grey squares) with surface pressure during oscillatory measurements. Average values from 3 repetitions.**

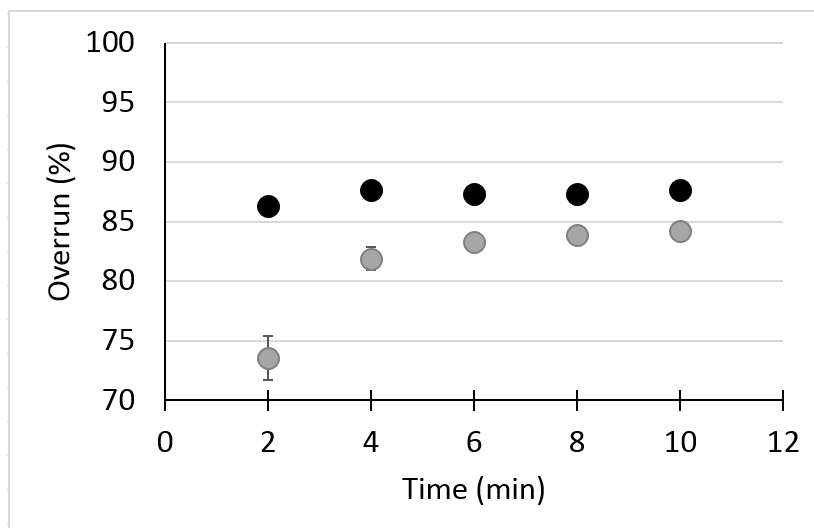
The curves obtained for the three solutions, especially the storage dilatational modulus, were superimposed up to a surface pressure of  $8 \text{ mN.m}^{-1}$ . Then, when the surface pressure increased further, the storage and loss moduli curves began to differ between HPMC, MC and HPMC+MC. The highest slope was found for MC, which showed that the reorganizations were faster for MC than HPMC and that they led to a higher elasticity but also a higher amount of pendent chains. The mix displayed an intermediary behavior, albeit always closer to MC than HPMC. When the surface pressure reached its maximum value (around  $20 \text{ mN.m}^{-1}$ ) the storage modulus reached  $140 \text{ mN.m}^{-1}$  for MC,  $45 \text{ mN.m}^{-1}$  for HPMC and  $116 \text{ mN.m}^{-1}$  for HPMC+MC. Moreover, at the same time the ratio between the loss and the storage moduli was lower for MC than HPMC, with  $\tan(\delta)_{\text{HPMC}} = 0.20$  against  $\tan(\delta)_{\text{MC}} = 0.15$ . The value for HPMC+MC was

intermediary with  $\tan(\delta)_{\text{HPMC+MC}} = 0.18$ . It seems that when saturated the interface is more structured with MC than with HPMC, which should confer a better resistance to mechanical stress. Regarding the mix, since  $\tan(\delta)_{\text{HPMC+MC}}$  was intermediary between the hydrocolloid-alone ones, maybe HPMC could act as a plasticizer, even if the mix seemed globally driven by MC regarding dilatational properties. The dilatational elasticities found in literature for cellulose derivatives such as HPMC and MC vary a lot from one study to another, ranging from 8 to 20  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (HPMC) (Camino et al., 2009; Pérez et al., 2008), up to 35 to 40  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (HPMC) (Martinez et al., 2007) and 120 (HPMC) to 200  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (MC) after 4 days of storage of the hydrocolloid solutions before testing (Arboleya & Wilde, 2005). Therefore, when directly comparing HPMC and MC, Arboleya et al. (2005) also found a higher elastic modulus for MC than for HPMC, with close methyl substitution and a molecular weight three times higher for HPMC than MC. However, no mechanism was hypothesized to explain this phenomenon. It is commonly supposed that a high elasticity is a good lever for the stability of dispersed systems. However, Séguineau de Préval et al. (2014) showed that it is not always the case, since sometimes, the higher the interfacial elasticity, the harder the fractionation of bubbles, leading to bigger bubbles. Therefore, if the rigidity of the interface is too high, the rupture of big bubbles into smaller ones might be compromised.

### **4.3.3. Foam scale**

#### **4.3.3.1. Air incorporation**

The second step of the study was to investigate the foaming ability of HPMC and MC. Very few studies could be found in literature on the characterization of foams made from HPMC and/or MC, especially while monitoring their whipping process. Based on the previous results obtained at the one-bubble scale, a good potential would have been expected for both hydrocolloids. However, no foam could ever be obtained using MC alone at all available mixing speeds. On the contrary, HPMC displayed a very good foaming ability, and so did the mix of both hydrocolloids. The evolution of the overrun versus whipping time was monitored for HPMC alone and for the HPMC+MC mix (Figure 55).



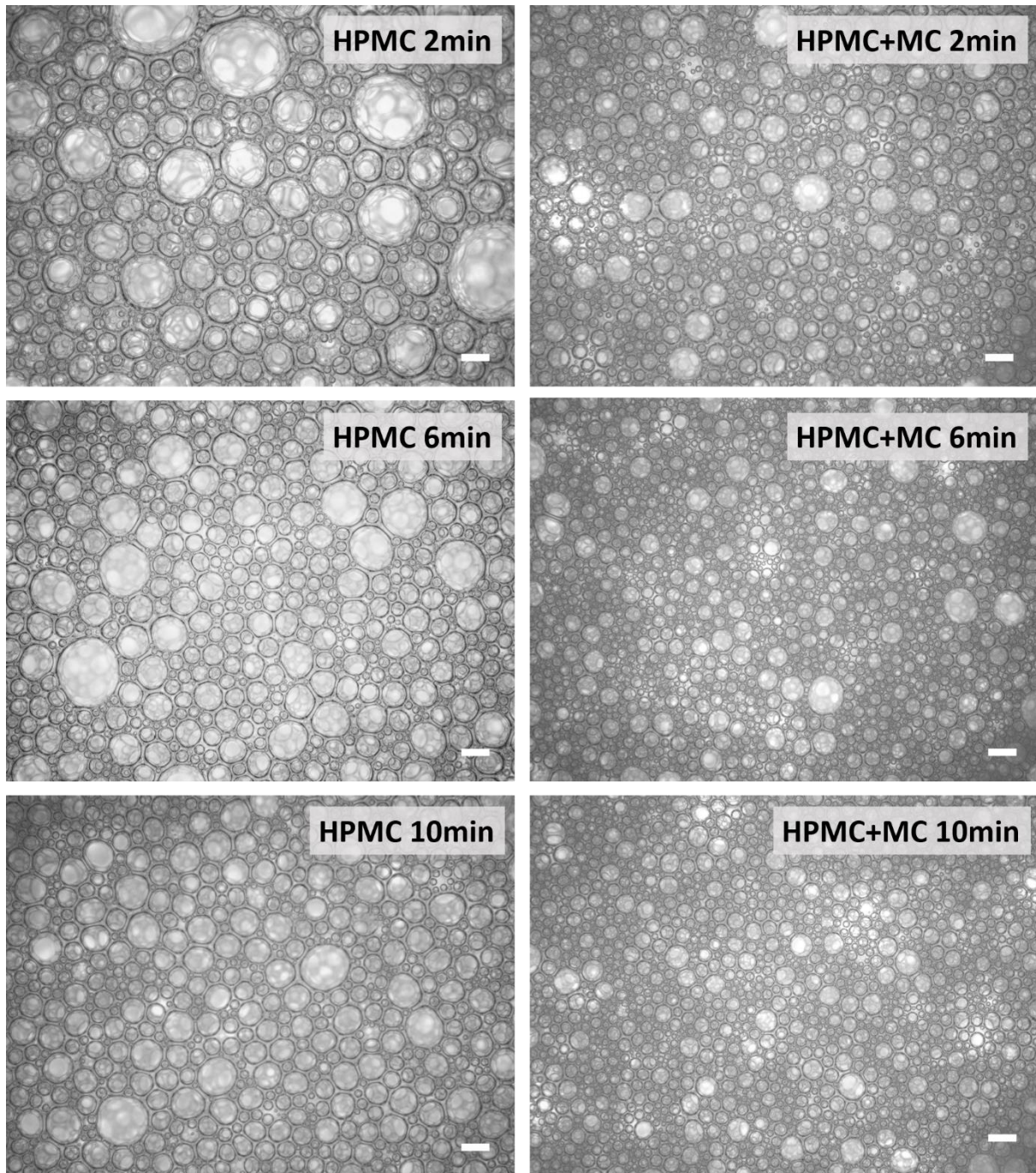
**Figure 55: Evolution of the overrun during the whipping of a solution at  $9.6 \text{ g.L}^{-1}$  of HPMC (●) and a solution of a mix of HPMC + MC with  $5.5 \text{ g.L}^{-1}$  and  $7.2 \text{ g.L}^{-1}$  respectively (●) at ambient temperature. No foam could be obtained with MC alone. Standard deviation out of 3 repetitions.**

It is interesting to note that after 2 min of whipping, the overrun already reached its maximum value for the HPMC solution and remained constant at  $87.4 \pm 0.6\%$ . Thus, the HPMC foam is able to withstand the mechanical treatment. The HPMC+MC mix displayed a close behavior, even if 4 to 5 min were necessary before reaching the maximal overrun value, and remained constant at  $83.6 \pm 0.4\%$  which was in all cases lower than the overrun of HPMC alone. This time delay before reaching a maximum overrun may be attributed to the influence of MC, which was found to come first at the interface, even if it did not display a foaming ability. Therefore, despite the interfacial properties of MC, this hydrocolloid is not a good candidate to form a stable foam. Moreover, these results also showed that all the air is incorporated during the first few minutes of whipping. However, if the overall quantity of air did not change anymore afterwards, the foam structure should change in terms of bubble average size and size repartition.

#### **4.3.3.2. Bubble morphology**

The average size and cumulated size distribution were monitored during whipping for HPMC and HPMC + MC using light microscopy and image processing. Representative examples of

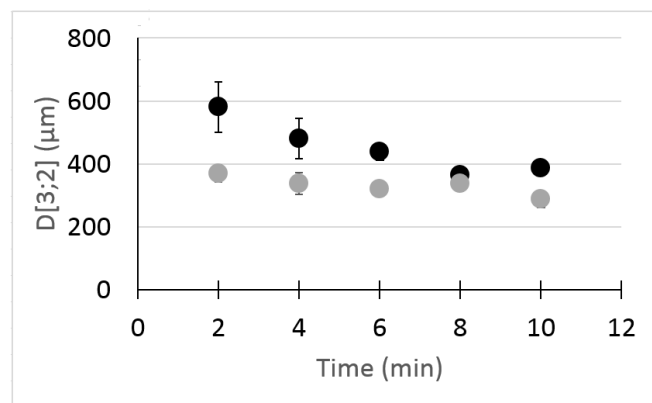
bubble morphologies are presented on Figure 56 for HPMC and HPMC+MC at 2, 6 and 12 minutes of whipping.



**Figure 56: Evolution of the foam microstructure during whipping (in lines 2, 6 and 12 minutes) for HPMC (left column) and the mix HPMC+MC (right column). Magnification x2.**

After 2 min of whipping, much larger bubbles were observed for HPMC alone than for the HPMC+MC foam, in which already-thinner and homogeneous-in-size bubbles can be seen

(Figure 7). The polydispersity in bubble size is much higher for HPMC (Figure 56 and Figure 58). Bubble morphology is not the same either, since their borders were thinner for the HPMC+MC mix than HPMC alone. After 6 min of whipping, the bubble sizes were lower for both foams and the polydispersity of bubble size was still higher for HPMC than HPMC+MC. Finally, after 12 min of whipping, the bubbles continued to decrease for HPMC while they seemed to remain at the same size as after 6 min whipping for the HPMC+MC mix. The two foams' microstructures became closer, even if a higher number of small bubbles was found for the HPMC+MC mix. Globally, the average bubble size is much more constant during whipping for the foams made from the mix, compared to foams made from HPMC alone. The bubbles in the foam made from HPMC alone were bigger than for the foams made with the HPMC+MC mix, during the whole whipping process. The evolution of the Sauter diameter  $D[3,2]$  with whipping time, as measured from image processing, displayed on Figure 57 confirmed all these observations.



**Figure 57: Evolution of the Sauter diameter (average diameter in surface) during whipping until 12 min of HPMC (●) and HPMC + MC (●) at ambient temperature. No foam could be obtained with MC alone. Standard deviation out of 3 repetitions.**

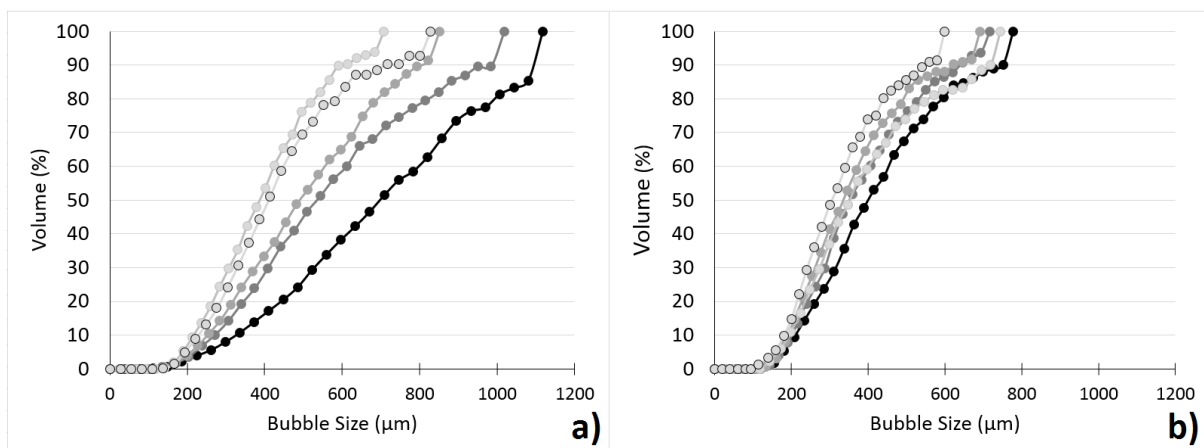
The average diameter of the bubbles decreased for foams made with HPMC from 2 to 8 min of whipping, then remained constant around 400  $\mu\text{m}$ . For the HPMC+MC mix, the average diameter of the bubbles was almost constant during the whole whipping process, with non-significant fluctuations around 350  $\mu\text{m}$ . This value could also be used in complement of the apparent dynamic viscosity (taken towards the Newtonian plateau, see Figure 50b) in order to estimate the Stokes speed for an air bubble in the HPMC solution and the HPMC+MC solution. Indeed, knowing the densities of water ( $\rho_{\text{water}} = 1\,000\text{ kg}\cdot\text{m}^3$ ) and air ( $\rho_{\text{air}} = 1.2\text{ kg}\cdot\text{m}^3$ )

at 25 °C, the average radius of the bubbles and the viscosity of the continuous phase, the destabilization speed could be calculated with Equation (16), with  $g$  being the acceleration due to gravity ( $9.81 \text{ m.s}^{-2}$ ).

$$v_{destabilization} = \frac{2 \times r^2 \times g \times (\rho_{water} - \rho_{air})}{9 \times \eta} \quad (16)$$

The Stokes speed for HPMC foams after 2 min of whipping could be estimated around  $40 \mu\text{m.s}^{-1}$ , compared to  $120 \mu\text{m.s}^{-1}$  for the HPMC+MC mix, even if bubbles are smaller in average. Regarding MC, since no bubble size could be measured, one could evaluate what the Stokes speed could have been with bubbles comprised between  $370 \mu\text{m}$  and  $586 \mu\text{m}$  (respectively the average Sauter diameter for HPMC only and HPMC+MC). The Stokes speed for MC could then have been comprised between  $0.7 \text{ mm.s}^{-1}$  and  $1.7 \text{ mm.s}^{-1}$  which are both very high. Therefore, the importance of the bulk viscosity can be underlined here, showing why both interfacial properties and bulk viscosity should be adjusted.

Moreover, the evolution of the Sauter diameter could be completed by the analysis of the cumulated volume occupied by bubbles with different sizes, in order to monitor the size distribution during whipping more precisely (Figure 58). All distributions were not completely monomodal, and it was thus important to consider the global behaviors and not only the average size indicator.



**Figure 58: Comparison of the foaming behaviors of HPMC alone (a) and HPMC+MC mix (b) during whipping: 2 min (●), 4 min (●), 6 min (●), 8 min (●), 10 min (○)**

The evolutions of the cumulated size distributions in volume showed again two very different behaviors for foams made with HPMC alone or HPMC+MC. First of all, the curves were very close to each other for the HPMC+MC mix (Figure 58b), while they were more dispersed for HPMC alone (Figure 58a). Therefore, the whipping time had a greater impact on foams made with only HPMC. After 2 min of whipping, 80% of the volume was occupied by bubbles of 1 mm or less in diameter for HPMC alone (Figure 58a), while the corresponding maximum value for HPMC+MC is 600  $\mu\text{m}$  (Figure 58b). Then, after 8 minutes of whipping, the profiles of the cumulated size distributions for HPMC alone were not significantly different anymore, with bubble sizes ranging from 200  $\mu\text{m}$  to 700  $\mu\text{m}$ . Same results were found for the HPMC+MC solution at all whipping times. These results are in good accordance with the direct observations from microscopy images (Figure 56) and the Sauter diameter calculations (Figure 57).

Therefore, the HPMC+MC mix displayed better foaming properties regarding stability since the sizes of the bubbles were immediately smaller (Figure 56 and Figure 57), compared to HPMC alone. Considering no foam could be created with only MC, and since it took 8 min of whipping to reach an equivalent bubble size with only HPMC, the hydrocolloids mixed together seemed to display a synergistic effect. This confirmed that, if the foam did not change in air quantity after 2 min of whipping for a solution of HPMC alone (Figure 55), the foam structure changed in terms of average bubble size and size repartition. However, for the foam made with HPMC+MC, if the quantity of air reached a maximum after 4 min of whipping, the structure of the foam seemed to be also constant after that time. Whipping the solution of HPMC+MC for 4 min seemed to be enough to reach the maximum foam development. Considering the average diameter of the bubbles after 2 and 12 min of whipping and the corresponding overrun, the interfacial surface could be estimated and expressed for 100 g of foam. After 2 min, around 740  $\text{m}^2$  of interface was created when whipping a solution of HPMC alone, against 994  $\text{m}^2$  when whipping a mix of HPMC+MC. After 12 min, 1146  $\text{m}^2$  and 1131  $\text{m}^2$  of interface were created by whipping HPMC alone and HPMC+MC, respectively.

#### 4.3.4. Schematic representation of the installation of a mix of HPMC and MC at the air/water interface

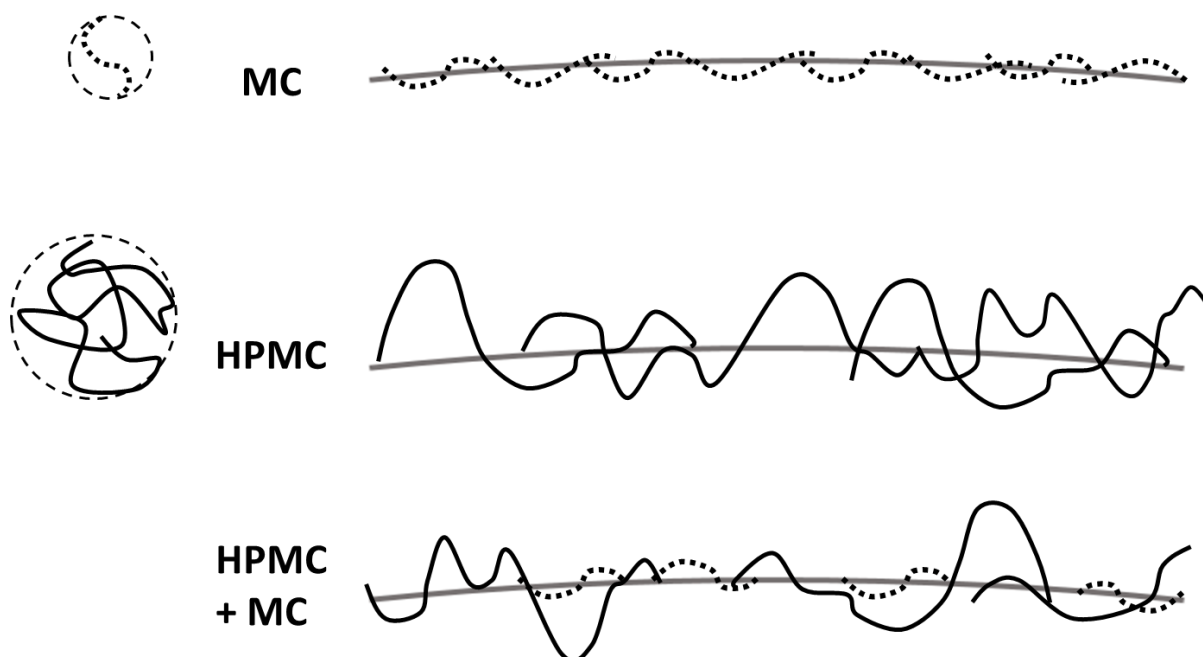


Figure 59: Schematic representation of HPMC and MC in the bulk and at the air/water interface

To sum up, MC was found to diffuse faster at the air/water interface than HPMC, which can be explained by 10-fold difference in molecular weight. The chain of HPMC was thus represented longer than MC in Figure 59. However, MC only displayed an intrinsic viscosity - which corresponds to the hydrodynamic volume of the macromolecule - 2.3 times smaller than HPMC. This showed that MC must be much less flexible than HPMC, which was consistent with the dilatational measurements performed at the air/water interface, where MC displayed a storage dilatational modulus 3 times higher than HPMC when the surface is saturated. As a consequence, based on this “one-bubble scale”, one could have expected MC to display a higher foaming ability than HPMC, especially since the equilibrium surface pressures were equivalent for HPMC and MC. However, MC proved to be impossible to foam, while a HPMC solution whipped at the same concentration and under the same conditions led to a foam with 86% of overrun. Moreover, when whipping a mix of HPMC+MC, the obtained foam displayed a similar overrun but smaller bubbles than HPMC. Two hypotheses can be proposed to explain such behavior. Firstly, MC may have displayed a rigidity high enough to



hinder the fractionation of bubbles and caused the bubbles to remain big. Moreover, while the concentrations of MC and HPMC were chosen to be close at whipping speed ( $270 \text{ s}^{-1}$ ), it was shown that they are far from displaying the same viscosity at rest, with a viscosity at low shear rate of HPMC 40 times higher than for MC. Therefore, the solutions of HPMC and MC might have displayed a sharp viscosity difference when the whip went from a bubble to the next one, and one could also wonder if a viscosity gradient could not have occurred from the edges toward the center of the bowl. If the films between bubbles were not viscous enough, it is easily understandable that the bubbles could not be retained for the MC solution. On the contrary, HPMC displayed a strong shear-thinning behavior. Therefore, some recoalescence probably occurred when foaming HPMC alone, considering the evolution of the overrun, but the viscosity was high enough to retain some air, which led to the incorporation of big bubbles at first. The ratio between loss and storage moduli was also higher for HPMC, which can be interpreted as a better plasticity allowing the interface to better handle mechanical stress. Finally, the explanation of the best performance obtained for the HPMC+MC mix may rely on the complementary effects of the two hydrocolloids. Indeed, while HPMC is able to be foamed on its own, it is still true that MC diffuses faster, and it will drive the viscoelastic properties as was shown on dilatational measurements. On the other hand, the overall storage modulus was decreased by HPMC, and the loss modulus remained close to the one of MC alone, probably leading to less rigidity and more plasticity. Such an interface, characterized by an intermediary  $\tan(\delta)$  compared to MC and HPMC alone, should be plasticized enough to retain bubbles while avoiding coalescence. Moreover, the HPMC was able to thicken enough the HPMC+MC bulk to retain the incorporated air, increasing the overrun in the process. Finally, it seems that MC and HPMC display not only complementary gelling and thickening properties (Bousquières et al., 2017b) but also good and complementary properties regarding surface activity, thus foaming ability.

#### **4.4. Conclusion**

The combination characterizations at microscopic and macroscopic scales were very interesting to consider: an apparent good foaming ability was evaluated with tensiometry for both hydrocolloids in static and dynamic modes, while only HPMC and the HPMC+MC mix could actually be foamed. The present approach allowed exploring several hypotheses in

order to explain such differences. Intrinsic viscosity and dilatational interfacial measurements showed that MC formed more-rigid interfaces, which could confer some fragility to the bubbles toward mechanical stress. HPMC alone could have been a good candidate for foaming properties due to its higher flexibility, viscosity and shear-thinning properties, however due to its higher molecular weight its diffusion to the air/water interface was not fast enough to prevent recoalescence, and the bubbles were bigger at first during whipping. When mixing HPMC+MC, the overrun was first lower than for HPMC alone, but the bubble sizes were immediately lower, which is an indicator of foam stability. As a consequence, less energy is necessary to obtain a well-stabilized foam when using both hydrocolloids, compared to MC or HPMC used separately, due to the good complementarity and synergistic effect of the two cellulose derivatives.

#### 4.5. Acknowledgements

The authors thank Pr. Fabrice Ducept from AgroParisTech for his help with image processing, and Antoine Monier for performing the zeta potentials measurements.

#### 4.6. Bibliography

- Arboleya, J.C., & Wilde, P. (2005). Competitive adsorption of proteins with methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose, *Food Hydrocolloids*, 19: 485 – 491.
- Bousquières, J., Bonazzi, C., Michon, C. (2017a). Rational design to develop a non-reactive model food imitative of a baked cereal product by replacing the functional properties of ingredients, *Food Hydrocolloids*, 63: 552 – 560.
- Bousquières, J., Michon, C., Bonazzi, C. (2017b). Functional properties of cellulose derivatives to tailor a model sponge cake using rheology and cellular structure analysis, *submitted to Food Hydrocolloids*.
- Camino, N.A., Pérez, O.E., Carrera Sanchez, C., Rodriguez Patino, J.M., & Pilosof, A.M.R. (2009). Hydroxypropylmethylcellulose surface activity at equilibrium and adsorption dynamics at the air–water and oil–water interfaces, *Food Hydrocolloids*, 23: 2359 – 2368.
- Camino, N.A., Pérez, O.E., Carrera Sanchez, C., Rodriguez Patino, J.M., & Pilosof, A.M.R. (2011). Hydroxypropylmethylcellulose at the oil/water interface. Part I. Bulk behaviour and dynamic adsorption as affected by pH. *Food Hydrocolloids*, 25: 1 – 11.
- Jara, F.L., Carrera Sanchez, C., Rodriguez Patino, J.M., & Pilosof, A.M.R. (2014). Competitive adsorption behavior of b-lactoglobulin, a-lactalbumin, bovin serum albumin in presence of hydroxypropylmethylcellulose. Influence of pH. *Food Hydrocolloids*, 35: 189-197.
- Keary, C. M. (2001). Characterization of METHOCEL cellulose ethers by aqueous SEC with multiple detectors. *Carbohydrate Polymers*, 45, 293–303.
- Launay, B., Cuvelier, G., & Martinez-Reyez, S. (1997). Viscosity of locust bean, guar and xanthan gum solutions in the Newtonian domain: a critical examination of the  $(\eta_{sp})_0 - \log C[\eta_{sp}]_0$  master curves. *Carbohydrate Polymers*, 37: 385-395.

- Martinez, K.D., Carrera Sanchez, C, Ruiz-Henestrosa, V.P., Rodriguez Patino, J.M., & Pilosof, A.M.R. (2007). Soy protein–polysaccharides interactions at the air– water interface. *Food Hydrocolloids*, 21: 804 – 12.
- Martinez-Cervera, S., Salvador, A., & Sanz, T. (2015). Cellulose ether emulsions as fat replacers in muffins: Rheological, thermal and textural properties. *LWT – Food Science and Technology*, 63: 1083 - 1090.
- Mary, G., Mezdour, S., Delaplace, G., Lauhon, R., Cuvelier, G., & Ducept, F. (2013). Modelling of the continuous foaming operation by dimensional analysis. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(12): 2579–2586.
- McNally E., & Zografi G. (1990). Spread and adsorbed monolayers of Hydroxypropyl cellulose and Hydroxypropylmethyl cellulose at the Air-Water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 138(1): 61-68.
- Mezdour, S., Cuvelier, G., Cash, J.M., & Michon, C. (2007). Surface rheological properties of hydroxypropyl cellulose at air–water interface, *Food Hydrocolloids*, 21: 776 – 781.
- Morris, E. R., Cutler, A. N., Ross-Murphy, S. B., & Rees, D. A. (1981). Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydrate Polymers*, 1, 5–21.
- Pérez, O.E., Carrera Sanchez, C., Pilosof, A.M.R, & Rodriguez Patino, J.M. (2008). Dynamics of adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the air–water interface, *Food Hydrocolloids*, 22: 387 – 402.
- Pérez, O.E., Carrera Sanchez, C., Pilosof, A.M.R, & Rodriguez Patino, J.M. (2009). Surface dilatational properties of whey protein and hydroxypropyl-methyl-cellulose mixed systems at the air–water interface, *Journal of Food Engineering*, 94: 274 – 282.
- Sarkar, N. (1984). Structural interpretation of the interfacial properties of aqueous solutions of methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose, *Polymer*, 25: 481 – 486.
- Séguineau de Préval, E., Ducept, F., Cuvelier, G., & Mezdour, S. (2014). Effect of bulk viscosity and surface tension kinetics on structure of foam generated at the pilot scale. *Food Hydrocolloids*, 34: 104–111.
- Van den Berg, M., Jara, F. L., & Pilosof, A. M. R. (2015). Performance of egg white and hydroxypropylmethylcellulose mixtures on gelation and foaming. *Food Hydrocolloids*, 48, 282–291.
- Wollenweber, C., Makievski, A.V., Miller, R., & Daniels, R. (2000). Adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the liquid/liquid interface and the effect on emulsion stability, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 172: 91 – 101.
- Zhao, Q., Zhao, M., Li, J., Yang, B., Su, G., Cui, C., & Jiang, W. (2009). Effect of hydroxypropyl methylcellulose on the textural and whipping properties of whipped cream. *Food Hydrocolloids*, 23: 2168-2173.

## Conclusions du Chapitre 4

L'étude des caractéristiques des dérivés de cellulose MC et HPMC a permis de mieux comprendre leurs mécanismes d'action mis en jeu au cours des procédés et leurs effets sur la structure développée à la cuisson. Elle a notamment permis d'expliquer leur complémentarité (en termes de viscosité et de gélification) et leur synergie (en termes de foisonnement et de stabilisation des interfaces). Les analyses des dérivés de cellulose aux différentes échelles ont permis de relier les phénomènes macroscopiques (à l'échelle de la bulle et du produit) aux fonctions associées (à l'échelle du polymère). Un mécanisme explicatif global a été proposé en tenant compte des différentes échelles.

Ainsi, il a été mis en évidence que la présence d'HPMC est prépondérante pour la valeur de la viscosité de la solution et que la concentration en MC définit la température de gélification du milieu. Par ailleurs, l'HPMC présente des propriétés rhéofluifiantes plus marquées que la MC. Ces propriétés de viscosité et de rhéofluidité sont essentielles pour permettre l'inclusion d'air dans la solution lors du foisonnement et pour retenir cet air lors de la phase de repos. Cependant, si l'HPMC suffit à apporter ces propriétés, il ne permet pas d'obtenir une structure alvéolée homogène après cuisson. Les bulles d'air incluses au foisonnement représentent les nucléi pour le développement des alvéoles pendant la cuisson du produit. Mais la structure doit être maintenue et rigidifiée pour éviter la formation de cheminées par coalescence des bulles pendant la cuisson. C'est la MC qui, par ses propriétés de forte gélification à basse température, permet d'éviter ce phénomène. Les deux hydrocolloïdes sont donc complémentaires pour répondre à l'objectif de développement d'un produit modèle solide avec un alvéolage homogène.

L'étude des propriétés de surface a permis de montrer que la MC n'est pas foisonnante, probablement en raison d'une rigidité supérieure des chaînes à celle des chaînes d'HPMC. Une telle rigidité pourrait entraîner une fragilité des bulles au stress mécanique lors du foisonnement et donc une incapacité à former une mousse stable. Par ailleurs, si l'HPMC permet de foisonner la solution, son haut poids moléculaire l'empêche vraisemblablement de diffuser rapidement aux interfaces entraînant une coalescence partielle des bulles.

Le mélange HPMC+MC permet la formation d'une mousse plus stable car, pour un taux de foisonnement quasiment équivalent à la mousse d'HPMC seule, on obtient des bulles plus petites et plus rapidement. Moins d'énergie est alors nécessaire pour stabiliser la mousse. Il y a donc un effet synergique des deux hydrocolloïdes dans la formation et la stabilité de la mousse.

### **Limites des résultats obtenus**

Dans l'étude des mécanismes, l'effet de l'ajout de l'amidon n'est pas à négliger. En effet, en ajoutant l'amidon en poudre à la mousse formée par la solution contenant les dérivés de cellulose, celle-ci est en partie déstructurée car le taux d'air inclus passe d'environ 84% à environ 56%. Le type de mousse ainsi formée reste encore à caractériser. Mais celle-ci étant opaque, des observations par microscopie optique classique n'ont pas été possibles. Des mesures en tomographie permettraient de déterminer la structure interne de la mousse.

De plus, les interactions entre les dérivés de cellulose et l'amidon restent à caractériser. Une observation par microscopie confocale permettrait de déterminer s'il y a des hétérogénéités de localisation des dérivés de cellulose dans la pâte. Un essai a été tenté – sans succès – en se basant sur l'autofluorescence de la cellulose (Ray-Chaudhuri, Jayamanne, & Dent, 1998) qui s'est avérée insuffisante. Un marquage est donc nécessaire. Le rouge Congo est un marqueur souvent utilisé pour la cellulose et cette technique a d'ailleurs été récemment utilisée avec succès au laboratoire sur des parois cellulosiques de pommes afin de déterminer la déformation des particules végétales en fonction de l'encombrement du milieu (Leverrier et al., 2017). Néanmoins, le marqueur se lie par des liaisons de type Van der Waals au niveau des zones hydrophobes formées par la structure en microfibrilles de la cellulose (Mazeau & Wyszomirski, 2012). Il reste à déterminer si les dérivés de cellulose utilisés (issus de cellulose de bois) possèdent encore des parties microfibrillaires autorisant ce marquage.

### **Résultats supplémentaires : impact de l'ajout de sucre sur les propriétés interfaciales de la mousse de dérivés de cellulose**

Comme détaillé dans la stratégie expérimentale, une fois le produit modèle développé, celui-ci a ensuite été utilisé pour étudier la réactivité. La première étape a consisté à tester l'ajout

de glucose dans la recette (Tableau 15). Si l'effet sur les réactions a été étudié en priorité (Chapitre 6), les caractéristiques rhéologiques ont aussi été déterminées.

On peut penser a priori que l'ajout de glucose augmente la viscosité de la pâte. Or les premiers résultats ont montré que l'ajout de glucose entraîne, au contraire, une diminution de la viscosité. En effet, la mesure de la viscosité de la pâte modèle contenant du sucre a donné une valeur de  $0,5 \pm 0,01 \text{ Pa.s}$  à  $270 \text{ s}^{-1}$  nettement inférieure à la valeur cible ( $1,4 \text{ Pa.s}$ ). Une diminution de la viscosité en solution des hydrocolloïdes est probablement due à une compétition pour l'eau entraînant une moins bonne solubilisation des dérivés de cellulose et tout particulièrement de la MC qui semble précipiter (opacification du milieu) lorsqu'une forte concentration en glucose est ajoutée (elle n'apporte plus aucune viscosité au milieu).

D'autres propriétés ont alors été mesurées. Ainsi, pour la pâte avec sucre, les températures de gélification des MC et de gélatinisation de l'amidon ont été mesurées, respectivement égales à 52 et 70 °C contre 49 et 63 °C respectivement pour le produit modèle sans sucre (voir Conclusions du Chapitre 3). De plus, il a été montré que l'ajout de sucre augmente la température de gélatinisation de l'amidon en raison d'une moins bonne disponibilité en eau (Münzing & Brack, 1991). Finalement, la structure après cuisson du produit modèle avec sucre est hétérogène avec le développement de cheminées (voir Chapitre 6).



---

# Chapitre 5 - VALIDATION DU PRODUIT MODELE COMME BASE D'ETUDE DE LA REACTIVITE

---





## 5.1. Introduction

La première partie du travail de thèse s'est attachée à développer et caractériser d'un point de vue physico-chimique le produit modèle. Composition et structure ont été validées comme similaires à celles d'un produit céréalier. Ce produit modèle a ensuite été utilisé comme base d'étude de la réactivité afin de mieux déterminer les schémas réactionnels ayant lieu lors de la cuisson d'un produit de type céréalier, solide et alvéolé.

La première étape a consisté à valider l'inertie du produit vis-à-vis des réactions. Pour cela, des méthodes d'analyse statique par HS-SPME-GC-MS et HPLC, sur le produit après cuisson, ont été utilisées. Ces méthodes, disponibles au laboratoire, ont l'avantage d'être rapides à mettre en place et ont déjà démontré leur efficacité dans l'analyse de la réactivité sur des produits céréaliens (Fehaili, 2010; Rega et al., 2009).

## 5.2. Matériels et méthodes

L'ensemble des matériels et méthodes utilisés ici a été détaillé dans le Chapitre 2 - aux paragraphes 2.3.1 et 2.3.2.

Les analyses qualitatives sur la phase vapeur en équilibre avec le produit ont été faites par HS-SPME et GC-MS. Il est à noter que plusieurs auteurs ont répertorié des molécules issues des fibres SPME pouvant polluer une analyse GC-MS (Bryant & McClung, 2011), comme les dérivés de siloxanes (cyclotrisiloxane, cyclotétrasiloxane, nonaméthyl-pentasiloxane) ou le méthoxy-phényl-oxime ; ces molécules ont été ignorées dans les analyses.

Le dosage quantitatif de l'HMF dans la matrice a été fait par HPLC après extraction à l'acide trichloracétique.

## 5.3. Analyse qualitative des composés volatils

### 5.3.1. Sur le produit modèle

#### 5.3.1.1. Dans les ingrédients entrant dans la composition du produit modèle

Dans un premier temps, tous les ingrédients ont été analysés afin de déterminer s'ils présentent des traces de composés organiques volatils.

De manière surprenante, tous les ingrédients présentaient de nombreuses traces d'hydrocarbures (alcanes et alcènes essentiellement). Or Bryant (2011) a noté que les contenants en plastique pouvaient contaminer les échantillons. Afin de vérifier cette

hypothèse, une comparaison a été effectuée avec un lot de sucre (saccharose) en poudre, dont une partie avait été conservée dans des sachets en papier et une autre dans des seaux en polypropylène.

Alors qu'aucun composé volatil n'a pu être détecté dans le sucre contenu dans les sachets en papier, 29 alcanes ont été identifiés dans le sucre issu des seaux en plastique. Suite à ce résultat et afin de limiter la pollution, l'ensemble des ingrédients conservés dans des seaux en plastique ont été transférés dans des bouteilles en verre. Par la suite, les composés de type hydrocarbures ont été ignorés dans les analyses.

Les dérivés de cellulose présentent quelques traces de produits de réaction, à savoir l'hexanal et le nonanal pour l'HPMC et le furfural pour la MC. Néanmoins, étant donné les quantités très faibles utilisées dans la recette de la génoise modèle, ces traces seront considérées comme négligeables.

Enfin, l'amidon de maïs natif et la farine de blé présentent des traces de 2 molécules qui peuvent être des produits de réactions : l'hexanal et le 2-pentylfurane. Ces deux composés sont connus pour être issus de l'oxydation des lipides (Maire et al., 2013). De l'heptanal a également été détecté dans les analyses de l'amidon, mais étant co-élué avec le méthoxyphényl-oxime, ce composé n'a pas pu être analysé. Par ailleurs, l'amidon présente des traces de lipides à un taux de  $0,21 \pm 0,03$  g /100 g d'échantillon (voir Matériels et méthodes paragraphe 2.1.1.2). En outre, si le taux de lipides de la farine n'a pas été déterminé précisément, la farine en contient généralement 1 à 2% (Roussel & Chiron, 2005). Ceci peut expliquer la présence de molécules issues de la réactivité dans l'amidon et dans la farine.

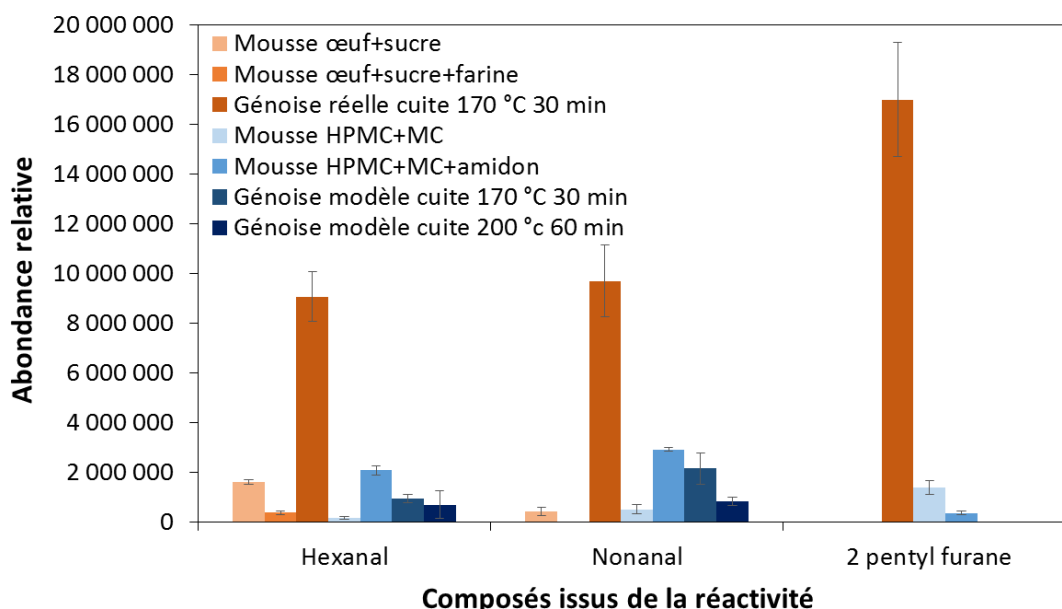
### **5.3.1.2. Aux différentes étapes de production du produit modèle**

À chaque étape du procédé (mousse d'hydrocolloïdes, mousse d'hydrocolloïdes+amidon, produit cuit à faible température, produit cuit à haute température), seuls l'hexanal, le nonanal et parfois le 2-pentylfurane ont été détectés. Les composés hexanal et nonanal apparaissent essentiellement lors de l'ajout de l'amidon et il est possible qu'ils se développent par oxydation des lipides lors de cette phase de mélange. Néanmoins, les quantités diminuent à la cuisson d'autant plus que la cuisson est poussée, signe que les traces de substrats à l'origine de ces composés disparaissent.

### 5.3.2. Sur le produit réel

Comme les analyses sur le produit modèle ont montré la présence de molécules qui peuvent être des produits de réactions, l'objectif est maintenant de savoir si ces composés sont présents en grandes ou petites quantités. Pour éviter de réaliser des gammes d'étalonnage très consommatrices de temps, il a été choisi de comparer les valeurs d'abondance relative à celles mesurées dans la génoise de référence dans les mêmes conditions d'analyse.

La Figure 60 montre tout d'abord que, dans le cas de la génoise de référence, les concentrations en hexanal, nonanal et 2-pentylfurane sont beaucoup plus importantes dans le produit cuit que dans la pâte foisonnée. Si on note la présence d'hexanal et de nonanal dans le produit modèle avant cuisson, les valeurs après cuisson, dans des conditions identiques (170 °C et 30 min), sont très faibles comparées à celles de la génoise de référence (soit 10,3% et 22,1% respectivement pour l'hexanal et le nonanal, rien pour le 2-pentylfurane).

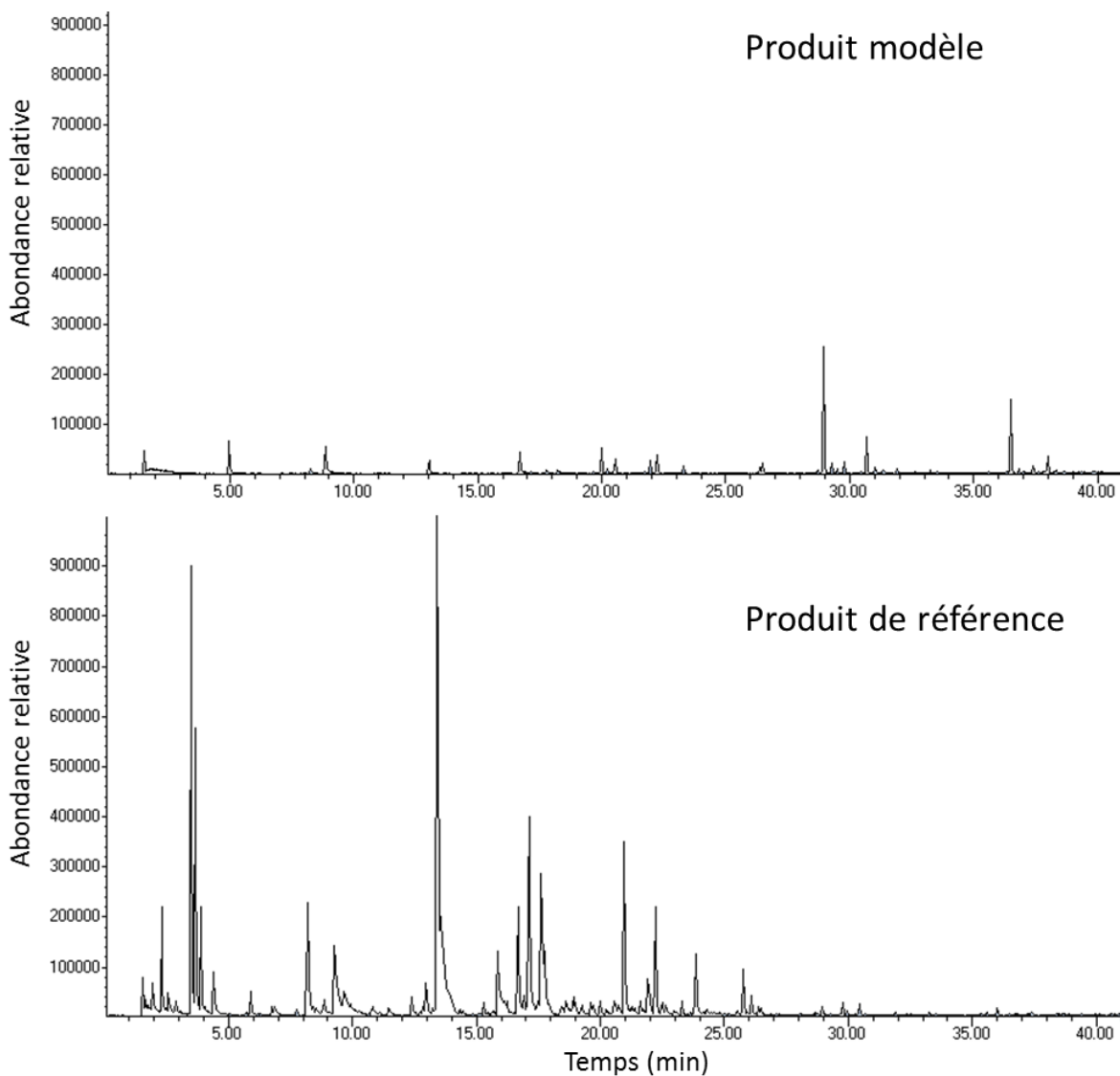


**Figure 60 : Abondance relative (aire de pic des chromatogrammes) des composés issus de la réactivité aux différentes étapes de la fabrication du produit réel et modèle. Les échantillons analysés sont de 1,25 g pour la mousse œuf+sucre et HPMC+MC et de 4 g pour les autres mousses et génoises.**

Par ailleurs, dans la préparation du produit réel, il est surprenant d'avoir une diminution plutôt qu'une augmentation de la quantité d'hexanal et de nonanal entre la mousse œuf+sucre (échantillon analysé de 1,25 g, soit contenant 0,625 g d'œuf + 0,625 g de sucre) et celle

œuf+sucre+farine (échantillon analysé de 4 g, soit contenant 1,90 g de farine + 1,05 g de sucre + 1,05 g d'œuf) qui contient plus d'œuf et plus de farine. Il est possible que les composés restent davantage piégés dans la matrice en raison d'un plus grand encombrement du milieu par la présence des protéines et des sucres.

Si l'on considère les autres composés volatils générés par la cuisson, ils n'ont été identifiés que dans la génoise de référence : aldéhydes (3-méthylbutanal et benzaldéhyde par exemple), pyrazines (2-méthylpyrazine et 2,5-diméthylpyrazine par exemple), acide acétique ou dérivés furaniques comme le furfural. Aucune trace n'a pu être détectée dans le produit modèle comme le montre la Figure 61 comparant les chromatogrammes d'un produit modèle et de référence. Les quelques pics visibles sur le produit modèle correspondent à des alcanes.



**Figure 61 : chromatogrammes issus d'une génoise modèle et d'une génoise de référence après cuisson à 170 °C pendant 30 min. Extraction par HS-SPME suivant le protocole détaillé au paragraphe 2.3.1.**

Ces analyses permettent de conclure que le produit modèle ne développe pas de composés volatils issus de la réaction de Maillard et de caramélisation au cours de la cuisson.

#### **5.4. Analyse quantitative de l'HMF**

Les mesures en HS-SPME ont permis de monter l'absence de réaction de Maillard et de caramélisation à travers une mesure des composés volatils après cuisson. Or il nous a paru important de vérifier ce résultat sur un produit de réaction dosé directement dans la matrice. Le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF), considéré comme un marqueur de la réaction de Maillard et caractéristique de l'avancement d'un traitement thermique (voir paragraphe 1.3.6.3), a été sélectionné.

Pour la génoise de référence, la quantité d'HMF a été mesurée dans 4 produits positionnés différemment dans le four de cuisson ménager Whirlpool (numérotés 1, 2, 5 et 6 selon la Figure 19 page 100). Les quantités (Tableau 25) varient de 0,26 à 0,28 mg/L pour les produits localisés au-devant du four (près de la porte) et de 0,30 à 0,37 mg/L pour les produits positionnés au fond du four (plus proche des résistances).

**Tableau 25 : Quantité d'HMF mesurée dans différents produits de référence après cuisson en fonction de leur localisation dans le four de cuisson ménager Whirlpool (moyenne calculée sur 3 échantillons)**

Produit	Localisation	Moyenne ( $\mu\text{g/g}$ )	Écart-type
1	Fond du four	0,37	0,01
2	Avant du four	0,28	0,01
5	Fond du four	0,30	0,01
6	Avant du four	0,26	0,01

La même mesure a été réalisée sur des produits modèles cuits dans les mêmes conditions et aucune trace d'HMF n'a été détectée.

#### **5.5. Conclusions du Chapitre 5**

En conclusion, que ce soit dans les vapeurs ou dans la matrice, aucune trace de composés issus de la réaction de Maillard ou de caramélisation n'a été détectée dans le produit modèle.

Quelques traces d'hexanal ou de nonanal ont été mesurées dans cette étude préliminaire par HS-SPME, mais les quantités sont extrêmement faibles par rapport à celles mesurées sur la génoise de référence.

Ces analyses ont permis de conclure quant à l'inertie du produit modèle par rapport aux réactions de Maillard et de caramélisation et son utilisation possible pour l'étude systématique de la réactivité.

---

# Chapitre 6 - SUIVI CINETIQUE DE LA REACTIVITE DANS UN PRODUIT MODELE SOLIDE ALVEOLE

---





## Préambule

Les réactions de Maillard et de caramélisation entraînent le développement de composés d'arômes et de couleur, comme précisé au Chapitre 1. De nombreux auteurs ont étudié la réactivité dans des milieux simplifiés, le plus souvent liquides. Ces études ont permis de mettre en évidence des mécanismes réactionnels spécifiques en lien avec la composition en réactants. Néanmoins la contribution de la structure des produits solides poreux et des conditions de cuisson n'est généralement pas prise en compte et l'on peut se demander dans quelle mesure les résultats obtenus en milieux simplifiés liquides sont transposables à des milieux réels solides complexes comme les produits céréaliers.

L'objectif de ce chapitre est de montrer l'intérêt du produit modèle précédemment développé (voir Chapitres 3 et 4) pour l'étude de la réactivité. Sa non-réactivité a été démontrée au Chapitre 5. Sur cette base, l'enjeu est maintenant de valider la possibilité d'un suivi cinétique de l'évolution de composés d'intérêt (formation de produits aromatiques, disparition des substrats) en introduisant des réactants spécifiques de manière contrôlée. Le produit modèle a donc été supplémenté, d'une part en sucre pour favoriser le développement de la caramélisation, et, d'autre part, en sucre et en acide aminé pour favoriser le développement de la réaction de Maillard. Différentes conditions de cuisson (température et niveau de convection) ont été testées.

Pour cela, deux études ont été réalisées pour suivre la formation de composés issus des réactions au cours de la cuisson. Elles constituent les deux parties de ce chapitre. La première s'intéresse au suivi cinétique des composés volatils dans les vapeurs de cuisson. Ce suivi a été réalisé par piégeage des composés volatils sur des tubes de thermodésorption et analyse par GC-MS. Cette technique de piégeage a été spécifiquement adaptée à un four instrumenté et l'analyse a été développée dans le cadre de cette étude. La seconde s'intéresse à la mesure de marqueurs furaniques spécifiques de la réactivité dans le produit. Le suivi a été réalisé par HS-SPME sur des produits extraits en cours de cuisson, selon une méthode mise au point au laboratoire (thèse en cours de M. Cepeda-Vázquez, 2016). Ces deux études permettent une première analyse des cinétiques de formation des composés et leur partage entre phase gazeuse et phase solide.



# Partie I : Analyses dynamique des composés issus de la réactivité dans les vapeurs de cuisson



## **FOLLOWING KINETICS OF REACTION MARKERS DURING THE BAKING OF A FOOD MODEL ENRICHED IN SPECIFIC PRECURSORS: AN ON-LINE EXTRACTION APPROACH USING TD-GC-MS**

*In preparation for Food Bioprocess Technology*

Bousquières, J., Descharles, N., Michon, C., Rega, B., Bonazzi, C.\*

*UMR GENIAL, AgroParisTech, INRA, Université Paris-Saclay, 91300, Massy, France*

---

### **Abstract**

A kinetic analysis of reaction markers from Maillard reaction and caramelization was performed. A model product mimetic of a sponge cake was used as non-reactive solid porous basis. Glucose was firstly added to this model product (model G) to develop caramelization, then glucose and leucine were added together (model G+L) to favor the Maillard reaction. A TD-GC-MS method was adapted to follow kinetics of reaction markers production in the vapors during baking. Eight molecules (3-methylbutanal, 2,5-dimethylpyrazine, acetic acid, furfural, 5-methylfurfural, 2-cyclopentene-1,4-dione, 2-furanmethanol, and 5-hydroxymethylfurfural) were selected as markers representative of different reaction pathways (Maillard reaction, caramelization, Strecker's degradation). The impact of different baking parameters (170 and 200 °C, high and low convection) on the kinetics of these selected markers were measured. Adding leucine had a catalytic effect on formation of all markers and strongly activated the Strecker's degradation from 170 °C. For model G, a linear increase of all markers production was measured during baking suggesting final products formation. For model G+L, the HMF kinetics showed a bell-shape suggesting an intermediate product further used in other reactions. An increase in the temperature favored the 1,2-enolisation pathways (stronger dehydration conditions) in model G, and the formation of all markers except the 3-methylbutanal (already at a maximum rate) in model G+L. An increase of the convection causes a faster appearance of all markers (faster formation of the crust). Finally, the coloration of the product was coherent with temperature and leucine effects on brown polymers formation.

---

### **Keywords:**

Maillard reaction, caramelization, Strecker degradation, chemical pathways, process parameters, thermal-desorption, leucine, glucose, aroma, volatile compounds

## 6.1. Introduction

Maillard reaction and caramelization are responsible, in food products containing reducing sugars and proteins, for the development of a brown color and specific aromas through a thermal process. Generation of aroma compounds during baking of cereal products has been widely studied. More than 540 volatile organic compounds were identified in bread but only a small portion contribute to flavor properties (Cho & Peterson, 2010). Thus, knowing mechanisms of the Maillard reaction and caramelization is a high potential field of study in order to be able to predict compounds developed during a thermal process.

Maillard reaction is developed through three main steps (Hodge, 1953): the formation of Amadori product, the degradation of Amadori products and the formation of brown polymers (melanoidins). The degradation of Amadori products develops essentially deoxyosones through the 1,2 enolisation pathway, leading to the formation of 3-deoxyosone (3-deoxyglucosone when glucose is the substrate) products and the 2,3 enolisation pathway, leading to the formation of 1-deoxyosone (1-deoxyglucosone when glucose is the substrate) products (Martins & Van Boekel, 2003). The Strecker's degradation can then occur from deoxyosones reacting with amino acids. It produces aldehydes with a structure corresponding to the initial amino acid used and aminoketone compounds such as pyridines, pyrazines, oxazoles, thiazoles, pyrroles or irridazoles (Van Boekel, 2006). Caramelization is developed when heating reducing sugars at high temperature and produces deoxyosones (Kroh, 1994) and dicarbonyl compounds (Pico et al., 2015) that are essential for the development of aroma molecules such as furanic or carbocyclic compounds (Kroh, 1994). Final products of both Maillard reaction and caramelization are brown polymers containing high molecular weight compounds and called melanoidins when containing nitrogenous compounds (Hodge, 1953). The degradation of Amadori compounds and deoxyosones remains very complex to understand because of the high number of possible intermediates that could be formed from each substrate molecule. That is one of the reason why chemical reactions were widely studied in simplified liquid model systems by mixing a sugar and an amino acid. Martins et al. (2005a) investigated specifically a mix of glucose and glycine under heating and performed a very complete analysis by measuring during heating the volatile compounds formed, the degradation of the substrates and the development of the color of the solution. They proposed a kinetic model leading to the formation of acetic acid, formic acid and melanoidins.

Adams (2005) analyzed volatile compounds developed during heating of different simplified mixes similar to cereal products. He identified 2-cyclopenten-1,4-dione, benzaldehyde, furfural, 2-furanmethanol and 5-methylfurfural among the most important compounds produced during heating of a gluten/glucose solution.

Some authors studied simple systems containing leucine, which is a specific precursor of 3-methylbutanal through Strecker's degradation (Salem et al., 1967). This Strecker's aldehyde has been identified as one of the key aroma compounds in cereal products like sponge cake (Rega et al., 2009). Samsudin et al. (1996) analyzed the volatile organic compounds developed from the reaction of leucine and valine with glucose in propylene glycol. They founded that dioxolanes, aldehydes and pyrazines were the major compounds formed. Pacynski et al. (2015) studied the effect of an addition of a mix of different amino acids and sugars in a gluten-free bread to improve the aroma. This addition lead to the development of specific reaction markers such as 3-methylbutanal, furfural, 2-furanmethanol, pyrazines, and phenyl derived products. However the aroma balance was modified leading to unpleasant odors. Kwak et al. (2004) analyzed the color intensity of different amino acid/sugar aqueous solutions after heating. They established that leucine, alanine, arginine and lysine were the most reactive toward glucose in their experimental conditions. Renn et al. (1997) studied the effects of different parameters on the development of the browning color in a leucine/glucose solution. They reported that the samples with an excess of leucine lead to a browner color already at 100 °C under basic conditions (pH 9-10).

If analyzing aroma of cereal products is possible with modern technics such as gas chromatography (GC) coupled with mass spectroscopy (MS), it is more complicated to detail mechanisms of formation in a real complex product. From this perspective, a possible approach consists in acquiring and analyzing kinetics data on volatile organic compounds formed during baking on a simplified but realistic food model. To enable such a study, a model product, with a controlled composition in reactants, was developed by Bousquière et al. (2017b). It has a cellular structure similar of a sponge cake and is non-reactive regarding Maillard reaction and caramelization. An instrumented oven allowing kinetic measurements during baking was also developed (Fehaili et al., 2010). To extract components from the baking vapors, solid phase micro-extraction (SPME) and thermal desorption (TD) are available. SPME has been widely used to analyze volatile organic compounds in cereal products. In particular Rega et al. (2009) and Poinot et al. (2007) applied directly this technique to the baking



operations. TD has also been extensively used to extract components in air such as pollutants (Maret, 2013) or aromas (Allwood et al., 2014; Gallego et al., 2012). Cognat et al. (2012) compared both techniques on the basis of the chemical profiles of volatiles emitted by fresh and rancid oat cereal products. They found complementary results in term of abundance profiles, and concluded that both methods, with suitable calibration, could be used to estimate products quality. However the possibility to use an automated sampler for TD was very effective for time saving.

Nevertheless, to study the kinetics of volatile compound generated during baking, a reliable and sensitive method, able to extract a big amount of volatile organic compounds, is needed. SPME fibers are fragile and poorly reproducible, and known for extracting smaller amounts of compounds. On the contrary, the TD technique appears very promising, due to its higher concentration capacity, stability toward conservation, and high analytical throughput.

The aim of the present study is twice: (1) characterize the TD analytical performances toward the on-line extraction of volatile organic compounds from vapors during baking, and (2) apply this on-line TD methodology to the kinetic analysis of several reaction markers formed during the baking of a model cake supplemented with specific precursors. Different baking parameters were tested.

## **6.2. Materials and Methods**

### **6.2.1. Ingredients and products**

Ingredients used for the reference sponge cake were whole eggs (Ovipac, Ovoteam, Locminé, France), sucrose (Tereos, Lille, France), and wheat flour (Grands Moulins de Paris, France). Ingredients used for the model sponge cake were purified water, native corn starch (Cargill, Minneapolis, USA) with a water content of 12.4% w/w (measured according to NF norm V05 707), cellulose derivatives (Dow Chemical, Midland, USA): methylcellulose (MC) type SGA7C and hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) type K250M, monohydrate glucose (ST, Roquette, Lestrem, France) and leucine (Food Grade L-leucine, 99% purity, Sigma Aldrich, St Louis, USA). Furan, furfural, 5-hydroxymethylfurfural (HMF), benzaldehyde (99% purity), 2,5-dimethylpyrazine (2,5DMP), 2,3,5-trimethylpyrazine (2,3,5TMP, 99.9% purity), hexanal (98% purity) where all purchased from Sigma-Aldrich; acetic acid (96% purity) was purchased from Carlo Erba.

## **6.2.2. Process of making sponge cake and cake models**

### **6.2.2.1. Batter preparation**

A real sponge cake was used to identify the reaction markers in a reference product. A model product mimetic of the real one was used as non-reactive basis. Both were developed by Bousquières et al. (2017b) and the main process steps of the preparation of the batters are summarized below.

For the reference sponge cake, 237 g of eggs and 131.5 g of sucrose were mixed together for 10 min with a planetary mixer (Kitchen Aid model 5KSM150, Benton Harbor, USA) equipped with a vertical whisk at speed 10. 131.5 g of flour were added gradually at speed 2 over 40 s, and the mixture was then blended for 1 min 50 s at speed 2.

For the model product, a solution containing 1.75 g of HPMC, 2.3 g of MC and 313.2 g of distilled deionized water was prepared the day before each experiment by dispersion of the powders already mixed in adequate proportions in the hot water at 80 °C. The dispersions were refrigerated at 4 °C for 20 h for solvation. The solution was then mixed for 10 min with a planetary mixer (Kitchen Aid) equipped with a vertical whisk at speed 10. Then, 182.75 g of starch was gradually added to the foam at speed 2 over 40 s, and the mixtures were further blended for 2 min 20 s also at speed 2.

Glucose and leucine were added to the inert product model as specific precursors of reaction pathways. The model product supplemented with glucose (model G) was developed to favor caramelization reactions. The model product supplemented with glucose and leucine (model G+L) was developed to favor Maillard reactions.

Glucose concentration was set at about the same level as in the reference sponge cake. 100 g of glucose were added to the aqueous solution containing HPMC and MC. 25 g of leucine were mixed to starch in powder form, then added to the foam. Leucine was the only amino-group precursor in the system and its concentration was chosen based on the concentration of proteins in the reference sponge cake (containing about 3 times less proteins than sugar, Bousquières et al., 2017) and considering that free amino acids are more reactive than proteins (Kearsley & Dziedzic, 1995).

### 6.2.2.2. Baking

For each experiment, seven rectangular aluminium pans (8 × 4.3 × 3.5 cm) were filled with 60 g of batter each and baked in an instrumented pilot oven (Bongard, Wolfisheim, France) (Fehaili et al., 2010). For the reference sponge cake, baking conditions were fixed at 170 °C / 34 min. For product models, baking duration was 92 min and four baking levels were tested regarding the temperature (170 and 200 °C,) and the ventilation level (high (50 Hz) and low (25 Hz) frequency of the fan). Tableau 26 shows the conditions and number of tests made for each recipe. Because each test was highly time consuming, some experimental conditions were selected. Baking at 170 °C and 25 Hz, less favorable for the reactivity, was not tested.

**Tableau 26: Experimental conditions tested (temperature/ventilation level) for each cake model**

Baking temperature (°C)	Ventilation level	Number of baking experiments	
		Model G	Model G+L
170	High	2	3
200	Low	2	-
200	High	3	2

### 6.2.3. On-line TD extraction of volatile compounds

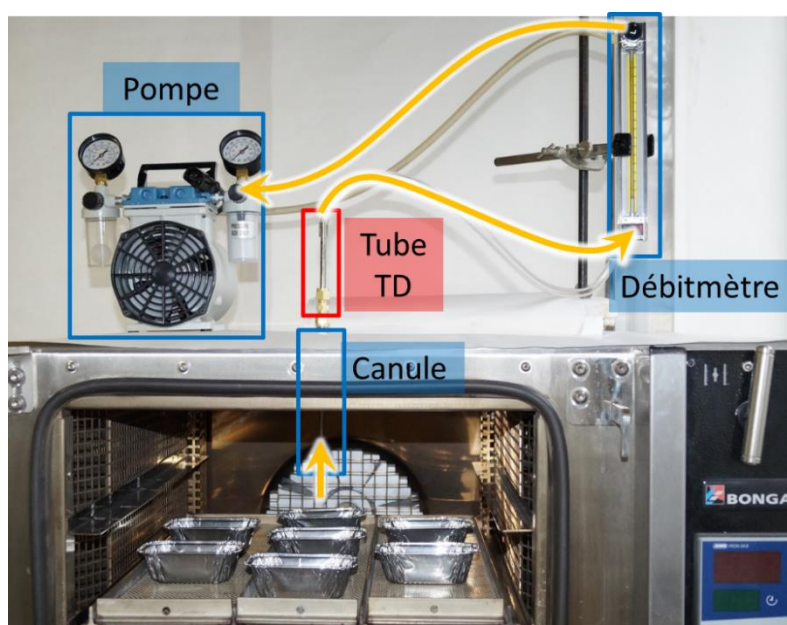
Extraction of volatile compounds during baking was realized by Air Toxics Thermal Desorption tubes (TD tubes) (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA); these traps are able to collect volatile organic compounds ranging from about C<sub>3</sub> to C<sub>12</sub>.

In order to characterize TD tubes for on-line analysis, a standard solution composed of 9 reaction markers (furan, hexanal, 2-pentylfuran, 2,5DMP, 2,3,5TMP, acetic acid, furfural, benzaldehyde, and HMF) was used at 0.1 g/L in methanol. This solvent was chosen as it is not retained by Air Toxics tubes. A known amount (1 µL) of the standard solution was delivered in gas form to the TD tubes. This volume was vaporized in a GC injector (250°C), then carried through a 1 m deactivated silica capillary during 3 min at a helium flow of 50 mL/min.

The oven was equipped with an extraction system as shown in Figure 25. The TD tube was connected to the internal oven atmosphere through a deactivated and silanized glass tube

(4.5 mm of internal diameter, 18 cm of length) which was relied to a vacuum pump (model VCP 130, VWR, USA) equipped with a float flowmeter (model 355 L VD T1, Serv' Instrumentation, Lyon, France). Extraction flow was fixed at 50 mL/min. To avoid any internal or external contamination, the oven was cleaned by heating during 1 hour at 300 °C and the glass columns were rinsed with distilled water and dried before each experiment. Moreover, the room atmosphere was continuously renewed during the experiments.

One tube was used to extract one baking interval of 4 minutes. Six samplings were performed throughout the duration of the baking (at 0, 6, 24, 33, 58, and 88 min of baking, respectively). TD tubes were then immediately sealed with Teflon® caps, stored at ambient temperature and analyzed within 5 hours.



**Figure 62:** instrumented oven used to collect the volatile compounds from vapors during baking. Arrows indicate the direction of the air flow

#### 6.2.4. Analysis of volatile compounds

Desorption from TD tubes was performed with an automated thermal desorber (TurboMatrix 650, Perkin Elmer, USA). A dry air purge was firstly applied during 10 min at 50 mL/min. Helium was then used as carrier gas. The first desorption was made at 300 °C during 10 min at 30 mL/min and the molecules were collected on a cold trap at -20 °C composed of Tenax®. The second desorption was made by a rapid temperature increase of the trap from -20 to 280 °C

at 40 °C/s with an outlet split of 20 mL/min. In this manner, 16.7% of the gas volume of the TD tube desorbed content was transferred to the head of the GC column at a constant gas flow of 4 mL/min via a transfer line heated at 270 °C. After each injection, a trap hold of 30 min at 280 °C was systematically performed to clean the trap. TD tubes were also systematically cleaned after each analysis by heating at 330 °C at a gas flow of 70 mL/min and during at least 30 min.

Gas chromatographic analysis of TD extracts was performed by using a Trace 1300 Thermo Scientific apparatus (Waltham, MA, USA) equipped with a DB-Wax GC column (60 m × 0.25 mm × 0.5 µm) and coupled to a mass spectrometry detector (ISQ QD, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA). The oven temperature was initially hold at 80 °C during 5 min, then increased firstly to 170 °C at 4 °C/min, then to 240 °C at 10 °C/min, and finally maintained at 240 °C during 20 min. Mass detection was carried out by scan with total ion chromatogram mode, over a mass range of 25-250 amu with a scan time of 0.4 s. Compound identification was carried out by comparison with pure standards and available mass spectra database (Wiley 7Nist05). Linear retention indices were also calculated by injecting a mixture of pure hydrocarbons from C5 to C23.

Chromatographic processing was performed by Xcalibur program (version 2.2, Thermo Scientific) based on the ICIS integration method.

Moreover a sensibility threshold was measured considering the global procedure from on-line sampling to GC quantification. A blank test was performed in triplicate by sampling during 4 min an empty and cleaned baking system (oven without model cake) at 200 °C and applying the same TD extraction and GC/MS procedure. For each volatile compound, the limit of detection of the global experimental apparatus was calculated as the signal mean value plus three times its standard deviation. This limit constituted the baseline (BL) under which a molecule was considered as not detected.

#### **6.2.5. Selection of TD tubes**

A batch of 20 Air Toxics TD tubes was analyzed using the solution of 9 molecules and the GC-MS procedure previously described. From this analysis, 12 tubes with similar responses were selected and the reproducibility was calculated (Tableau 27). The coefficient of variation for

each compound was < 10%, except for hexanal (24%) and HMF (39%) due to very low responses. These 12 tubes were therefore used for all the following analyses.

### **6.3. Results and discussions**

#### **6.3.1. Validation of the TD extracting parameters**

In order to validate the TD extraction method, recovery and repeatability were measured using the solution of 9 selected compounds (Tableau 27).

Recovery after a first desorption was characterized in order to determine if all compounds were desorbed from the tube. For this purpose, a TD tube was analyzed twice without cleaning after the first analysis. Values in Tableau 27 show that the second analysis presented no or negligible traces (the highest value was obtained for acid acetic with 5.7% residual quantity on the second analysis). A simple 10 min desorption was then considered satisfactory.

The repeatability of the measurement on a single TD tube was also characterized (5 repetitions, Tableau 27). The coefficients of variation were lower than 12% for all compounds, except for furan (18%) and HMF (27%). The high coefficient of variation for furan could be explained by its very high volatility ( $T_{\text{boiling}}$  31 °C and a vapor pressure 200 times higher than for the other compounds). On the contrary, the high value for HMF could be explained by its lower volatility (lower vapor pressure and Henry's constant, Tableau 27). These results were considered overall satisfactory and the method was thus applied to the study of reactivity on cake models.

**Tableau 27: TD extraction performances for selected volatile compounds.**

Volatile compound	CAS number	Tentative origin <sup>a</sup>	Chemical characteristics				TD extraction performances		
			Formula	log K <sub>ow</sub> <sup>b</sup>	P <sub>v</sub> (mm Hg at 25 °C) <sup>b</sup>	K <sub>H</sub> (atm.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Reproducibility <sup>c</sup>	Recovery (%) <sup>d</sup>	Repeatability <sup>e</sup>
Furan	110-00-9	MR, C, LO	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	1.34	600	5.4 × 10 <sup>-3</sup>	8.5	100	18.6
Hexanal	66-25-1	LO	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	1.78	11.3	2.13 × 10 <sup>-4</sup>	24.4	100	9.1
2-pentylfuran	3777-69-3	MR, LO	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	3.87	1.2	1.84 × 10 <sup>-2</sup>	10.1	99.7	5.9
2,5-dimethylpyrazine	123-32-0	SD	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	0.63	3.18	3.55 × 10 <sup>-6</sup>	8.6	100	9.8
2,3,5-trimethylpyrazine	14667-55-1	SD	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N	0.95	1.45	3.92 × 10 <sup>-6</sup>	9.7	100	11.3
Acetic acid	64-19-7	MR, C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	-0.17	15.7	1.43 × 10 <sup>-7</sup>	<i>nd</i>	94.3	<i>nd</i>
Furfural	98-01-1	MR, C	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0.41	2.21	3.8 × 10 <sup>-6</sup>	8.1	100	9.2
Benzaldehyde	100-52-7	SD	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	1.48	0.127	2.67 × 10 <sup>-5</sup>	8.3	100	12.0
5-hydroxymethylfurfural	67-47-0	MR, C	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	-0.09	5.28 × 10 <sup>-3</sup>	5.41 × 10 <sup>-10</sup>	39.7	<i>nd</i>	27.3

<sup>a</sup>: from Maire et al. (2013), MR = Maillard reaction, SD = Strecker degradation, C = caramelization, LO = lipid oxidation

<sup>b</sup>: from Pubchem or EPI Suite™ v4.0 data basis. Log K<sub>ow</sub> is a measurement of the hydrophobicity, P<sub>v</sub> and K<sub>H</sub> are a measurement of the volatility of the compounds.

<sup>c</sup>: coefficient of variation (%) over 12 selected TD tubes.

<sup>d</sup>: after 10 min of desorption. Same TD tube analyzed twice. Ratio of the quantity measured on the first q<sub>TD1</sub> tube regarding the second tube q<sub>TD2</sub> :  $\frac{q_{TD1}}{q_{TD2}} \times 100$

<sup>e</sup>: coefficient of variation (%) over 5 repetitions of a same TD tube.

*nd* = not determined

### 6.3.2. Selection of reaction markers

The sponge cake model was developed by Bousquière et al. (2017b) to be inert toward Maillard and caramelization reactions. This hypothesis was verified as, before any addition of reactant, no compounds were found in detectable amounts, i.e. higher than the experimental BL (results not shown). The model product is therefore a pertinent solid system on which thermal reactions can be induced by supplementing with specific reaction precursors alone or in combination. In order to promote caramelization and/or Maillard reactions separately, two models were designed: the first (model G) with added glucose and the second (model G+L) by addition of glucose + leucine.

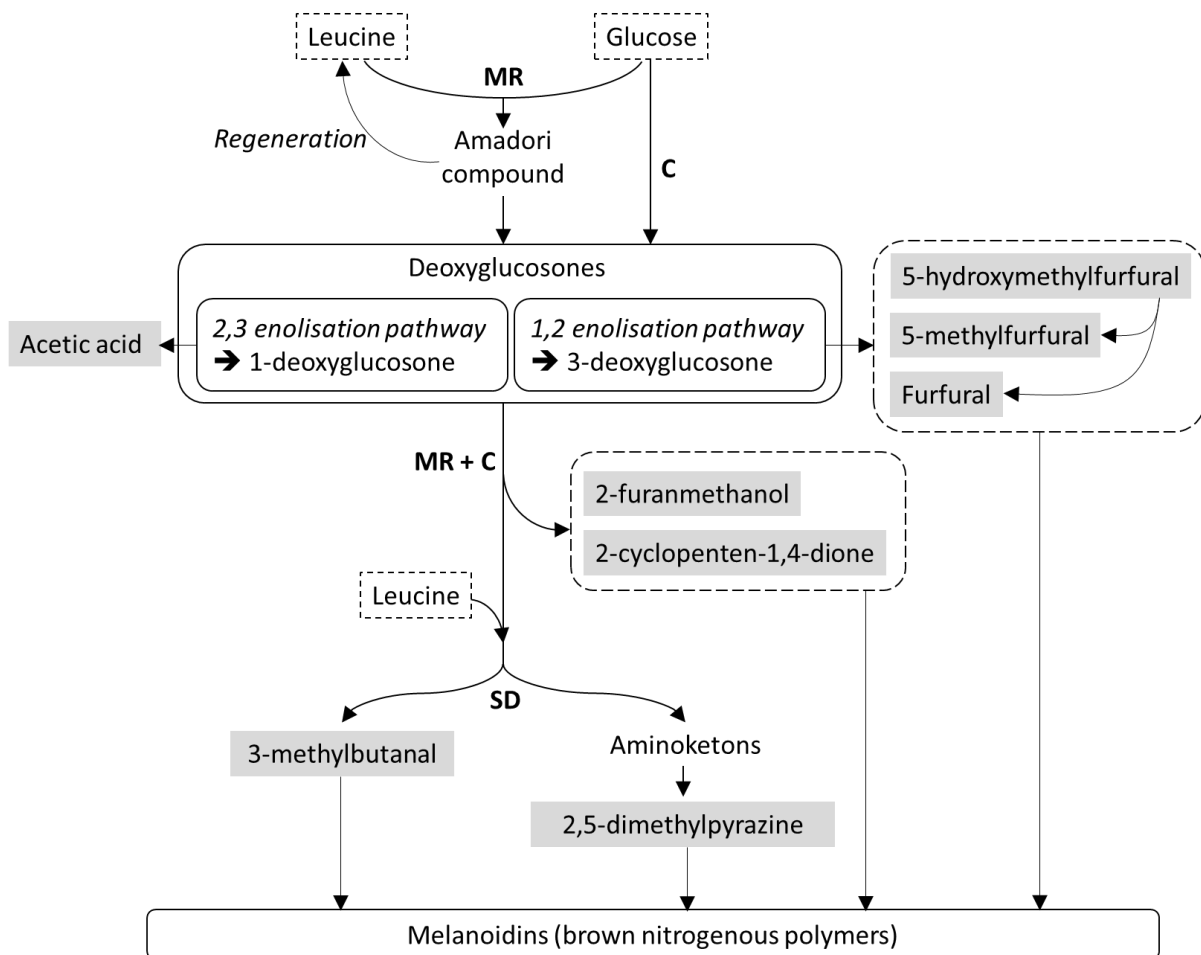
A preliminary screening experiment was carried on a reference cake and on G and G+L models baked under tough thermal conditions to favor product generation (200 °C). This experiment allowed the identification of 33 compounds coming from Maillard reaction and/or caramelization and Strecker's degradation (Supplementary Material 1). From this list, 8 compounds were selected for further kinetic measurements (Tableau 28). This choice was driven by the presence of these compounds in the reference cake, the ability of these markers to discriminate different reaction pathways, their abundance throughout the duration of baking and was also based on preliminary studies (Fehaili, 2009, Rega et al. 2009, Maire et al. 2013) and literature (Adams, 2005; Pacyński et al., 2015).

Figure 63 shows a simplified reaction scheme that is likely to occur when glucose and/or leucine are reacting during the baking of the model cakes. The 8 volatile reactions markers are highlighted in grey.

HMF is considered in many studies as a good marker of the severity of a thermal process applied to food products (Lamia Ait Ameer et al., 2006). It is mainly formed from a dicarbonyl intermediate, the 3-deoxyosone through the 1,2-enolization pathway (Hellwig & Henle, 2014). 5-methylfurfural and furfural can be formed from the same intermediate but, under severe conditions, but they can also come from HMF thermal degradation (Maire et al., 2013). Acetic acid is formed from another dicarbonyl intermediate, the 1-deoxyosone, through the 2,3-enolization pathway (Martins & Van Boekel, 2003). Aldehydes, such as 3-methylbutanal, and pyrazines, such as 2,5-dimethylpyrazine, were identified as key components of the pleasant aroma of sponge cake (Rega et al., 2009). Both come from the Strecker's degradation. Salem et al. (1967) proved that 3-methylbutanal has leucine as specific amino-acid precursor. 2-



furanmethanol is also one of the main volatile compounds formed by the Maillard reaction (Belitz et al., 2009) from a retro-aldol reaction of Amadori product (Wnorowski & Yaylayan, 2000). 2-cyclopenten-1,4-dione, detected in all baking experiments, is probably derived from the cyclopentenolones which are formed from an aldol condensation of two smaller compounds composed with 3 carbons (Belitz et al., 2009). These oxygen- and nitrogen-containing compounds can condense in the advanced phase of Maillard reaction leading to brown nitrogenous-containing polymers, the melanoidins (Tehrani et al., 2002; H.-Y. Wang, Qian, & Yao, 2011; Yahya, Linforth, & Cook, 2014).



**Figure 63: Simplified formation pathways of selected markers. MR = Maillard reaction, C = Caramelization, SD = Strecker's degradation**

**Tableau 28: Reaction markers followed in kinetics experiments by TD-GC-MS**

Compounds	Exp LRI <sup>a</sup>	Ref LRI <sup>b</sup>	Identification method <sup>c</sup>	MS quantitation ions (m/z)	Detection <sup>d</sup> in:			
					Reference product <sup>e</sup>	Model product <sup>f</sup>	Model glucose <sup>f</sup>	Model glucose+leucine <sup>f</sup>
3-methylbutanal	956	876-943	LRI+MS	58; 71	D	ND	D	D
2,5-dimethylpyrazine	1357	1314-1348	LRI+MS+STD	81; 108	D	ND	ND	D
Acetic acid	1462	1410-1487	LRI+MS+STD	43; 45; 60	D	ND	D	D
Furfural	1495	1422-1493	LRI+MS+STD	95; 96	D	ND	D	D
5-methylfurfural	1612	1559-1608	LRI+MS	81; 109; 110	D	ND	D	D
2-cyclopentene-1,4-dione	1631	1605	LRI+MS	54; 68; 96	D	ND	D	D
2-furanmethanol	>1650	1620-1698	MS	81; 97; 98	D	ND	D	D
5-hydroxymethylfurfural	>1650	2485-2526	MS+STD	97; 126	D	ND	D	D

<sup>a</sup>: Linear retention index (LRI) by Van den Dool and Kratz equation for non-isothermal GC program, on DB-Wax column.

<sup>b</sup>: Minimal and maximal retention index from the NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>) considered for a Wax column and a ramp or custom temperature program.

<sup>c</sup>: Compound identification: MS: mass spectroscopy library match (WileyRegistry&e data base). LRI: good correspondence with Van den Dool and Kratz Linear Retention Index from NIST. STD: compared with injection of pure standard.

<sup>d</sup>: D= detected; ND= not detected

<sup>e</sup>: reference sponge cake baked at 170 °C for 30 min

<sup>f</sup>: model products baked at 200 °C for 30 min

### 6.3.3. Repeatability of on-line TD kinetic measurements during baking

The repeatability of the kinetic measurements was assessed from the coefficients of variation of the relative abundance of each marker collected at 6 different times of baking. The vapors were collected on 2 TD tubes in series during baking of the G+L model at 200 °C / high ventilation speed, i.e. in the most favorable conditions for the development of reactions (high temperature, high dehydration of the crust). The second TD tube was used here to ensure that the most lightly volatile compounds were not purged off the first tube during vapor collection (breakthrough).

Tableau 29 presents the global repeatability of the on-line TD extraction for each compound produced *in situ* during baking. This repeatability is expressed as the variation coefficient for each sampling period over three independent baking experiments. At 0-4 min, the high coefficients of variation (>50% for almost all compounds) can be explained by very low amounts of compounds formed at the beginning of baking and are thus detected within the noise level (experimental baseline). Starting from 6 min of baking, the amounts of formed compounds were higher and their on-line extraction was more repeatable with almost all variation coefficients below 30%. This result can be considered satisfying when considering that this value represents the variability of the whole method from cake preparation and baking to on-line TD extraction and analysis. On the contrary, for HMF the variability remained very high. This result was probably due to the fact that 5 to 10% breakthrough was measured for this compound.

**Tableau 29: repeatability of on-line extractions versus baking time (coefficient of variation in %). Measurements based on 3 independent baking experiments of model G+L at 200 °C and high speed ventilation (50 Hz).**

Collecting time (min)	0-4	6-10	24-28	33-37	58-62	88-92
3-methylbutanal	16.0	9.0	5.8	8.1	4.8	6.7
2,5-dimethylpyrazine	<BL	19.1	7.6	6.6	9.4	23.6
Acetic acid	59.6	1.5	11.1	19.0	14.9	58.4
Furfural	75.2	26.3	17.9	24.2	14.1	16.7
5-methylfurfural	93.7	25.8	16.8	26.5	22.1	20.0
2-cyclopentene-1,4-dione	90.7	27.5	18.7	25.7	19.5	27.1
2-furanmethanol	79.5	14.8	18.2	16.1	12.1	24.3
5-hydroxymethylfurfural	40.6	2.3	52.4	86.7	44.1	77.8

To conclude, the on-line TD extraction method seems to be appropriate for on line-sampling of volatile compounds formed and released in the oven atmosphere during baking. A sampling duration of 4 min is sufficient to detect these compounds within a wide range of amounts from trace amounts (starting from 6 min) to large amounts at the last baking interval (88-92 min), without any saturation phenomena, except for HMF. This good sensitivity and the broad signal range make the on-line TD extraction method suitable for kinetic measurements.

#### **6.3.4. Kinetic analysis of the volatile compounds during baking**

The formation of selected reaction markers was studied on models G and G+L during baking in order to pinpoint the reaction pathways as a function of reactants composition and of baking parameters (temperature and ventilation speed). The relative abundances for each compound were first compared at 35 min of baking (Tableau 30). Kinetics data were then analyzed at 6 increasing baking intervals throughout the whole duration of baking (Figure ).

##### **6.3.4.1. In model with glucose**

Values in Tableau 30 show that, in model G, only the caramelization markers (acetic acid, furfural, 5-methylfurfural, 2-cyclopentene-1,4-dione, 2-furanmethanol, 5-hydroxymethylfurfural) were detected in significant amounts. No 2,5-dimethylpyrazine was measured. 3-methylbutanal was detected in trace amounts, probably due to traces of proteins in the native corn starch used in the cake model recipe.

Kinetics on Figure show that, after about 10 min of baking, the quantities increased quite linearly all along baking time, suggesting that, under pure caramelization conditions, all the reaction markers coming from the deoxyosones degradation (i.e. enolization pathways) behave like final products. The effect of temperature increase is paramount in the case of pure caramelization (model G). When temperature is increased from 170 to 200 °C, the production rate of all the markers represented in Figure is indeed strongly increased, especially furfural, HMF (x14 and x10, respectively) and acetic acid (x3). The formation rates seems to indicate that a higher temperature favors the 1,2-enolisation pathway over the 2,3-enolization one. An higher value for furfural is also coherent with the activation energy values measured by Schirle-Keller and Reineccius (1992) in a glucose-cysteine system (147 and 118 kJ/mol for furfural and HMF, respectively). This is also coherent with the fact that the 1,2-enolisation

pathway leads to a higher number of moles of water relatively to the 2,3-enolisation pathway, and thus could be favored by stronger dehydration conditions.

When the ventilation – and therefore the convection – is increased in the system (model G baked at 200 °C), it appears only impacting the beginning of the kinetics. The generation of the markers is indeed developed earlier (at 24 min at high ventilation the quantity of HMF, 5-methylfurfural and furfural was increased 3.4, 3.1 and 1.4 times, respectively when compared to low ventilation, data not shown). This could be explained by the faster drying conditions at the surface and thus a faster formation of the crust.

#### **6.3.4.2. In model with glucose and leucine**

When considering the G+L model, the presence of an amino-acidic source (leucine) led to higher contents in all the reaction markers measured at 35 min (Tableau 30) and also to different trends of the kinetic curves (Figure ). The amino acid appears to have a clear catalytic effect on the production rate of the markers with much higher initial rates. Moreover, 3-methylbutanal and 2,5-dimethylpyrazine were specifically formed and detected in high amounts. These results clearly suggest a strong activation of the Strecker's degradation and the Maillard reaction in this system from 170 °C.

A temperature increase from 170 to 200 °C induced a rise in the production of all reaction markers except for 3-methylbutanal. For this molecule, the curves on Figure 64 show the same kinetics at both temperatures with a very high initial rate. Indeed, a temperature of 170 °C seems to be already sufficient to promote the Strecker degradation due to the presence of leucine which is the specific precursor of 3-methylbutanal. Besides, the formation of 2,5-dimethylpyrazine is activated but seems slower than for 3-methylbutanal. The formation of 2,5-dimethylpyrazine comes from the same Strecker's degradation pathway, but it needs further condensation and cyclisation steps, and this pathway needs higher temperatures to be activated.

Concerning the formation of the enolisation markers (HMF, 5-methylfurfural, furfural and acetic acid) at 200 °C, the addition of leucine has a greater impact on the initial rate of formation of these compounds than on the final level, except for acetic acid after 60 min. This

latter result could be explained by the activation of other scission pathways (Belitz et al., 2009; Martins et al., 2001). Moreover the shape of the kinetics curves was profoundly modified in presence of leucine with bell- or sigmoidal shapes, indicating that these products can undergo further reactions such as the formation of brown polymers (Hodge, 1953; Martins et al., 2001). In particular HMF shows a shape totally coherent with the behavior of an intermediary product firstly accumulating and further consumed (bell-shaped curve). This result is very interesting as it shows that starting from 35 min of baking HMF can degrade easily in presence of an amino-acidic source. Fehaili et al. (2010) found a linear increase of HMF in both final product and baking vapors of a real glucose-based sponge cake. In that case, baking was carried at the same temperature and ventilation conditions but only up to 30 min. For longer baking durations, HMF could be transformed in furfural, 5-methylfurfural or involved in polymerization reactions to form brown polymers. This result show that HMF is not always a good marker of the severity of a thermal process as suggested by Ait Aimeur et al. (2006), because its amount could decrease at extremely high heat load.

On the contrary, 2-furanmethanol and 2,5-dimethylpyrazine increased all along the baking experiments, suggesting that no limitation occurred for the formation of these compounds. These results are very promising. However, further analyses measuring the exact concentrations in reactants and products within the product would be necessary to verify these hypotheses and to determine the partition coefficients between the solid product and the vapor phase.

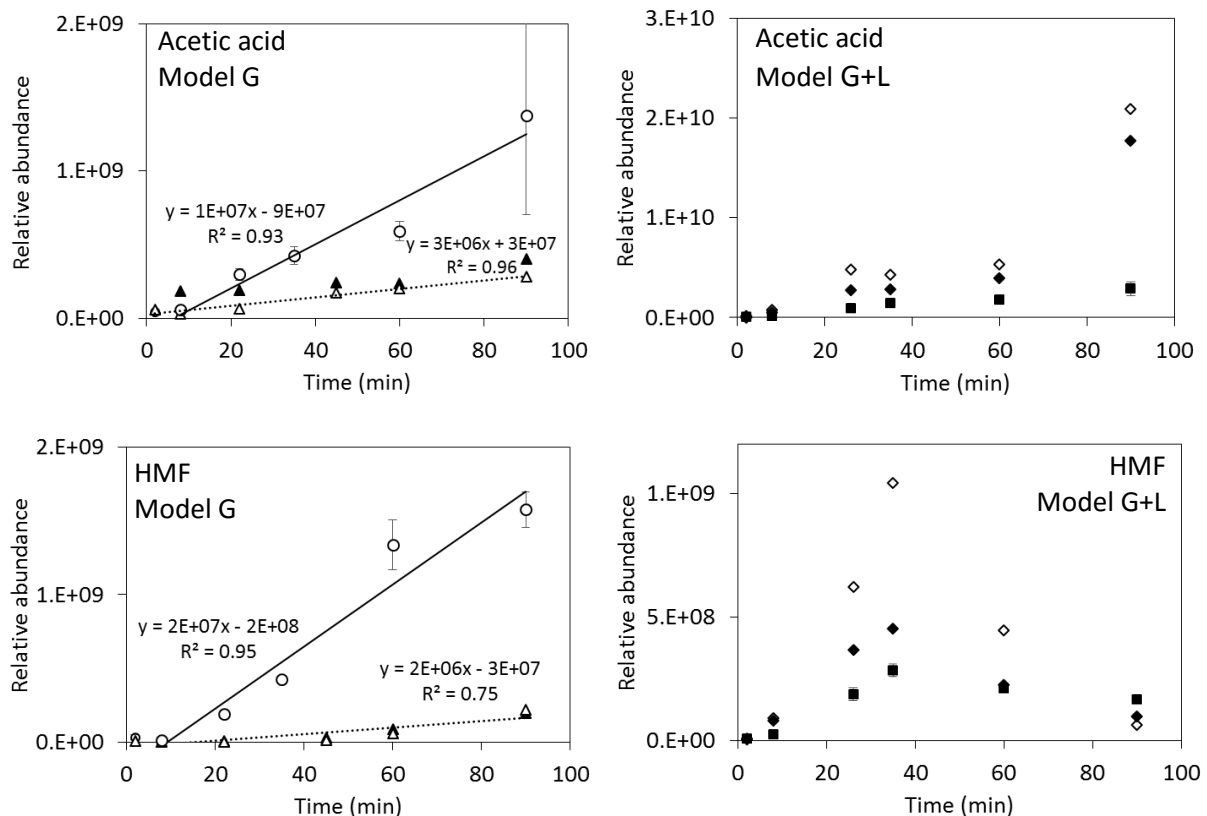
#### **6.3.4.3. Images after baking**

Figure 65 presents a cross section of models G and G+L baked at 170 and 200 °C during 90 min. In both cases, the center of the products remains white, while the browning is only located at the surface. The browning intensity was higher when temperature increased and leucine was added. These two parameters clearly accelerated the formation of brown polymers. This is coherent with the increase of formation of overall reaction markers when the temperature increased and with the activation of the Strecker's degradation path when leucine was added (Tableau 30).

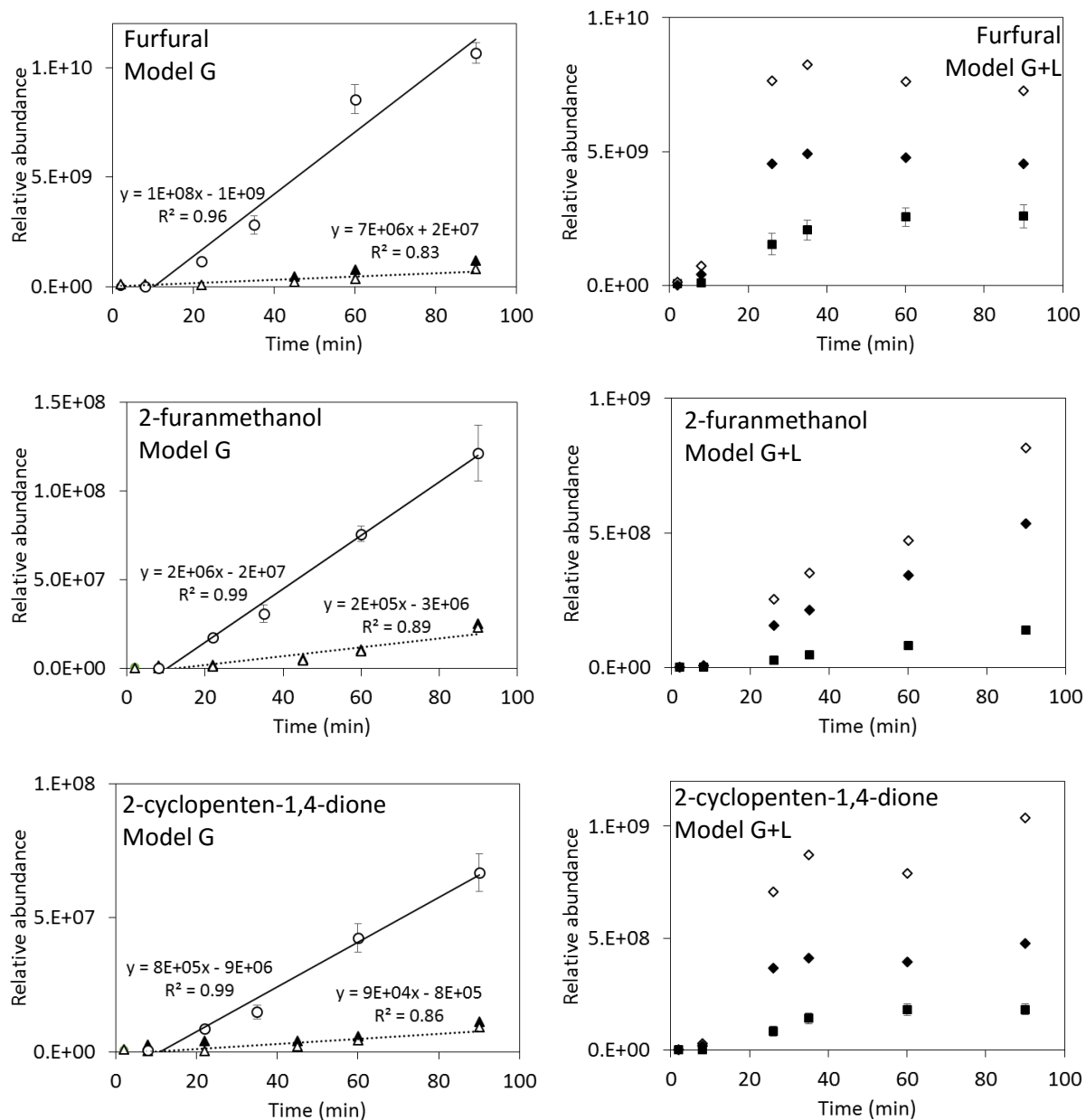
**Tableau 30: Relative abundance ( $\times 10^6$ ) at each baking condition for selected molecules at 35 min of baking (collection between 33 and 37 min). Calculations made from means of two or three repetitions according to conditions in Tableau 26.**

Baking temperature (°C)	Model G		Model G+L		
	170 <sup>a</sup>	200	170	200	
Ventilation level	high	low	high	high	
3-methylbutanal	1	4	6	8 830	9 250
2,5-dimethylpyrazine	<i>na</i>	<i>na</i>	<i>na</i>	3	36
Acetic acid	210	315	420	1 440	3 570
Furfural	360	830	2 830	2 070	6 580
5-methylfurfural	88	26	53	740	3 360
2-cyclopentene-1,4-dione	3	7	15	140	640
2-furanmethanol	5	13	31	46	280
5-hydroxymethylfurfural	22	200	425	280	750

<sup>a</sup>: measured at 40 min of baking



**Figure 63: Evolution of relative abundance during baking of the model G (at 200 °C: ○ mean of three repetitions; at 170 °C: ▲△ for the two repetitions) and of the model G+L (at 200 °C: ◆◇ for the two repetitions; at 170 °C: ■ mean of three repetitions for acetic acid, HMF, furfural, 2-furanmethanol and 2-cyclopenten-1,4-dione.**



**Figure 63 (suite et fin):** Evolution of relative abundance during baking of the model G (at 200 °C: ○ mean of three repetitions; at 170 °C: ▲△ for the two repetitions) and of the model G+L (at 200 °C: ◆◇ for the two repetitions; at 170 °C: ■ mean of three repetitions) for acetic acid, HMF, furfural, 2-furanmethanol and 2-cyclopenten-1,4-dione.



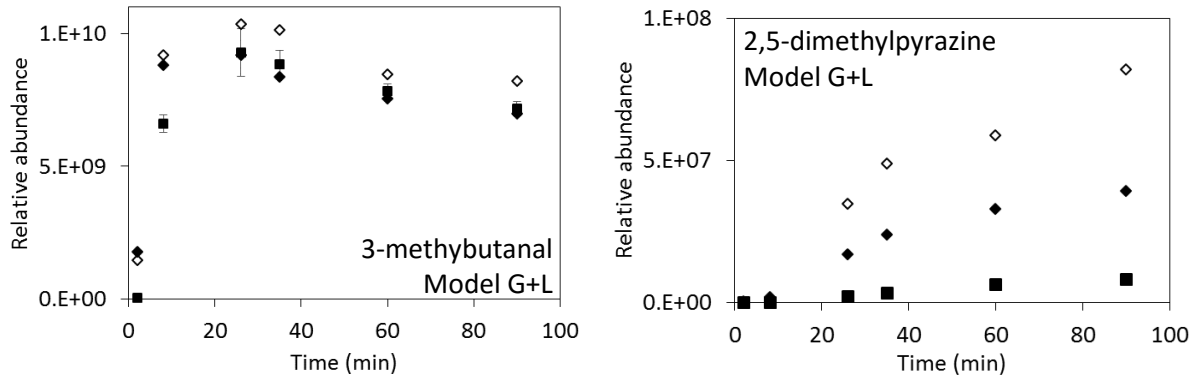


Figure 64: Evolution of relative abundance of 3-methylbutanal and 2,5-dimethylpyrazine during baking of the model G+L (at 200 °C:  $\blacklozenge$   $\diamond$  for the two repetitions; at 170 °C:  $\blacksquare$  mean of three repetitions).

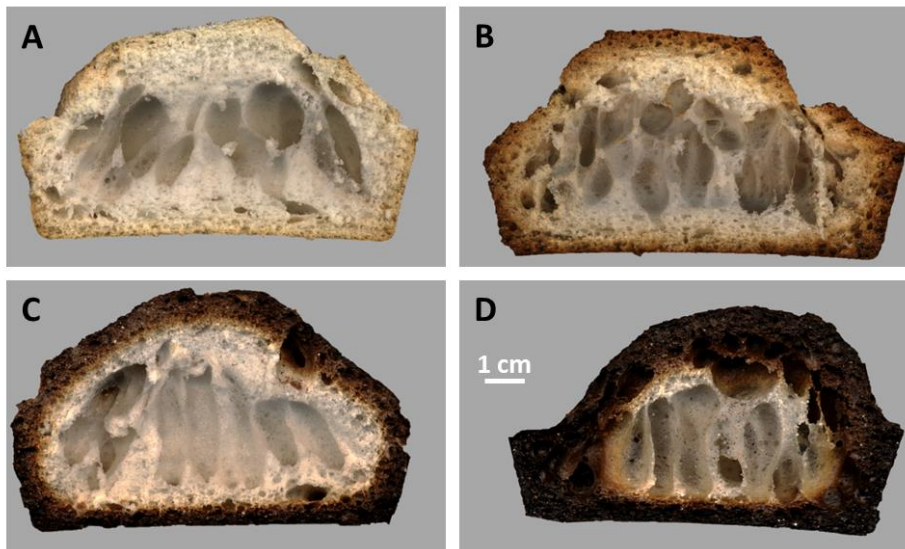


Figure 65: Pictures of scan products baked 90 min and high ventilation. A: Model + glucose at 170 °C; B: Model + glucose at 200 °C; C: Model + glucose + leucine at 170 °C; D: Model + glucose + leucine at 200 °C.

## 6.4. Conclusions

TD-GC-MS method was successfully used for measuring kinetics of volatile compounds developed from Maillard reaction and caramelization during baking. The use of a non-reactive solid model mimetic of a sponge cake was pertinent to study reaction pathways by adding specific precursors (glucose alone; leucine + glucose). It was also possible to analyze the

impact of some baking parameters on reaction markers production. Adding leucine had a catalytic effect on formation of all markers and activated strongly the Strecker's degradation from 170 °C. For model G, a linear increase of all markers production during baking suggested that they could be considered as final products. For model G+L, the amount of HMF formation showed a bell-shape suggesting that it is only an intermediate which could be further used in other reactions. An increase in the temperature favored the 1,2-enolisation pathways (stronger dehydration conditions) in model G, and the formation of all markers except 3-methylbutanal (already at a very high rate) in model G+L. A higher dehydration of the surface accelerated the formation of all markers. Finally, the coloration of the product was coherent with temperature and leucine effects on brown polymers formation. These results are very promising for further studies on reactivity, for analyzing the impact of nature and concentration of precursors and of process conditions on the reactivity. Nevertheless, quantifying the compounds remains a challenge to compare the kinetics and to develop multi-response modelling.

## 6.5. Acknowledgements

This work was supported by grants from Region Ile-de-France (DIM ASTREA).

## 6.6. Bibliography

- Adams, A. (2005). Formation of valuable Maillard flavours compounds by model reactions and fermentation. University of Gent.
- Ait Ameer, L., Trystram, G., & Birlouez-Aragon, I. (2006). Accumulation of 5-hydroxymethyl-2-furfural in cookies during the backing process: Validation of an extraction method. *Food Chemistry*, 98(4), 790–796.
- Allwood, J. W., Cheung, W., Xu, Y., Mumm, R., De Vos, R. C. H., Deborde, C., ... Goodacre, R. (2014). Metabolomics in melon: a new opportunity for aroma analysis. *Phytochemistry*, 99, 61–72.
- Belitz, H., Grosch, W., & Schieberle, P. (2009). *Food chemistry*. Berlin: Springer-Verlag.
- Bousquières, J., Bonazzi, C., & Michon, C. (2017). Rational design to develop a non-reactive model food imitative of a baked cereal product by replacing the functional properties of ingredients. *Food Hydrocolloids*, 63, 552–560.
- Cho, I. H., & Peterson, D. G. (2010). Chemistry of bread aroma: A review. *Food Science and Biotechnology*, 19(3), 575–582.
- Cognat, C., Shepherd, T., Verrall, S. R., & Stewart, D. (2012). Comparison of two headspace sampling techniques for the analysis of off-flavour volatiles from oat based products. *Food Chemistry*, 134(3), 1592–600.
- Fehaili, S., Courel, M., Rega, B., & Giampaoli, P. (2010). An instrumented oven for the monitoring of thermal reactions during the baking of sponge cake. *Journal of Food Engineering*, 101(3), 253–263.
- Gallego, E., Roca, F. J., Perales, J. F., Sánchez, G., & Esplugas, P. (2012). Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (VOCs) using TD-GC/MS. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 32(12), 2469–81.
- Hellwig, M., & Henle, T. (2014). Baking, ageing, diabetes: a short history of the Maillard reaction. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 53(39), 10316–29.

- Hodge, J. E. (1953). Dehydrated Foods, Chemistry of Browning Reactions in Model Systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1(15), 928–943.
- Kearsley, M. W., & Dziedzic, S. Z. (1995). *Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives*. Springer US.
- Kroh, L. W. (1994). Caramelisation in food and beverages. *Food Chemistry*, 51(4), 373–379.
- Kwak, E.-J., & Lim, S.-I. (2004). The effect of sugar, amino acid, metal ion, and NaCl on model Maillard reaction under pH control. *Amino Acids*, 27(1), 85–90.
- Maire, M., Rega, B., Cuvelier, M.-E., Soto, P., & Giampaoli, P. (2013). Lipid oxidation in baked products: Impact of formula and process on the generation of volatile compounds. *Food Chemistry*, 141(4), 3510–3518.
- Maret, L. (2013). Application de la technique de thermodésorption pour l'analyse de 93 COV et le screening des COV dans l'air des lieux de travail. Université Lyon 1.
- Martins, S. I. F. S., & Van Boekel, M. A. J. S. (2003). Kinetic modelling of Amadori N-(1-deoxy-d-fructos-1-yl)-glycine degradation pathways. Part II—Kinetic analysis. *Carbohydrate Research*, 338(16), 1665–1678.
- Martins, S. I. F. S., Jongen, W. M. F., & van Boekel, M. A. J. S. (2001). A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends in Food Science & Technology*, 11(9), 364–373.
- Martins, S. I. F. S., & Van Boekel, M. A. J. S. (2005). A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways. *Food Chemistry*, 90(1–2), 257–269.
- Pacyński, M., Wojtasiak, R. Z., & Mildner-Szkudlarz, S. (2015). Improving the aroma of gluten-free bread. *LWT - Food Science and Technology*, 63(1), 706–713.
- Pico, J., Bernal, J., & Gómez, M. (2015). Wheat bread aroma compounds in crumb and crust: A review. *Food Research International*, 75, 200–215.
- Poinot, P., Grua-Priol, J., Arvisenet, G., Rannou, C., Semenou, M., Bail, A. Le, & Prost, C. (2007). Optimisation of HS-SPME to study representativeness of partially baked bread odorant extracts. *Food Research International*, 40(9), 1170–1184.
- Rega, B., Guerard, A., Delarue, J., Maire, M., & Giampaoli, P. (2009). On-line dynamic HS-SPME for monitoring endogenous aroma compounds released during the baking of a model cake. *Food Chemistry*, 112(1), 9–17.
- Renn, P. T., & Sathe, S. K. (1997). Effects of pH, Temperature, and Reactant Molar Ratio on l-Leucine and d-Glucose Maillard Browning Reaction in an Aqueous System. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(10), 3782–3787.
- Salem, A., Rooney, L. W., & Johnson, J. A. (1967). Studies of the Carbonyl Compounds Produced by Sugar-Amino Acid Reactions. II. In *Bread Systems*. *Cereal Chemistry*, 44, 576–583.
- Samsudin, M. W., Rongtao, S., & Said, I. M. (1996). Volatile Compounds Produced by the Reaction of Leucine and Valine with Glucose in Propylene Glycol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(1), 247–250.
- Schirle-Keller, J. P., & Reineccius, G. A. (1992). Reaction Kinetics for the Formation of Oxygen-Containing Heterocyclic Compounds in Model Systems.
- Tehrani, K. A., Kersiene, M., Adams, A., Venskutonis, R., & De Kimpe, N. (2002). Thermal Degradation Studies of Glucose/Glycine Melanoidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(14), 4062–4068.
- Van Boekel, M. A. J. S. (2006). Formation of flavour compounds in the Maillard reaction. *Biotechnology Advances*, 24(2), 230–3.
- Wang, H.-Y., Qian, H., & Yao, W.-R. (2011). Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food Chemistry*, 128(3), 573–584.
- Wnorowski, A., & Yaylayan, V. A. (2000). Influence of Pyrolytic and Aqueous-Phase Reactions on the Mechanism of Formation of Maillard Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(8), 3549–3554.
- Yahya, H., Linforth, R. S. T., & Cook, D. J. (2014). Flavour generation during commercial barley and malt roasting operations: a time course study. *Food Chemistry*, 145, 378–87.

**Supplementary Material 1:** molecules identified by TD-GC-MS in reference sponge cake, model product with glucose (G) and model product with glucose+leucine (G+L).

Molecule	CAS number	Formula	Detection of the molecules in		
			Reference	Model G	Model G+L
<b>Alcohols</b>					
2-methyl-1-propanol	78-83-1	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O			x
3-methyl-1-butanol	123-51-3	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O			x
1-pentanol	71-41-0	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	x		
<b>Aldehydes</b>					
2-methylpropanal	78-84-2	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	x		
Butanal	123-72-8	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	x		
2-methylbutanal	96-17-3	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	x		
3-methylbutanal	590-86-3	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O		x	x
Pentanal	110-62-3	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	x		
Hexanal	66-25-1	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	x	x	
Heptanal	111-71-7	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	x		
3-methyl-2-butenal	107-86-8	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O			x
Octanal	124-13-0	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	x		
2-isopropyl-5-methylhex-2-enal	35158-25-9	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O			x
Nonanal	124-19-6	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	x		
Benzaldehyde	100-52-7	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	x	x	
<b>Ketons</b>					
2-butanone	78-93-3	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	x		
2,3-butanedione	431-03-8	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	x	x	
2-pentanone	107-87-9	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O			x
2,3-pentanedione	600-14-6	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	x		x
5-methyl-2-hexanone	110-12-3	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O			x
1-hydroxy-2-propanone	116-09-6	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	x	x	
1-acetoxy-2-propanone	592-20-1	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>			x
2-cyclopentene-1,4-dione	930-60-9	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	x	x	x
<b>Acids</b>					
Acetic acid	64-19-7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	x	x	x
Propanoic acid	79-09-4	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>			x
2-methylpropanoic acid	79-31-2	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>			x
3-methylbutanoic acid	503-74-2	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>			x
4-methylpentanoic acid	646-07-1	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>			x

**Pyrazines**

Pyrazine	290-37-9	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>			x
Methylpyrazine	109-08-0	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	x		x
2,5-dimethylpyrazine	123-32-0	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	x		x

**Furanic compounds**

Furan	110-00-9	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	x	x	x
3-methylfuran	930-27-8	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	x		x
2-pentylfuran	3777-69-3	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	x		
Furfural	98-01-1	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	x	x	x
2-acetylfuran	1192-62-7	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	x		
5-methyl-2-furfural	620-02-0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	x	x	x
2-furanmethanol	98-00-0	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	x	x	x
5-methyl-2-furanmethanol	3857-25-8	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>			x
5-hydroxymethylfurfural	67-47-0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	x	x	x

# Partie II : Analyse dynamique de composés furaniques issus de la réactivité dans la matrice



## **GENERATION OF FURAN AND FURFURAL FROM GLUCOSE AND LEUCINE DURING BAKING: A KINETIC STUDY IN A CAKE MODEL**

*In preparation for Food Chemistry*

Srivastava, R., Bousquières, J., Cepeda-Vázquez, M., Roux, S., Bonazzi, C., Rega, B.\*

*UMR GENIAL, AgroParisTech, INRA, Université Paris-Saclay, 91300, Massy, France*

---

### **Abstract**

A kinetic analysis of furan and furfural was successfully performed in a model product mimetic of a sponge cake. A method based on head-space-trap extraction technic linked to a gas chromatography-mass spectroscopy analysis was performed. Furan and furfural, two out of the main volatile compounds formed in bakery products during the course of baking, were quantitatively analyzed. This study deals with the implementation of an inert model imitative of a sponge cake enriched with specific precursors leading to furan and furfural generation. First of all, the model product was confirmed as non-reactive. Two models were then designed in order to facilitate specific reaction pathways: (i) Caramelization in model containing only glucose and (ii) Maillard and caramelization reactions in model containing glucose and leucine. This approach makes it possible to explain the individual and synergistic role of these precursors together with different physical factors under controlled thermal conditions. Same moisture content and temperature development were measured in both models. This confirmed that the reactivity induced in the model products were only due to chemical precursors and not to physical parameters. The kinetic formation of furan and furfural was measured in both model products but in much higher quantities for furfural (ppb) than for furan (ppm). A kinetic modelling was applied to compare a simple reaction scheme (formation of furan and furfural from glucose and glucose+leucine) to experimental data. The numeric model was considered as valuable but need further developments and especially precursor's quantitative analysis, to confirm tendencies.

---

**Key words:** Reactivity, caramelization, MR, browning, quantification, stable isotope dilution assay, thermal processing, HS-trap



## 6.1. Introduction

Thermal processing of food has been known to produce several process-induced compounds which contribute to the taste and aroma of the product. Processing of food at high temperature triggers several thermal reactions simultaneously which leads to the generation of a range of volatile compounds. Baking is one of these processes that can form more than 540 volatile compounds (Cho & Peterson, 2010). It is a dynamic process which involves heat and mass transfers leading to number of physical and chemical changes in the product. Maillard reaction and caramelization are two major thermal reactions involved in the production of volatile compounds in bakery products.

Generation of these compounds has been widely studied in different liquid, semi liquid and food models (L. Ait Ameer, Mathieu, Lalanne, Trystram, & Birlouez-aragon, 2007; Blank, Devaud, Matthey-Doret, & Robert, 2003; Nie et al., 2013; Owczarek-Fendor et al., 2012; Y.-Y. Zhang et al., 2012). For kinetics modeling the results from liquid models cannot be directly extrapolated to solid food as it neglects the structure of food matrix which can have an important role in the reaction kinetics. On the other hand in real food products, the complexity of formulation always makes it difficult to pin point the exact mechanism behind the generation of these compounds due to the wide range of possible precursors. There was a need of a model product which can provide similar reaction surface in terms of structure as that of a real food but with limited precursors in order to map down the evolution of each possible reaction individually. Bousquières et al. (2017b) developed a non-reactive food model imitative of a baked cereal product having similar rheological properties as a sponge cake. This model opened many possibilities to understand the kinetics of formation of different process-induced compounds in a precise manner as it provides a scope to control the type and amount of precursors.

Furan and furfural are two furanic compounds with very similar structures, formed during the course of baking through both Maillard and caramelization reactions. The two compounds can have a profound impact on quality of the product. Occurrence of furan in food is a matter of safety concern as the International Agency for Research on Cancer (IARC, 1995) has classified it as “possibly carcinogenic to humans” (Group 2B) while furfural along with other derivatives imparts the characteristic flavor and aroma to the product (Pico et al., 2015). These two compounds can be considered as important quality markers and studying their formation

under controlled reaction condition can provide some useful insight about the progression of Maillard and caramelization reactions during the course of baking.

The aim of this study was to implement the model developed by Bousquières et al. (2017b) to study the kinetics of furan and furfural formation through Maillard and caramelization reactions. In this regard, evaluation of model's inertness towards producing any of the two compounds by itself during the course of baking was also required. An analytical method recently developed by Cepeda-Vázquez et al. (2016) was applied to the food model to facilitate simultaneous screening of furan and furfural at trace level. The method, due to its high sensitivity, precision and reliability, provided the scope to quantify the change in furan and furfural in a wide concentration range, throughout the baking process and thus it made it possible to follow their reaction kinetics accurately.

## **6.2. Materials and methods**

### **6.2.1. Reagents and ingredients**

D4-furan ( $\leq 98\%$ ) and L-leucine ( $\leq 99\%$ ) were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). D4-furfural ( $\leq 99.7\%$ ) was obtained from CDN Isotopes (Pointe-Claire, Canada) and methanol ( $\leq 99.9\%$ ) was bought from Carlo Erba (Val de Reuil, France). Food grade hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) and methylcellulose (MC) were purchased from Dow Chemical Company (Midland, USA), corn starch from Cargill (Wayzata, USA) and D-glucose from Roquette Frères, (France).

### **6.2.2. Model cake preparation**

#### **6.2.2.1. Mix Preparation**

The model was developed according to Bousquières et al. (2017b), using corn starch and a hydrocolloid solution. HPMC and MC already mixed in adequate proportions were dispersed in the hot distilled deionized water at 80 °C (for quantities refer Tableau 31). The dispersions were refrigerated at 4 °C for 20 h for solvation. The solution was then mixed for 10 min with a mixer (Kitchen Aid 5KSM150, Benton Harbor, USA) equipped with a vertical whisk at speed 10. Then, starch was gradually added to the foam at speed 2 over 40 s, and the mixtures were further blended for 2 min 20 s also at speed 2.

In the model product, glucose and leucine were added as reactive precursors to follow caramelization and Maillard reaction. Quantity of glucose (Tableau 31) was selected to be in same order of concentration as in the reference sponge cake (Bousquière et al., 2017b). The model product added with glucose to develop the caramelization, was called “model G”. In this case glucose was added along with HPMC and MC in hot water during solution preparation.

The model product supplemented with both glucose and leucine to develop caramelization and Maillard reaction, was called “model G+L”. Glucose concentration was set at about the same level as in the reference sponge cake. 100 g of glucose were added to the aqueous solution containing HPMC and MC. 25 g of leucine were mixed to starch in powder form, then added to the foam. Leucine was the only amino-group precursor in the system and its concentration was chosen based on the concentration of proteins in the reference sponge cake (containing about 3 times less proteins than sugar, Bousquière et al., 2017) and considering that free amino acids are more reactive than proteins (Kearsley & Dziedzic, 1995).

**Tableau 31: Ingredients proportions (in g) in different model cakes.**

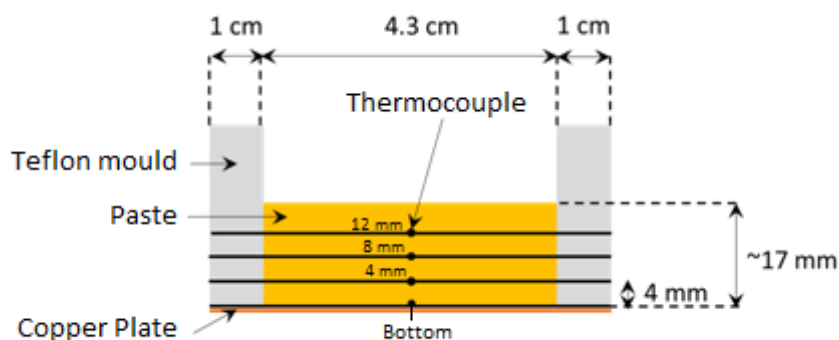
Ingredients	Model	Model G	Model G+L
HPMC	0.35	0.47	0.47
MC	0.46	0.62	0.62
Corn starch	36.55	36.45	36.45
Water	62.64	62.46	62.46
Glucose	-	20.00	20.00
Leucine	-	-	5.00

#### **6.2.2.2. Baking**

Sixty grams of mix was weighed in seven moulds (dimensions: 8 cm x 4.5 cm x 3.5 cm). Cakes were baked at 170 °C in an instrumented oven specifically designed with temperature and ventilation control (Fehaili et al., 2010). Oven also facilitated sampling of cakes during the course of baking without changing the internal parameters. The ventilation frequency for all baking trials was set at maximum i.e. 50 Hz, inducing high convection levels. Cakes were sampled at different time intervals, stored immediately in air tight containers and kept at -20 °C.

### 6.2.3. Temperature measurement

An instrumented mould equipped with thermocouples was developed to monitor the temperature at different points inside the model cake during the course of baking (Figure 66). The mould was developed with a copper plate at the bottom stacked up with 4 mm thick Teflon® plates having a rectangular cavity. Three thermocouples were stretched within the mould and all the measurement points were aligned in the center. The measurements were performed at 4, 8 and 12 mm in height (from the bottom). A thermocouple was also welded to the copper plate. Three independent baking experiments were performed for each model.



**Figure 66: Instrumental setup for temperature measurements inside the models during the course of baking**

For temperature measurement at the surface of the product an Optris CT LT infrared pyrometer (Optris GmbH-Berlin, Germany) was used. The pyrometer was suspended in the oven and positioned 10 cm above the surface of the cake and the emissivity was supposed equal to 0.9. The temperatures from thermocouples and pyrometer were automatically recorded every 10 seconds by a data logger driven by LabVIEW software (National Instruments-Austin, USA).

### 6.2.4. Humidity measurement

Air humidity in the oven was measured using a Hygrox-C2 probe (McQueen Cairns Technology-Brentford, England), Fehaili et al. (2010) has already reported the successful implementation of the equipment for this purpose. Seven moulds with 60 g of mix in each were placed in the oven at 170 °C, the ventilation frequency was set at maximum 50 Hz, air humidity measurements were recorded every second using LabVIEW until 90 min (without any sampling

in between). The humidity v/s time data obtained was the by 3 independent baking experiments for each model. The mean relative standard deviation of 7% was obtained which represents very good reproducibility of results with this equipment.

#### **6.2.5. Furan and furfural analysis**

Furan and furfural quantitative analysis was adapted from to Cepeda-Vázquez et al. (2016), in particular the sampling procedure and the level of standard isotopes were optimized for the specificities of the cake models.

##### **6.2.5.1. Material preparation**

Furan and furfural analysis headspace trap method can be affected by the external pollution hence it is very important to prevent any pollution coming from the glassware and other materials. Glassware was kept in an oven at 50 °C for 24 hours prior to use. Headspace vials were heated at 350 °C for at least 1h and stored in plastic bags to prevent any pollution.

##### **6.2.5.2. Stock and working solution preparation**

Stock solutions of d4-furan and d4-furfural were prepared in methanol (2.5 mg/mL) and stored in amber glass bottles at -20 °C for maximum 30 days. A working solution mix was prepared everyday by serial dilution of stock solutions in ultrapure water (Millipore; >5MΩ·cm at 25 °C) with d4-furan and d4-furfural concentrations set as 0.25 µg/mL and 25 µg/mL respectively. Room temperature was kept below 20 °C to prevent furan and furfural loss through diffusion. The solutions and samples were prepared in separate and well ventilated rooms to avoid contamination during sample preparation.

##### **6.2.5.3. Vial preparation**

The frozen cakes were weighed and blended in ice cold water using a Grindomix GM 200 Grinder (Retsch, Haan, Germany) at 4000 rpm for 10 s. The water to sample ratio (dry basis) was set to 16. Ten grams of the resulting mix was taken into a 20 mL headspace vial followed by addition of 40 µL of internal standard mix solution. The vial was sealed with an aluminum cap bearing a polytetrafluoroethylene-silicone septum and vortexed for 10 s before the analysis.

#### **6.2.5.4. HS trap-GC-MS analysis**

Furan and furfural were analyzed using HS40-trap Turbomatrix headspace autosampler (Perkin Elmer, Massachusetts, USA) coupled with TRACE™ Ultra Gas Chromatograph and ISQ™-mass spectrometer (Thermo Scientific, Massachusetts, USA), following a protocol previously optimized for the extraction of these furanic compounds (Cepeda-Vázquez et al., 2016).

The samples were subjected to thermal equilibration at 65 °C for 15 min with shaker mode switched on. There were 4 pressurization cycles in which vials were pressurized at 275 kPa for 0.5 min; followed by a decay time of 2 min. Needle and transfer line temperatures were maintained at 75 °C and 100 °C, respectively. During pressurization cycles, volatile compounds were concentrated in an Air monitoring trap. Dry purge of the trap was then performed for 0.9 min to prevent moisture entering the GC column. Trap temperature was increased from 28 to 250 °C (40 °C/s) and compounds desorbed into the GC for 0.2 min using a split mode (ratio: 8) with injector temperature set at 250 °C. The trap was held at 250 °C for 15 min to avoid carry over.

Volatile analytes were separated using a VF-WAXms column (60 m length x 0.25 mm internal diameter, 0.5 µm film thickness, Agilent Technologies, California, USA) using helium as a carrier gas with a constant flow rate of 1.2 mL/min. Oven temperature was maintained at 40 °C for 4 min, the temperature was increased by 10 °C/min until 150 °C and then by 20 °C/min until 240 °C, which was then held for 8 min.

For the mass spectrometric detection, the temperature of ionization source (electron impact operating at 70 eV) was set as 200 °C, while the transfer line was maintained at 250 °C. Detection (0.2 s/scan) was carried with both full scan ( $m/z$  30-110) and selected ion monitoring (SIM) mode for furan ( $m/z$ : 39 and 68), d4-furan ( $m/z$ : 42 and 72), furfural ( $m/z$ : 39, 95 and 96) and d4-furfural ( $m/z$ : 42, 98 and 100). Ions underlined were used for the quantification.

## **6.3. Results and discussions**

### **6.3.1. Evaluation of inertness of the model**

Model's inertness towards generation of furan and furfural during baking is an important aspect as it decides the feasibility of this model to study chemical reactivity of different

precursors. The models without precursors were baked in different baking conditions and analyzed for furan and furfural generation. The results in the Tableau 32 below show that the levels of furan and furfural were below the quantification limit of the method; until certain heat load is applied (limit of quantification and limit of detection (LOD) were calculated for the analytical method according to Cepeda-Vázquez et al. (2016)).

**Tableau 32: Furan and furfural levels in the model cake baked at different baking conditions [LOD (ng/g dry wt)- Furan: 0.50, Furfural: 10.16; LOQ (ng/g dry wt)- Furan: 0.99, Furfural: 41.10]**

Compounds	Baking conditions			
	170 °C/34 min	170 °C/60 min	170 °C/90 min	200 °C/34 min
Furan (ng/g)	< LOD	< LOQ	1.48	1.13
Furfural (ng/g)	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

Only furan was found in trace amount (in the range of LOQ of the method) when the baking time was extended from 60 to 90 min or when the temperature was raised by 30 °C. The inertness of the model, composed majorly of starch and water with very small amounts of cellulose derivatives, can be explained by the stability of its ingredients at high temperatures. Indeed, Aggarwal & Dollimore (1998) and Liu et al. (2009) demonstrated the stability of starch at high temperature ( $\leq 308$  °C). Model subjected to higher heat load like at 170 °C/90 min and 200 °C/34 min did produce trace levels of furan. This trace amount can be considered as the base limit for any analysis under these conditions. The very small amount of furan at higher time and temperature could be due to traces of sugar derivatives formed at high temperature and lipid residues present in the corn starch. Overall the model proved to be inert and suitable to study the chemical reactivity when added with precursors.

### 6.3.2. Evaluation of loss in moisture content

Moisture analysis of the two model cakes viz. model G and model G+L, sampled at different time intervals during the course of baking show similar drying behavior (Figure 67A). Humidity measurements inside the oven also show a similar trend for both G and G+L models (Figure 67B). The heat subjection leads to sudden evaporation of moisture leading to steep increase

in humidity inside the oven during the initial few minutes which decreases later as the baking proceeds. This loss of moisture from the surface of the product forms a dry zone or crust which gradually expands towards the center of the cake as the baking proceeds (Purlis, 2010).

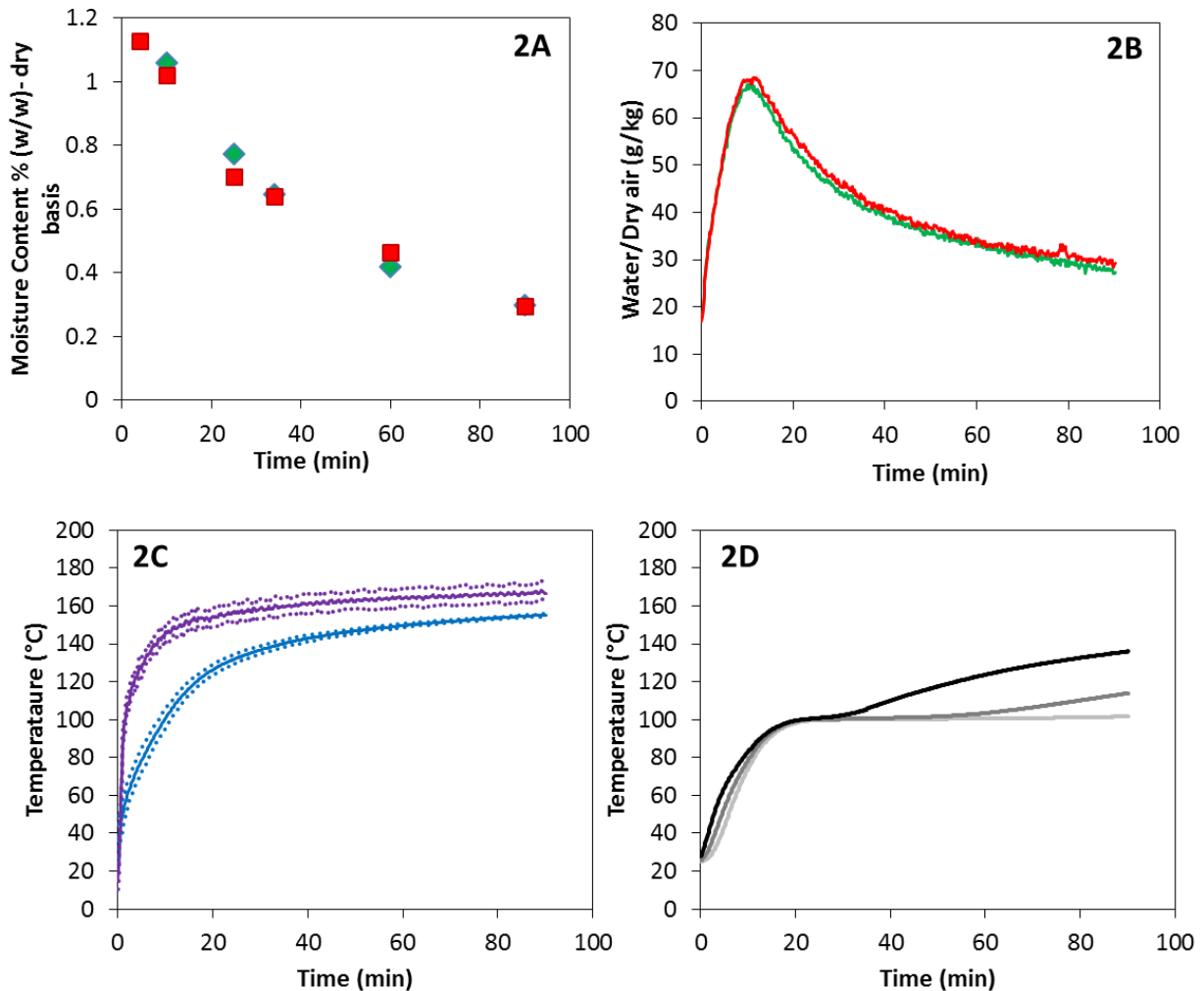
### **6.3.3. Temperature measurements**

The two models with precursors, G and G+L, show similar temperature trends during baking, hence only the results for model G+L are here presented. Figure 67C shows the rapid increase in the temperature both at surface and bottom of the cake. The surface which is exposed to convective hot air dries up quickly as the temperature crosses 100 °C in the first 100 s of baking, while at the bottom it takes 650 s to cross the 100 °C as conduction is the only prominent mode of heat transfer to the cake. While at the more internal layers (i.e. at 4 mm and 8 mm above the bottom) a slower increase in temperature is observed, temperatures recorded at the end of the 90 min baking were 136 °C and 114 °C respectively (Figure 67D). On the other hand, at 12 mm above the bottom the temperature remained close to 100 °C until the end of baking explaining why no browning was observed from this level till the center of both the model (Figure 68). Temperature close to 100 °C represents indeed high water activity ( $a_w=1$ ) which inhibits the formation of any colored compounds, indeed Purlis & Salvadori (2009) reported that temperature greater than 120 °C and water activity less than 0.6 is required to initiate any color formation.

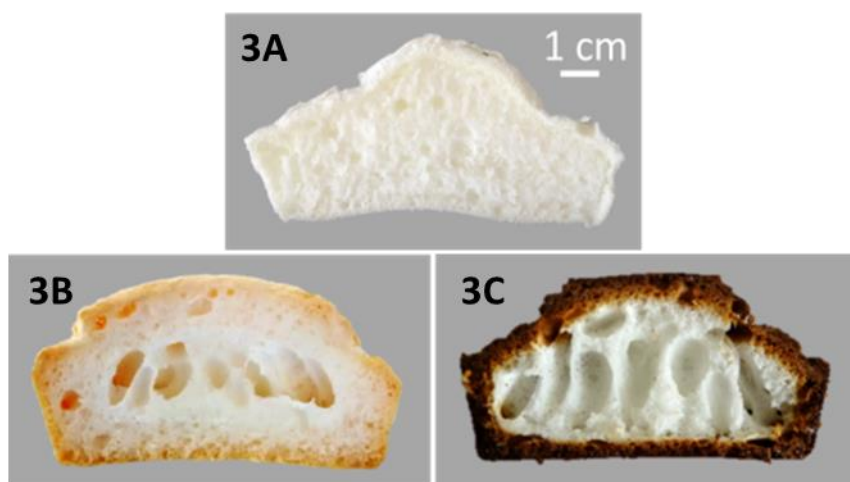
These results clearly shows that after 90 min baking at 170 °C, a crust of about 1 cm is formed for all models and is induced by the same thermal phenomena and dehydration rates, however the level of browning is different and strongly depend on the presence of precursors (Figure 68). Interestingly, while the model without any precursor remains uncolored even after 90 min baking, model G and G+L both develop browning, but at different intensities. Model G, designed to study caramelization reaction, shows a very small browning, while the model G+L, designed to induce Maillard reaction, develop a deep brown color, although it has been subjected to the same baking conditions than the other models. This result clearly shows the effectiveness of leucine as amino source towards the non-enzymatic browning reaction and in this case is assumed due to melanoidins and other furfural derivatives which are formed mostly through Maillard reaction. According to Hadiyanto et al. (2007), reactions like caramelization and carbonization participate in color formation only when the temperature is above 150 °C.



Accordingly to these results concerning physical properties, we can infer that the reactivity induced on the cake models is only due to chemical precursors and not to other physical parameters such as heat load or water content.



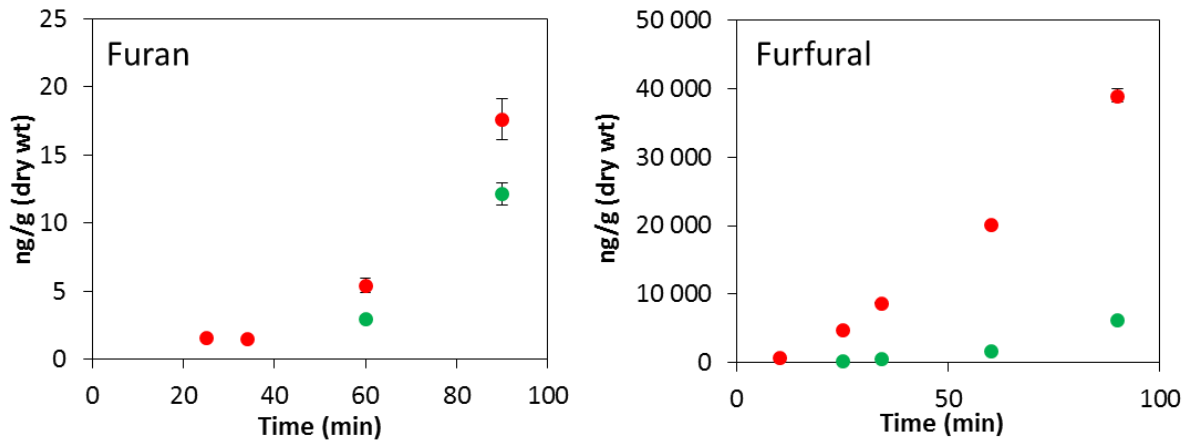
**Figure 67: Physical characterization during the course of baking at 170°C for 90min of the glucose (G) and the glucose + leucine (G+L) cake models. 2A: Moisture loss, green and red points correspond, respectively to model G and G+L. 2B: Air humidity inside the oven, green and red curves correspond, respectively to model G and G+L. 2C: Temperature evolution at the surface (purple line) and bottom (blue line) of (G+L) model, light dotted lines indicate the standard deviations of the mean of 3 repetitions. 2D: Temperature evolution inside the (G+L) model, light gray, gray and dark gray correspond, respectively, to the temperature at 4, 8 and 12 mm from the bottom of the product; mean of 3 repetitions; standard deviations were too small to be represented.**



**Figure 68: Cross sections of different models baked at 170°C for 90 min. A: Model cake without precursors; B: Model cake with glucose (G model); C: Model cake with glucose and leucine (G+L model).**

#### **6.3.4. Furan and furfural generation in cake models enriched with precursors**

The model cake proved to be very appropriate for studying the generation of furan and furfural when added with glucose (Model G) and glucose along with leucine (Model G+L). Both models are indeed found to produce furan and furfural during the baking on addition of specific precursors. Figure 69 represents furan and furfural concentrations found versus baking time. Each point represents the mean of value for the analyses ( $n=4$ ). Furan is first observed at 25 min for G+L model and at 60 min for the model containing only glucose (G). Furfural is observed first for model G+L at 10 min and at 25 min for model G. Thus both furan and furfural were observed earlier for G+L model as compared to the model G. Although the rates of reaction are different in each model, furan and furfural concentration increase with time in both cases. It is also important to note the difference in levels of furan and furfural formed in individual models, furfural was quantified in ppb range while furan concentration was found in ppm range. However it is worth noting that these values are quantified in the baked models, where the amount is a resultant between what is formed and what is lost during baking. As furan is very volatile, it is possible that a part of this compound went lost by evaporation during baking.



**Figure 69: Furan and Furfural levels formed during the course of baking. Green and red points correspond, respectively, to the model G and G+L**

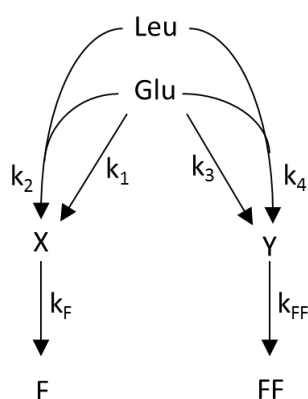
As previously said, both models were subjected to similar baking conditions in terms of temperature and time, however due to the presence of leucine, model G+L showed a dramatic increase in furfural levels. Model G had glucose as a sole precursor; the reaction involved in this case is assumed to be only caramelization. The reaction occurs at slow rate as it requires low moisture content and temperature over 120 °C for the dehydration of glucose (Kroh, 1994), which explains the late appearance of furan and furfural during the baking. In the model G+L, the presence of leucine along with glucose provides free amino groups to react with reducing sugar through the Maillard reaction. Maillard reaction is usually followed by caramelization reaction at higher temperature and much lower moisture content leading to high intensity browning (Hadiyanto et al., 2007; Purlis & Salvadori, 2009).

In addition, leucine could also undergo Strecker's degradation in the presence of dicarbonyl compounds (Whitfield, 1992). These carbonyl compounds are formed through Maillard reaction as well as from caramelization reaction (Kroh, 1994; Martins et al., 2001). The resulting Strecker's aldehyde (3-methylbutanal) can further undergo aldol condensation to form heterocyclic compounds like furan and furfural (Fennema, 1996; Vranova & Ciesarova, 2009). From this it can be concluded that the higher levels of furan and furfural in the G+L model were not only due to Maillard and caramelization reactions but also due to the interaction of intermediates from two reactions with Strecker's degradation products.

### 6.3.5. Kinetics modeling of furan and furfural generation in cake models

By a thorough study of the literature, and based on our experimental design, it is possible to propose a simplified reaction scheme that from glucose and leucine leads to the formation of furan and furfural to caramelization and Strecker's reactions pathways in our cake models. For furan generation, the lipid oxidation pathway is not more relevant as these models do not have any lipid oxidation specific precursors in detectable amounts.

A kinetic modeling makes it possible to calculate apparent reaction rates and test our reaction hypotheses comparing with experimental results. The Figure 70 presented the proposed kinetic model. In order to simplify the global model, it was decided to focus on substrates (glucose and leucine) and final products (furan and furfural). Thus, all the intermediary steps were joined and two fictive compounds (X and Y) were assumed to be the unique precursor for furan and furfural respectively.



**Figure 70: Theoretical simplified reaction pathways of degradation of leucine (Leu) and glucose (Glu) and formation of compounds X, Y, furan (F) and furfural (FF) with associated kinetic constants.**

As experimental results were not so numerous, several hypothesis had to be made to limit the number of parameters to identify, so:

- The stoichiometry of the reactions was assumed to be mole to mole for each,
- The model was supposed isothermal,
- Furan and furfural were set as terminal compounds,
- Initial concentrations of furan, furfural and of their direct precursors (X and Y) were considered null,
- The regeneration of the leucine was not taken into account.

Based on the reaction scheme, a system with 6 coupled differential equations was obtained:

$$\begin{cases} \frac{dGlc}{dt} = -k_1 \cdot Glc - k_3 \cdot Glc - k_2 \cdot Glc \cdot Leu - k_4 \cdot Glc \cdot Leu \\ \frac{dLeu}{dt} = -k_2 \cdot Glc \cdot Leu - k_4 \cdot Glc \cdot Leu \\ \frac{dX}{dt} = k_1 \cdot Glc + k_3 \cdot Glc \cdot Leu - k_F \cdot X \\ \frac{dY}{dt} = k_3 \cdot Glc + k_4 \cdot Glc \cdot Leu - k_{FF} \cdot Y \\ \frac{dF}{dt} = k_F \cdot X \\ \frac{dFF}{dt} = k_{FF} \cdot Y \end{cases}$$

The resolution of this system was done using Matlab (version 2016b) with the solver *ode15s*. The values of each parameter enabling to obtain the least sum of squares between modelled and experimental values were identified all together using the Matlab function *fminsearch*. The resulting calculated constants were presented in Tableau 33 and the evolution of the degradation of the precursors and the formation of the products were presented in Figure 71.

**Tableau 33: Calculated values of the constants of the differential equations**

---

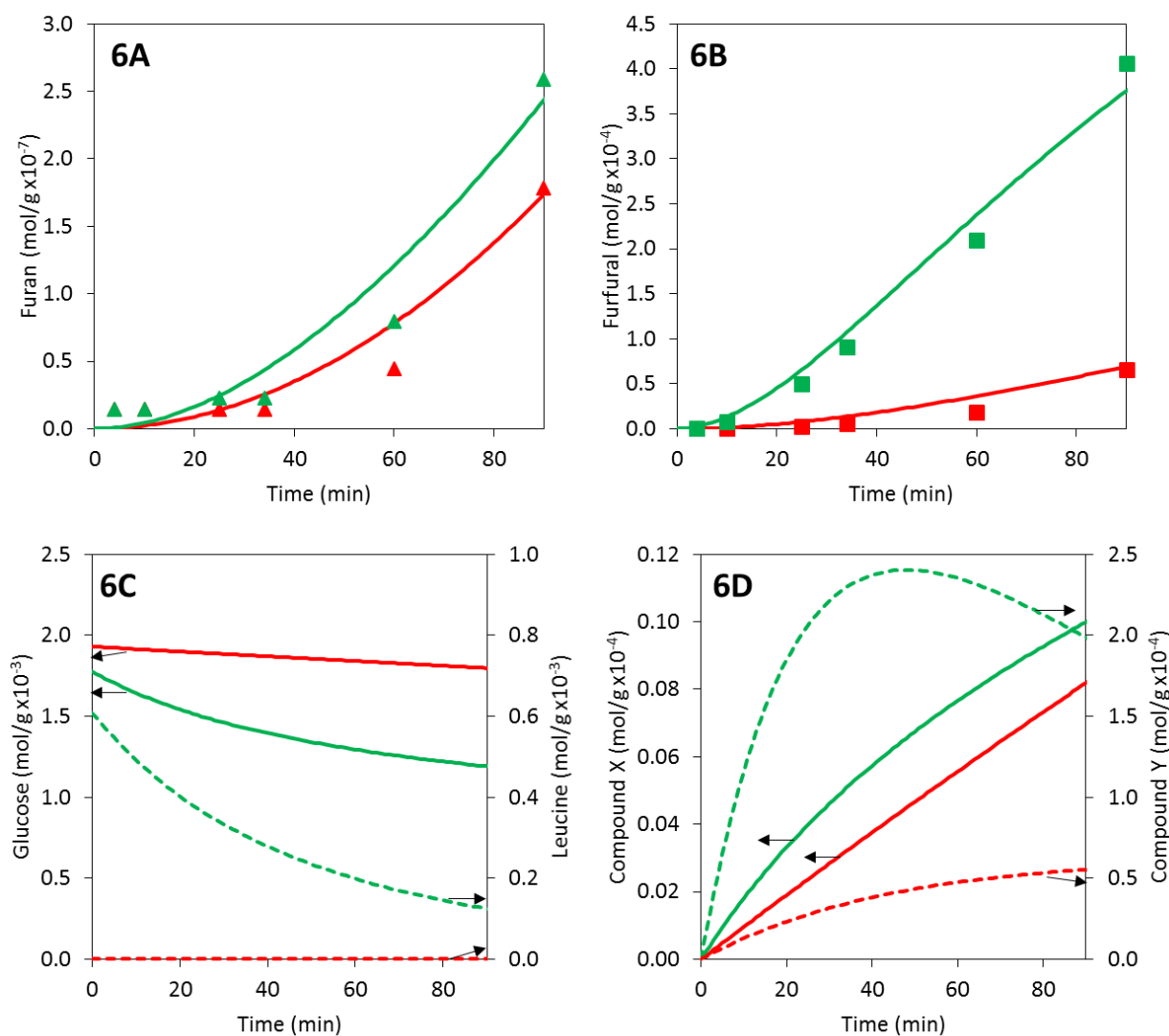
$k_1 =$	$8.3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
$k_2 =$	$1.7 \cdot 10^{-3} \text{ g.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$k_3 =$	$1.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
$k_4 =$	$2.1 \cdot 10^{-1} \text{ g.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$k_F =$	$7.7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
$k_{FF} =$	$3.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

---

On the Figure 71A and Figure 71B, the model curves of furan and furfural formation seemed coherent with experimental data points. The evolution of glucose and leucine (Figure 71C) was also coherent with a degradation of this precursors. The evolution of the compounds X and Y (Figure 71D), even if they are purely hypothetical, is coherent with the behavior of intermediary compounds, first formed and then degraded. The accumulation of X and Y enables to obtain the exponential shape of the furan and furfural concentrations.

Because of the different hypotheses made, the results have to be carefully analyzed. Some of the hypotheses were simplistic. In fact, previous results showed that the temperature is not constant all along the cooking time so a non-isothermal evolution of the model should probably be taken into account to identify properly the kinetic rate constants. To do so, more data should be acquired at different baking temperatures in order to be able to determine directly the Arrhenius parameters for each reaction. Secondly, a regeneration of the leucine (through Amadori degradation) should be further added to the model (Yaylayan, Huyghues-Despointes, & Feather, 1994), as it would increase the concentration of available leucine along time and thereof probably decrease the values of the kinetic rate constants of the reaction involving leucine ( $k_2$  and  $k_4$ ). Finally, considering furan and furfural as terminal molecules is correct only if there was no polymerization of these molecules into melanoidins, nor evaporation of the compounds during the cooking.

Nevertheless, this model was applied to see if the approach was coherent and if such a simple model could fit with the behavior of the reaction markers concentrations. It proved that the multi-response modelling approach was valid even if it needed to be completed with more experimental results. To obtain a more precise identification of the reaction rate constants, the database should be implemented with precursor's concentrations (glucose and leucine) and experiments would need to be reproduced for different temperatures. With that, an approach close to the one of Martins & Van Boekel (2005a), who developed a kinetic model for the Maillard reaction with glucose and glycine as precursors in a liquid simplified system, can be considered. However, it will need to take into account the structure of the solid cereal products which must cause major differences in reactivity that will be tested conducting further researches using this model product.



**Figure 71:** Evolution of precursors and product quantities ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) from the numeric model (lines) and comparison to experimental data (points). Red and green colors correspond, respectively, to the model product G and G+L. A: furan quantity, B: furfural quantity, C: glucose (solid line) and leucine (dotted line) quantities, D: compounds X (solid line) and Y (dotted line) quantities, from the Figure 70.

## 6.4. Conclusion

The HS-trap-GC-MS quantitative method was used to study the formation of furan and furfural in a model product mimetic of a sponge cake during baking. Firstly it showed that the reactivity in the model product was closed to zero regarding the development of furan and furfural. This model was considered as non-reactive basis. Glucose was then added to study the development of furan and furfural through caramelization. Another model product with

glucose and leucine was used to study the development of the reactive molecules through Maillard reaction and caramelization. Measurements of moisture content and temperature inside the product during baking were used to determine that the reactivity induced in the product was only due to chemical precursors and not to physical parameters. The kinetic formation of furan and furfural was followed and showed that both Maillard reaction and caramelization developed both molecules but in a much higher quantity when leucine was added. Finally, a simple kinetic model was compared to the experimental results and showed that the approach was valid but needed more results to confirm tendencies.

## 6.5. Bibliography

- Aggarwal, P., & Dollimore, D. (1998). A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. *Thermochimica Acta*, 319(1-2), 17–25.
- Ameur, L. A., Mathieu, O., Lalanne, V., Trystram, G., & Birlouez-Aragon, I. (2007). Comparison of the effects of sucrose and hexose on furfural formation and browning in cookies baked at different temperatures. *Food Chemistry*, 101(4), 1407–1416.
- Blank, I., Devaud, S., Matthey-Doret, W., Robert, F. (2003). Formation of odorants in Maillard model systems based on L-proline as affected by pH. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*,
- Bousquieres, J., Bonazzi, C., Michon, C. (2017). Rational design to develop a non-reactive model food imitative of a baked cereal product by replacing the functional properties of ingredients. *Food Hydrocolloids*, 63, 552–560.
- Cepeda-Vázquez, M., Blumenthal, D., Camel, V., Rega, B. (2016). Multivariate optimization of headspace trap for furan and furfural simultaneous determination in sponge cake. *Talanta*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.10.073>.
- Cho, I.H., & Peterson, D.G. (2010). Chemistry of bread aroma: A review. *Food Science and Biotechnology*, 19(3), 575–582.
- Fehaili, S., Courel, M., Rega, B., & Giampaoli, P. (2010). An instrumented oven for the monitoring of thermal reactions during the baking of sponge cake. *Journal of Food Engineering*, 101(3), 253–263.
- Fennema, O. R. (1996). Food chemistry (3rd edition). 576-579. New York: Marcel Dekker.
- Hadiyanto, Asselman, A., Straten, G. van, Boom, R. M., Esveld, D. C., & Bostel, A. J. B. van. (2007). Quality prediction of bakery products in the initial phase of process design. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 8(2), 285–298.
- International Agency for Research on Cancer. (1995). Dry cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals. In: Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans (pp. 394-407), Vol. 63. Lyon: IARC.
- Kroh, L. W. (1994). Caramelisation in food and beverages. *Food Chemistry*, 51(4), 373–379.
- Kearsley, M. W., & Dzedzic, S. Z. (1995). Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives. Springer US.
- Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., & Li, L. (2009). Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 34(12), 1348–1368.
- Martins, S. I. F. S., Jongen, W. M. F., & Van Boekel, M. A. J. S. (2001). A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends in Food Science and Technology*, 11(9-10), 364–373.
- Martins, S. I. F. S., & Van Boekel, M. A. J. S. (2005). A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways. *Food Chemistry*, 90(1–2), 257–269.
- Nie, S., Huang, J., Hu, J., Zhang, Y., Wang, S., Li, C., Marcone, M., Xie, M. (2013). Effect of pH, temperature and heating time on the formation of furan in sugar–glycine model systems. *Food Science and Human Wellness*, 2, 87–92.
- Owczarek-Fendor, A., De Meulenaer, B., Scholl, G., Adams, A., Van Lancker, F., Eppe, G., De Pauw, E., Scippo, M.L., 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.
- Pico, J., Bernal, J., & Gomez, M. (2015). Wheat bread aroma compounds in crumb and crust: A review. *Food Research International*, 75, 200–215.



- Purlis, E. (2010). Browning development in bakery products - A review. *Journal of Food Engineering*, 99(3), 239–249.
- Purlis, E., & Salvadori, V. O. (2009). Modelling the browning of bread during baking. *Food Research International*, 42(7), 865–870.
- Vranova, J., & Ciesarova, Z. (2009). Furan in Food – a Review. *Czech Journal of Food Science*, 27(1), 1–10.
- Whitfield FB. (1992). Volatiles from interactions of Maillard reactions and lipids. *Critical Review in Food Science and Nutrition*, 31:1–58.
- Yaylayan, V. A., Huyghues-Despointes, A., & Feather, M. S. (1994). Chemistry of Amadori rearrangement products: Analysis, synthesis, kinetics, reactions, and spectroscopic properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 34(4), 321–369.
- Zhang, Y. Y., Song, Y., Hu, X. S., Liao, X. J., Ni, Y. Y., & Li, Q. H. (2012). Effects of sugars in batter formula and baking conditions on 5-hydroxymethylfurfural and furfural formation in sponge cake models. *Food Research International*, 49(1), 439–445.

## Conclusions du Chapitre 6

Les méthodes de suivi cinétique de la réactivité pendant la cuisson, appliquées au produit modèle supplémenté en précurseurs, ont montré la pertinence de la démarche proposée dans ce travail pour l'analyse des marqueurs de la réactivité. La méthode par TD a permis l'identification, dans les vapeurs de cuisson, de 40 molécules différentes issues de la réactivité. Le suivi cinétique de certaines molécules (HMF, furfural, 5-méthylfurfural, 2-furane méthanol, acide acétique, 3-méthylbutanal, 2,5-diméthylpyrazine, 2-cyclopentène-1,4-dione), choisies comme marqueurs spécifiques de certaines voies réactionnelles (caramélisation, réaction de Maillard, dégradation de Strecker), a permis de montrer la faisabilité de la méthode et son intérêt pour analyser les degrés de liberté liés à l'impact de la composition et aux paramètres des procédés sur les cinétiques réactionnelles. La méthode par HS-Trap appliquée spécifiquement au furane et au furfural a permis un suivi cinétique quantitatif de la formation de ces molécules dans le produit pendant la cuisson.

L'ajout de glucose a montré le développement de précurseurs issus de la caramélisation (HMF, furfural, 5-méthylfurfural, 2-furane méthanol, 2-cyclopentène-1,4-dione) alors que l'ajout de glucose et de leucine a montré le développement des molécules précédentes, ainsi que de composés spécifiques issus de la réaction de la réaction de Maillard via notamment la dégradation de Strecker (3-méthylbutanal et 2,5-diméthylpyrazine). De plus, les variations des paramètres de cuisson ont clairement montré un impact sur la formation des produits des réactions. Augmenter la température et la convection favorise le développement de l'ensemble des molécules. Enfin, le suivi quantitatif du furane et du furfural a permis d'identifier un modèle numérique qui, bien qu'encore simpliste, ouvre des perspectives sur une modélisation plus précise des réactions. Ainsi, le produit modèle s'avère être une base d'étude pertinente pour l'analyse des réactions dans les produits alvéolés solides de type cake.

### **Comparaison des méthodes d'extraction**

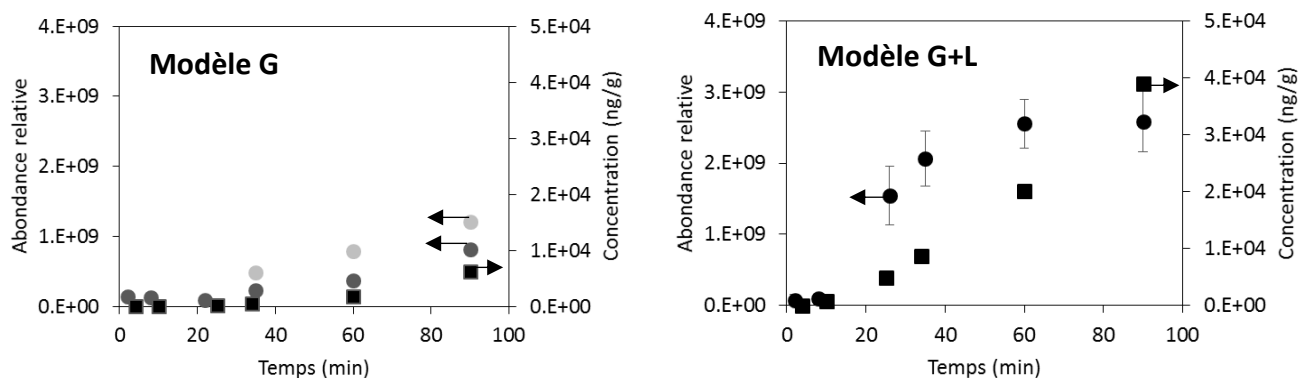
L'analyse comparative du suivi cinétique du furfural par les deux méthodes d'extraction (TD et HS-trap) a été réalisée. La Figure 72 présente l'évolution de la formation du furfural pendant une cuisson à 170 °C dans le produit et dans les vapeurs. On constate que les deux méthodes permettent de mesurer une phase de latence identique avant l'apparition du composé : de 35

min environ dans le modèle G et 25 min environ dans le modèle G+L. L'ajout de leucine permet donc d'accélérer la formation du furfural.

Dans le modèle G, les quantités formées de furfural sont faibles et les allures des cinétiques entre les deux méthodes d'extraction sont similaires. Dans le modèle G+L, les quantités mesurées sont nettement plus importantes avec les deux méthodes d'extraction et les allures des courbes sont différentes : l'augmentation de la quantité de furfural est continue dans le produit alors que, dans les vapeurs, la courbe est de forme sigmoïdale avec un ralentissement observé pour les temps de cuisson les plus longs. Ce ralentissement n'est pas dû à une limite de la méthode en TD étant donné qu'aucun perçage (saturation des tubes de TD) n'a été mesuré (voir Chapitre 6, Partie I, paragraphe 6.3.3, page 242). Néanmoins, plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces différences de forme de courbes entre les deux méthodes d'extraction dans le modèle G+L :

- Le séchage du produit pourrait avoir un impact sur la rétention des composés d'arômes. En effet, il a été montré qu'une matrice alimentaire se comporte, pendant le séchage, comme devenant de plus en plus sélectivement imperméable aux arômes par rapport à l'eau. Plus la matrice sèche, plus les arômes sont emprisonnés dans celle-ci (Bimbenet, Bonazzi, & Dumoulin, 2002; Bonazzi & Dumoulin, 2011).
- Par ailleurs, la formation des mélanoidines pourrait piéger certains composés volatils. En effet, les interactions entre les mélanoidines et les composés d'arômes ont été très étudiées (Guichard, Salles, Morzel, & Le Bon, 2016). Il a notamment été démontré, dans des extraits de mélanoidines de café, que celles-ci pouvaient piéger des composés aromatiques via des liaisons hydrophobes (Andriot, Le Quere, & Guichard, 2004).
- Enfin, la forme sigmoïdale de la courbe pourrait être due à un problème de linéarité de la réponse.

Il serait intéressant de réaliser des gammes d'étalonnage en TD afin de pouvoir comparer les concentrations dans les deux méthodes d'extraction. Cela permettrait également d'obtenir les coefficients de partage de la molécule entre la phase solide et la phase vapeur.



**Figure 72 : Évolution de la formation de furfural pendant la cuisson des produits modèles G et G+L à 170 °C dans les vapeurs de cuisson en abondance relative mesuré par TD (● ● deux répétitions ; ● moyenne de trois répétitions) et dans le produit en ng/g mesuré par HS-Trap (■ moyenne de trois répétitions).**

### Limites des résultats obtenus

Comme dans tout développement de méthode, il existe certaines possibilités d'amélioration. Lors de l'analyse des tubes de TD, leur contenu est désorbé puis adsorbé sur un second piège appelé *trap*. Le *trap* utilisé pour les analyses est de type Tenax. Il n'a été découvert qu'à la fin des analyses que des *trap* de type Air Toxics, similaires au contenu des tubes de TD, existent. L'utilisation d'un piège de ce type permettrait peut-être d'améliorer la précision des résultats. Enfin, en raison du temps nécessaire à la mise au point des méthodes analytiques, le suivi de dégradation des précurseurs n'a pas été réalisé. Néanmoins, de telles analyses, ainsi qu'une mesure globale de la formation de composés bruns polymérisés, permettraient d'enrichir fortement le modèle numérique proposé et la réflexion sur les schémas réactionnels.

### Résultats supplémentaires : comparaison de l'impact de deux structures différentes sur les cinétiques réactionnelles mesurées par TD

Dans le développement du produit modèle (voir Chapitre 3), l'un des critères était l'obtention d'une structure alvéolée homogène après cuisson. Or, comme présenté dans les conclusions du Chapitre 4, la structure après cuisson du produit modèle contenant du sucre était différente de celle du produit sans sucre, avec le développement de cheminées (Figure 65), de manière semblable au premier produit modèle développé sans MC (Figure 30). Nous avons

donc supposé que, si des cheminées se développent, cela est le signe d'un moins bon soutien de la structure pendant la cuisson et notamment d'une température de gélification des dérivés de cellulose trop élevée.

Un second produit modèle a donc été réalisé avec des quantités en dérivés de cellulose plus importantes afin de diminuer la température de gélification de 52 à 49 °C (voir conclusions du Chapitre 4). En supposant que l'évolution de la température de gélification selon la concentration en MC (Figure 44) suit la même tendance dans la pâte avec et sans sucre, les nouvelles quantités (en masse) des dérivés de cellulose ont été calculés à 0,62% pour la MC et 0,47% pour l'HPMC. Il a été vérifié expérimentalement que ces quantités permettent effectivement de revenir à une température de gélification de 49 °C. Ces quantités ne permettent néanmoins d'obtenir une viscosité de pâte que de  $0,9 \pm 0,02$  Pa.s à  $270 \text{ s}^{-1}$  (la cible étant de 1,4 Pa.s, voir Chapitre 3).

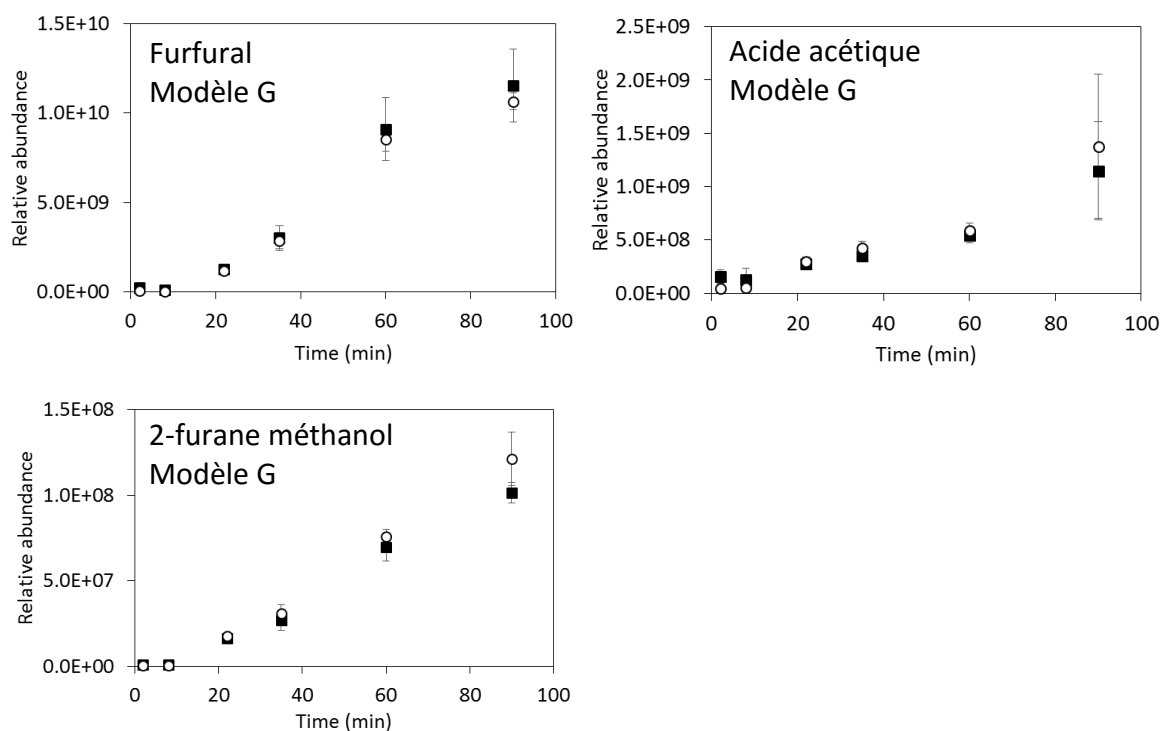
Ainsi, avec ces deux produits modèles obtenus selon des quantités différentes en dérivés de cellulose, l'objectif a été de comparer l'effet des formulations et des structures obtenues sur les réactions engendrées pendant la cuisson.

Quatre recettes ont été testées (Tableau 34) et nous avons suivi la formation des composés volatils dans les vapeurs pendant la cuisson. La même méthode par TD-GC-MS (voir paragraphe 2.3.3) a été utilisée pour l'ensemble des analyses. En raison du temps, non négligeable, nécessaire à la réalisation des expériences, ces deux formulations ont été testées pour le modèle G sur une cuisson à 200 °C et pour le modèle G+L sur une cuisson à 170 °C. Dans tous les cas, la ventilation était maximum.

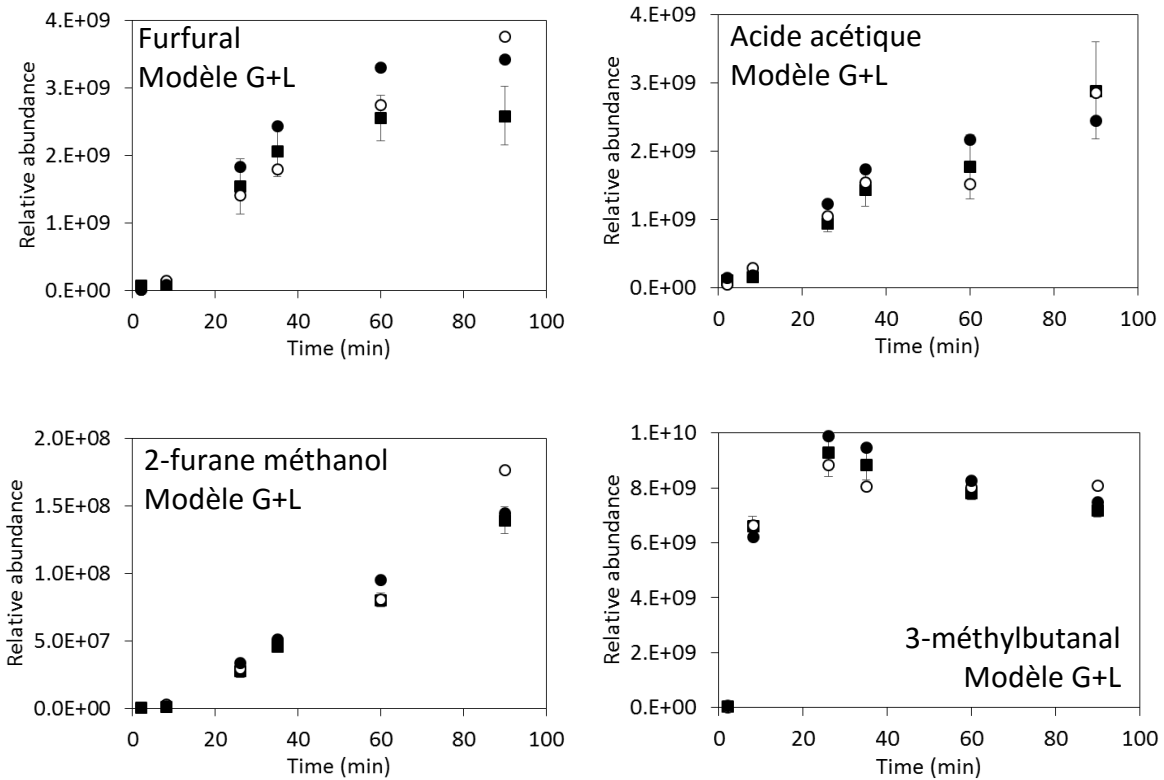
**Tableau 34 : Quantité des ingrédients des produits modèles cuits pour le suivi cinétique des composés volatils dans les vapeurs**

Ingrédients	Modèle G		Modèle G+L	
	Formulation 1 ( $T_{\text{gélification}} = 52 \text{ °C}$ )	Formulation 2 ( $T_{\text{gélification}} = 49 \text{ °C}$ )	Formulation 1 ( $T_{\text{gélification}} = 52 \text{ °C}$ )	Formulation 2 ( $T_{\text{gélification}} = 49 \text{ °C}$ )
Eau purifiée	62,64	62,46	62,64	62,46
Amidon de maïs natif	36,55	36,45	36,55	36,45
MC type SGA7C	0,46	0,62	0,46	0,62
HPMC type K250M	0,35	0,47	0,35	0,47
Dextrose	20,00	20,00	20,00	20,00
Leucine	-	-	5,00	5,00

La Figure 73 et la Figure 74 présentent les quantités en abondance relative de molécules issues de la réactivité dans les modèles G et G+L. Le furfural, l'acide acétique, le 2-furane méthanol et le 3-méthylbutanal ont été présentés car ce sont des molécules représentatives des différentes voies réactionnelles d'après le schéma simplifié obtenu précédemment (voir Figure 63). Les résultats sont clairement semblables entre les deux formulations. Un test t de Student a été réalisé sur les moyennes deux à deux à chaque temps d'analyse de la Figure 73 et a permis de valider qu'il n'y a pas de différence significative entre les moyennes. D'autres molécules ont été analysées (5-méthylfurfural, HMF, 2-cyclopentène-1,4-dione et 2,5-diméthylpyrazine) mais les résultats ne sont pas présentés, car conduisant à la même conclusion.



**Figure 73 :** Évolution cinétique moyenne (sur 3 répétitions) du furfural, de l'acide acétique et du 2-furane méthanol dans le modèle G pour la formulation 1 (■) et la formulation 2 (○).

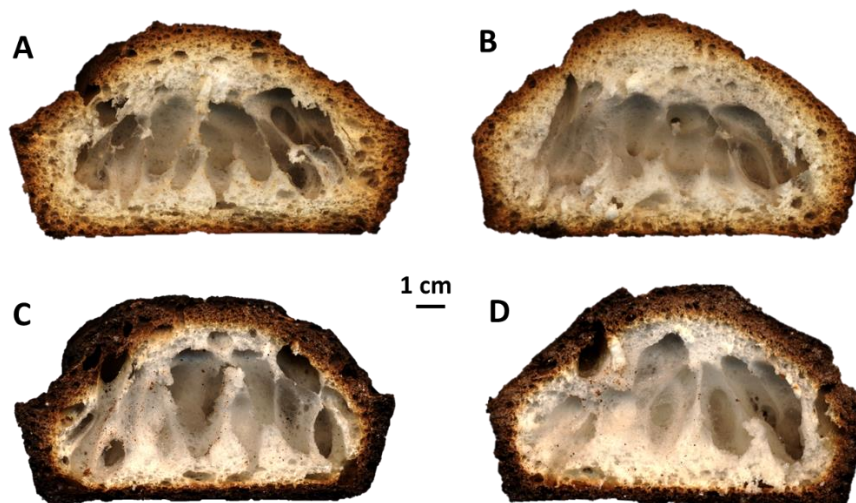


**Figure 74 : Évolution cinétique du furfural, de l'acide acétique, du 2-furane méthanol et du 3-méthylbutanal dans le modèle G+L pour la formulation 1 (■ moyenne sur 3 répétitions) et la formulation 2 (○ ●, correspondant à deux répétitions).**

Ce résultat est sans doute dû au fait que les structures obtenues à partir des formulations 1 et 2 sont assez semblables, comme le montre la Figure 75. L'impact du sucre sur la température de gélification des hydrocolloïdes ne semble pas influencer de manière significative les mécanismes de structuration de la mie du produit, sans doute à cause d'un effet contraire sur la température de gélatinisation de l'amidon (passant de 63 à 70 °C, voir conclusions du Chapitre 4) qui sans doute pas à négliger. Afin d'obtenir deux structures différentes (un alvéolage homogène et un hétérogène par exemple) pour étudier l'effet de la structure sur la réactivité, une étude plus poussée s'avère nécessaire, notamment pour calibrer plus précisément les paramètres cibles à obtenir (comme une viscosité de la pâte de 1,4 Pa.s) et modifiant encore davantage les formulations, ou en jouant sur le temps de battage de la mousse liquide.

Ces résultats permettent de montrer la bonne répétabilité de la méthode d'extraction et d'analyse des composés volatils par TD-GC-MS pendant la cuisson d'un produit céréalier. Son

application sur la base d'étude que représente le produit modèle permet un suivi dynamique précis des marqueurs de la réactivité.



**Figure 75 : images de produits scannés après cuisson. A : modèle G, formulation 1, cuisson à 200 °C ; B : modèle G, formulation 2, cuisson à 200 °C ; C : modèle G+L, formulation 1, cuisson à 170 °C ; D : modèle G+L formulation 2, cuisson à 170 °C. Voir correspondance des formules Tableau 34.**





---

# Chapitre 7 - CONCLUSIONS & DISCUSSION GENERALE

---



## 7.1. Contexte et rappel des objectifs

Le sujet de cette thèse a été proposé dans un contexte d'une recherche d'amélioration des qualités nutritionnelles et organoleptiques des produits alimentaires. En industrie, les ingrédients et les procédés associés ont des impacts sur la réactivité chimique des constituants ainsi que sur la structure du produit final. Mieux contrôler les réactions (notamment réaction de Maillard et caramélisation) se développant pendant la cuisson permet d'améliorer la balance bénéfices/risques : favoriser le développement des arômes souhaités tout en limitant la formation de produits néoformés potentiellement toxiques. Ces recherches ont été appliquées dans le cas des produits céréaliers, très largement consommés. En outre, ces produits sont constitués d'une structure alvéolée typique présentant une grande surface d'échange impactant les gradients d'eau et de chaleur. Il apparaît donc intéressant de pouvoir prendre en compte le rôle de la structure dans l'étude des réactions.

En 1999, Reineccius a réalisé une revue des articles portant sur le développement des arômes issus de la réaction de Maillard dans les produits céréaliers. En conclusion, pour de futurs travaux, il a préconisé d'étudier la formation des arômes pendant une grande période de temps (études cinétiques) et de travailler sur des systèmes plus complexes, voire réels, pour comparer et évaluer la représentativité des études des réactions à celles faites sur des systèmes simplifiés (comme les mélanges liquides d'un seul sucre et acide aminé). Par ailleurs, il s'est avéré qu'étudier les réactions sur des systèmes réels est particulièrement complexe et demande de simplifier les étapes des schémas réactionnels pour aboutir à un schéma observable ; mais les travaux de Fehaili et al. (2008) réalisés sur la cuisson d'une génoise réelle simplifiée ont montré qu'il est impossible de différencier les voies réactionnelles, sauf à multiplier le nombre de marqueurs suivis ou à mieux maîtriser ou à pouvoir contrôler la composition en réactants.

Ainsi, ce travail de thèse s'est attaché à rendre possible l'étude des réactions dans un milieu simplifié mais fidèle à la structure des produits réels. Le travail a été découpé en deux étapes :

- développement d'un produit modèle non réactif, disposant d'une structure semblable à celle du produit de référence, tout en conservant les mêmes étapes des procédés de fabrication,

- étude de la réactivité développée dans ce produit modèle par introduction de précurseurs et mise en place d'une méthode d'extraction des composés volatils dans les vapeurs en cours de cuisson.

## 7.2. Pertinence du produit modèle et de l'étude de la réactivité

### 7.2.1. Les critères mis en place pour répondre aux objectifs

Pour répondre aux objectifs de la thèse plusieurs critères principaux ont été listés comme cibles à atteindre. Le produit modèle a été développé en prenant comme exemple une génoise de référence contenant l'ensemble des composants réactif et présentant une structure alvéolaire typique.

Concernant le développement du produit modèle, il était important :

- d'obtenir une structure solide alvéolée homogène typique des produits céréaliers en se basant sur la référence,
- de développer un produit qui soit non-réactif vis-à-vis de la réaction de Maillard et de caramélisation, constituant ainsi une base d'étude neutre,
- de reprendre les mêmes étapes de production que pour la référence.

Concernant l'étude de la réactivité, il était important :

- de pouvoir réaliser un suivi cinétique pendant la cuisson du produit modèle,
- de pouvoir appliquer le traitement analytique à un large éventail de marqueurs spécifiques de la réactivité afin d'être représentatif des différentes voies réactionnelles,
- d'avoir suffisamment de degrés de liberté pour ouvrir, à l'issue de ce travail, une réflexion sur l'impact des paramètres chimiques et physiques qui puisse à terme déboucher sur une démarche de modélisation.

La portée des analyses tient également aux échelles auxquelles elles sont réalisées. Le développement du produit modèle et les observations des résultats ont été faites principalement à l'échelle macroscopique alors que la structuration et les réactions chimiques ont lieu à des échelles beaucoup plus fines. L'intérêt de cette approche réside dans la

compréhension des phénomènes à une échelle fine pour d'expliquer les comportements globaux.

### **7.2.2. Les principaux résultats**

Les résultats de l'analyse d'image sur les tranches de produits montrent que le produit modèle obtenu présente une structure solide alvéolée et homogène. Ce développement a été rendu possible grâce à l'étude des fonctionnalités des ingrédients à chaque étape du procédé de fabrication. Pour cela, à l'échelle du produit, les propriétés de viscosité et de gélification de la pâte ont été étudiées, et une analyse d'image des produits, après cuisson, a permis de les classer (Chapitre 3). À l'échelle de la mousse et de la bulle, les propriétés de stabilité de surface ont été étudiées (Chapitre 4). Ces différentes analyses ont permis de montrer l'importance des trois propriétés essentielles dans la sélection des dérivés de cellulose pour le développement de la structure du produit modèle : apport de viscosité à froid, capacité de foisonnement et gélification à chaud. Au regard des critères à atteindre, des degrés de liberté ont été identifiés :

- Dans la formulation : possibilité d'obtenir des produits avec une structure plus ou moins homogène suivant les quantités utilisées en dérivés de cellulose,
- Dans les procédés : possibilité d'obtenir des structures plus ou moins aérées en modifiant le temps de battage après incorporation d'amidon.

Toutefois, ce dernier point est envisageable uniquement si l'on ne tient pas compte d'éventuelles réactions d'oxydation. Si, par exemple, des lipides sont ajoutés à la formulation, il ne faudra pas négliger l'impact du temps de battage sur le développement de l'auto-oxydation des lipides.

Une fois le produit modèle obtenu, celui-ci a été validé du point de vue de la réactivité comme ne développant pas de composés issus de la réaction de Maillard ou de la caramélisation (Chapitre 5). Cette validation a été réalisée à l'aide de différentes techniques tant dans le produit (par SPME-GC-MS et HPLC), que dans les vapeurs de cuisson (par TD-GC-MS).

Enfin, c'est avec ce produit modèle, constituant une base d'étude neutre, que le suivi de la réactivité a été développé (Chapitre 6). Différentes techniques ont été adaptées (HS-trap, TD) et ont montré la possibilité d'un suivi cinétique pendant la cuisson dans le produit et dans les

vapeurs de cuisson. Pour aller plus loin dans l'analyse des réactions, un schéma réactionnel intégrant et positionnant les marqueurs sélectionnés a été proposé en se basant sur les connaissances de la littérature. Les expérimentations ont ensuite permis d'observer, en s'appuyant sur ce schéma, les voies réactionnelles favorisées suivant les précurseurs sélectionnés et/ou les conditions de cuisson choisies. Ces études ont permis également d'identifier un degré de liberté dans le choix des précurseurs laissant la possibilité de tester différents sucres et acides aminés et leurs impacts sur le développement des réactions chimiques.

### **7.3. Limites des études réalisées**

Comme nous venons de le voir, l'étude de la réactivité a été rendue possible dans le produit modèle représentatif des produits céréaliers, en termes de structure alvéolée homogène, de procédés et de composition. Néanmoins, certaines limites au mimétisme par comparaison au produit de référence peuvent être discutées. De plus, pour des raisons de choix dans les objectifs et de temps imparti dans la thèse, certains points du produit modèle n'ont pas été approfondis. Nous allons les discuter dans ce prochain paragraphe.

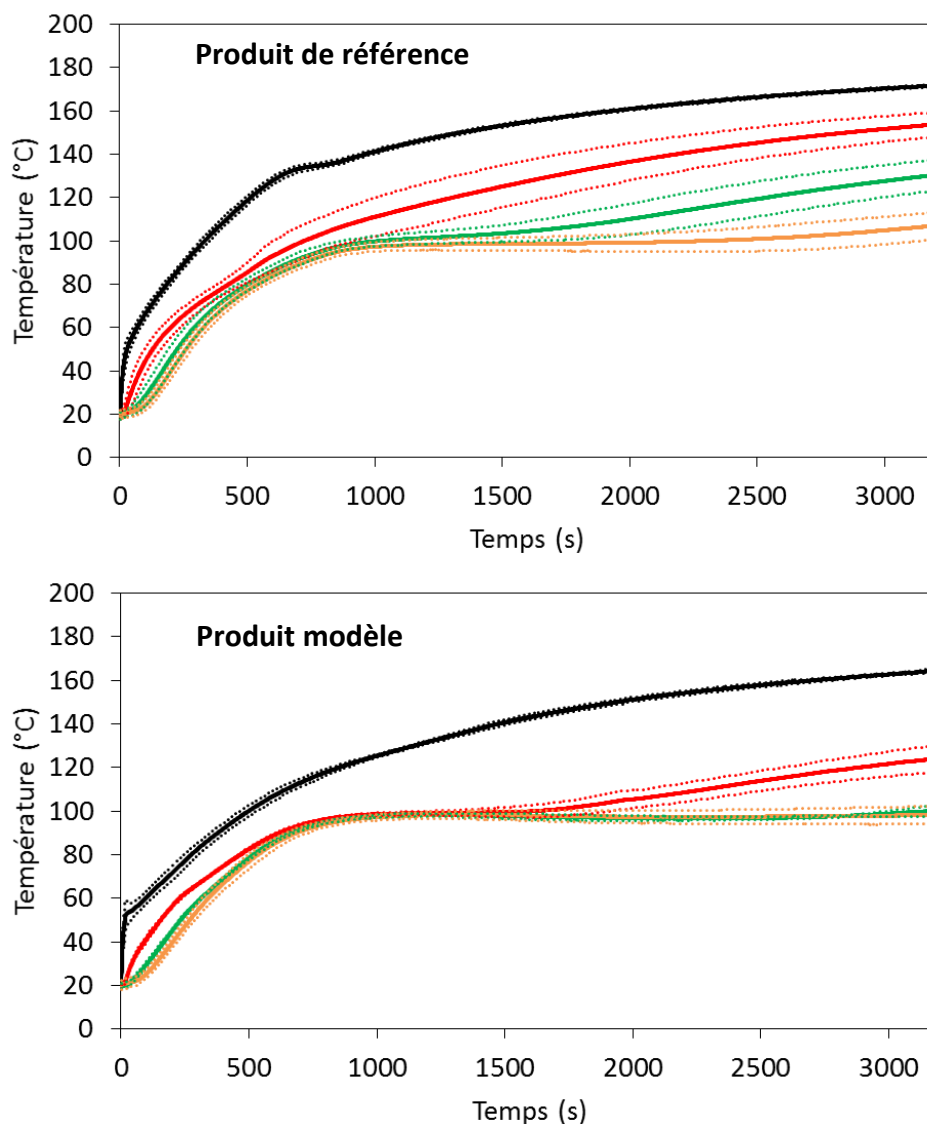
#### **7.3.1. Limites au mimétisme entre le produit modèle et le produit de référence**

##### **7.3.1.1. Teneur en eau et impacts sur les gradients de température**

Dans le développement du produit modèle, la suppression des ingrédients réactifs a entraîné leur remplacement par des dérivés de cellulose, mais, en quantités très faibles, si bien que la majorité de la masse enlevée a été remplacée par de l'eau et de l'amidon. La teneur en eau est donc nettement supérieure dans le modèle en comparaison à la référence. Cette différence a un impact direct sur les transferts thermiques.

La Figure 76 présente l'évolution des températures internes à différentes profondeurs du produit, pendant la cuisson, (mesures de température réalisées à l'aide d'un moule instrumenté de thermocouples selon le schéma de la Figure 21). Les produits ont été cuits dans le four industriel Bongard (voir paragraphe 2.1.2.2), à 190 °C, à forte ventilation et pendant une heure. On observe tout d'abord qu'en surface, la montée en température est plus lente dans le produit modèle. À l'intérieur du produit, on constate également que

l'augmentation des températures pour atteindre 100 °C est un peu plus lente et surtout que le plateau à 100 °C (limite due à l'ébullition de l'eau) est nettement plus long dans le produit modèle. L'augmentation des températures au sein du produit est donc plus lente dans le cas du modèle en raison d'une plus grande quantité d'eau à évaporer.



**Figure 76 : Évolution des températures au sein du produit pendant la cuisson. Les courbes noires, rouges, vertes et oranges représentent les températures à, respectivement, 0, 4, 8 et 12 mm du fond du moule. Les lignes en pointillées correspondent aux écarts-types de chaque mesure de température.**

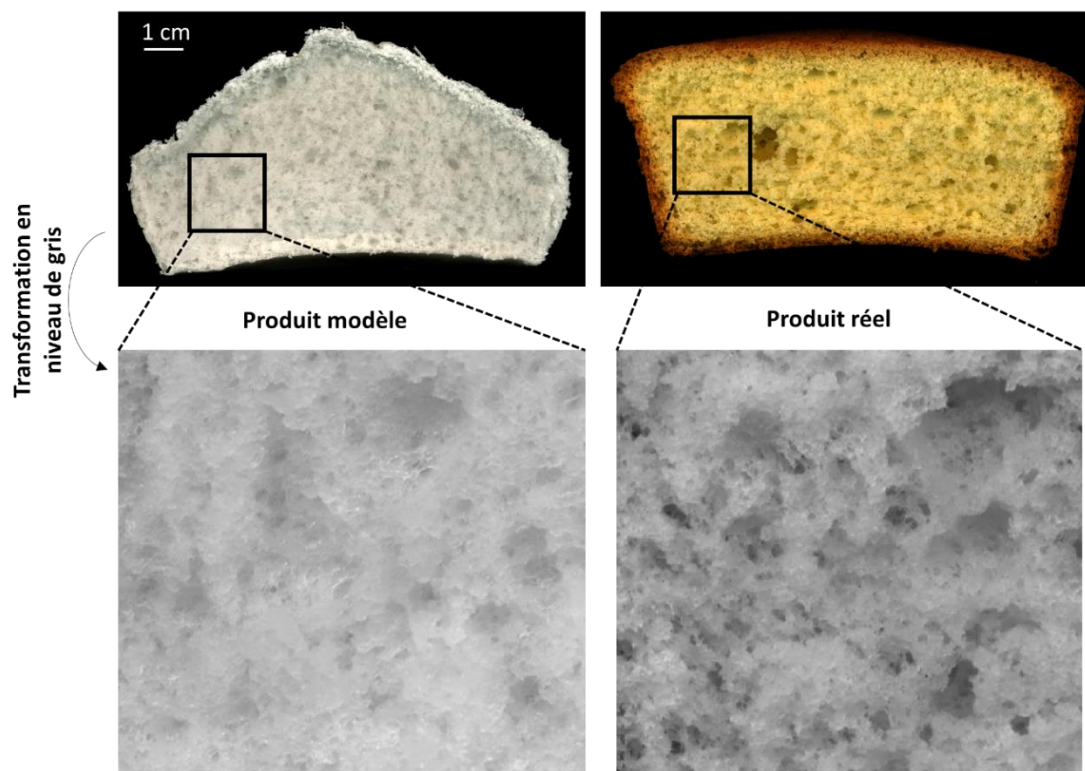
Il semble évident que ces différences de températures, traduisant des différences de transferts thermiques, influencent directement les réactions de Maillard et de caramélisation



dépendantes de la chaleur, ce qui peut se traduire par des impacts aux différentes échelles tant au niveau du produit entier (développement de la couleur) qu'à l'échelle de la bulle (les réactions ayant lieu dans la phase continue constituant les parois des bulles). Si l'on souhaite être plus représentatif des phénomènes dans le produit de référence, il conviendrait de retravailler la formulation en accordant plus d'importance à la teneur en eau. Une possibilité serait d'utiliser un agent de charge qui remplacerait le sucre et les protéines en termes de matière sèche et qui ne serait pas réactif.

#### **7.3.1.2. Différences de structure après cuisson par analyse d'image**

Une autre différence notable entre le produit modèle et la référence tient dans la comparaison conjointe des structures après cuisson. Des différences d'aspects macroscopiques sont notables : le produit modèle est plus « gluant » alors que la référence s'émiette davantage à la découpe. La croûte formée à la cuisson du produit modèle est également plus dure. Il n'est cependant pas possible de réaliser une analyse d'image des structures de mie avec la technique utilisée dans cette thèse, en raison d'un artefact créé par la couleur initiale du produit. En effet, le produit de référence étant plus sombre, la lumière sera davantage absorbée et les contrastes ressortiront mieux que dans le produit modèle. La Figure 77 présente les structures de mie des produits modèle et de référence. Il semble que la porosité du produit de référence soit plus importante avec davantage d'ouvertures (connexions entre les alvéoles), néanmoins cette observation est basée sur l'interprétation de contrastes plus importants dans l'image qui sont liés au risque d'artefact précédemment évoqué.



**Figure 77 : Coupe transversale globale et détail d'un produit modèle et de référence après cuisson (images obtenues par scan)**

Plusieurs éléments peuvent expliquer ces différences de structures. Comme indiqué précédemment, les différences de teneur en eau et en amidon impactent les transferts thermiques et ceux-ci vont également jouer un rôle dans le développement de la structure, notamment sur la vitesse de gélification et de gélatinisation. Il serait intéressant d'étudier plus en détail l'effet de différents amidons sur la structure et notamment le fait que l'eau est en conditions limitantes pour la gélatinisation comme évoqué dans les conclusions du Chapitre 3. Par ailleurs, les propriétés des parois sont très importantes dans le développement de la structure et de la texture (Dewaest et al., 2016). Si la génoise de référence présente plus d'ouvertures, cela signifie qu'il y a davantage de percements, voire de ruptures des parois, pendant la cuisson. Étudier le comportement des pâtes en extension bi-axiale (à l'aide d'appareils de traction/compression comme le TAXT2 ou le TAHD) par mesure des forces de résistance à l'écrasement jusqu'à la rupture du produit, permettrait d'obtenir plus d'information sur le développement des parois du produit, notamment en se plaçant à différentes températures caractéristiques pendant la cuisson (avant et après la gélification des MC, avant et après la gélatinisation de l'amidon).

De plus, pour tenter de mieux observer ces différences structurales, des analyses en microscopie environnementale sont envisageables. Sivam et al. (2011) ont par exemple observé l'effet de différents additifs et de différentes quantités en eau sur la structure du pain par cette technique.

### **7.3.2. Les limites des études au sein même du produit modèle**

Si l'on reste comparatif au sein même du produit modèle, d'autres particularités concernant la structure ont été observées et mériteraient d'être davantage approfondies pour mieux comprendre les phénomènes au sein du produit modèle.




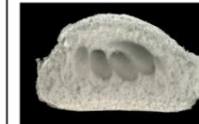
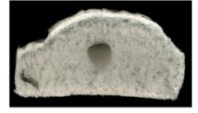


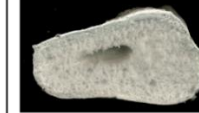

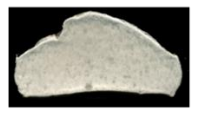

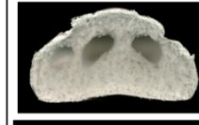


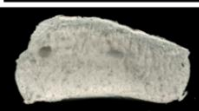
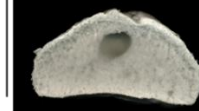
#### **7.3.2.1. Caractérisation des structures selon les conditions de cuisson**

Tout d'abord, suivant les conditions de cuisson appliquées, le développement de la structure n'est pas constant. Le développement du produit modèle a été effectué dans un four ménager Whirlpool avec une seule condition de cuisson alors que les analyses de réactivité ont été effectuées dans un four industriel Bongard en faisant varier le flux convectif et la température. Ces variations de paramétrage du four ont un impact sur la structure des produits obtenus comme le montre la Figure 78.

On observe trois principaux types de structures :

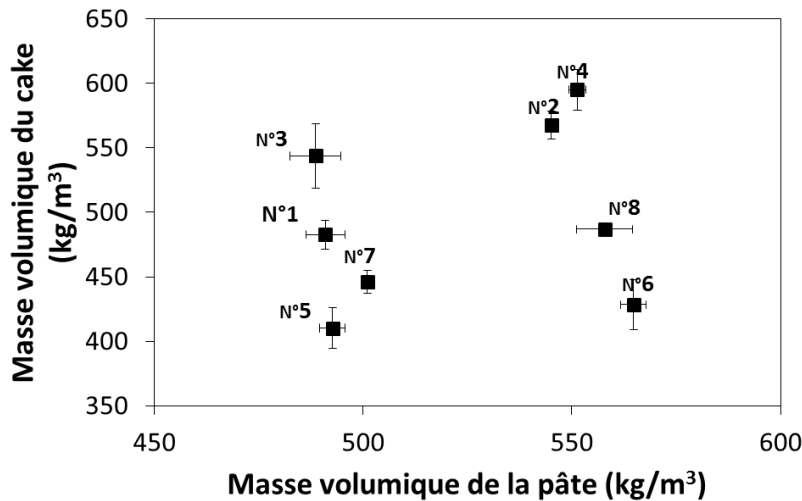
- Des structures globalement homogènes avec parfois la présence d'une plus grosse bulle. C'est le cas pour toutes les cuissons à 170 °C (N°1, 2, 3 et 4 sur la Figure 78) ainsi que pour celle à 200 °C à faible ventilation et un temps de battage de 3,25 min (N°7).
- Des structures hétérogènes avec la présence de cheminées se développant de la base du produit jusqu'au sommet. C'est le cas pour les cuissons à 200 °C et forte ventilation (N°5 et 6).
- Des structures hétérogènes avec la présence de grosses bulles situées plutôt vers le sommet du produit. C'est le cas pour le produit cuit à 200 °C avec un temps de battage de 5,5 min et une faible ventilation (N°8).

Il est néanmoins rassurant de constater que, pour des conditions de préparation identiques (2,25 min de battage après ajout d'amidon) et des consignes des paramètres de cuisson identiques (170 °C pendant 30 min), les structures obtenues sont assez similaires (voir Figure 32 n°4 pour le four ménager Whirlpool et Figure 78 N°1 pour le four industriel Bongard).

Température de cuisson (°C)	170		200	
Temps de mélange après ajout d'amidon (min)	2,25	4,5	2,25	4,5
Ventilation forte (50 Hz)	N°1 	N°2 	N°5 	N°6 
				
Ventilation faible (25 Hz)	N°3 	N°4 	N°7 	N°8 
				

**Figure 78 : Structures de produits modèles obtenus suivant des paramètres variables (temps de battage après ajout de l'amidon, température et ventilation du four de cuisson) et à temps constant de cuisson (30 min).**

Pour tenter d'expliquer ces différentes structures, la répartition des produits selon leur masse volumique avant et après cuisson a été réalisée (Figure 79). On constate logiquement deux groupes : les produits numérotés 1, 3, 5 et 7 d'une part, et les produits numérotés 2, 4, 6 et 8 d'autre part. Ces deux groupes correspondent, respectivement, aux temps de mélange après ajout d'amidon de 2,25 min (masse volumique de pâte plus faible) et de 4,5 min (masse volumique de pâte plus élevée). De plus, les produits cuits à 200 °C présentent une masse volumique plus faible que ceux cuits à 170 °C. Une température plus élevée entraîne donc une expansion plus importante du produit pendant la cuisson. En outre, pour une même température et un même temps de mélange, les produits cuits, avec une ventilation plus forte, présentent aussi une masse volumique un peu inférieure à ceux cuits à une ventilation plus faible. Une convection plus importante dans le four entraîne donc une expansion un peu plus importante. Cette analyse montre que les transferts thermiques sont importants à prendre en compte dans le développement des structures.



**Figure 79 : Masse volumique moyenne du produit cuit en fonction de la masse volumique moyenne de la pâte avant cuisson. Les numéros correspondent aux numéros des structures de la Figure 78 associées aux conditions de préparation et de cuisson.**

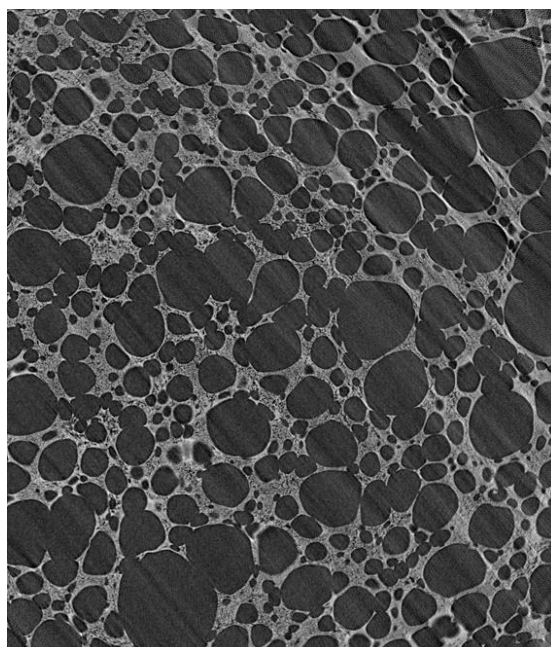
Ces observations, à l'échelle macroscopique, peuvent trouver des explications à l'échelle de la bulle. Si augmenter les températures entraîne la formation de cheminées (comparer, par exemple, les N°1 et 5 sur la Figure 78), alors des gradients de température plus rapides favorisent cette formation. L'équilibre entre maintien des parois et expansions des bulles se trouve perturbé.

Ces phénomènes pourraient être dus à des contraintes mécaniques globales. Comme le produit modèle est très riche en eau, à plus haute température, une formation de vapeur rapide, malgré une porosité faible et une croûte dure (plus imperméable ?), entrainerait une surpression pouvant amener à une rupture globale des parois. De plus, il a été observé (Figure 35), que la perte en eau augmente linéairement avec l'augmentation du volume du produit après cuisson. Il y a donc un lien qui impacte la structure entre porosité et gradients thermiques. Afin de mieux comprendre la formation de la structure pendant la cuisson, des observations par IRM permettraient une visualisation interne dynamique non invasive pour déterminer l'origine de formation des cheminées.

### **7.3.2.2. Caractérisation de la pâte avant cuisson**

Par ailleurs, un autre point qui n'a pas été étudié dans le cadre de la thèse, est le rôle de l'amidon dans la structuration de la pâte. En effet, lorsque l'amidon est ajouté à la mousse

formée par la solution d'hydrocolloïdes, celle-ci est en partie déstructurée. Si la mousse, avant ajout d'amidon, a pu être caractérisée par microscopie optique et analyse d'image (voir Chapitre 4), la mousse contenant de l'amidon est opaque. Une observation de cette dernière pour déterminer la taille et le nombre de bulles requiert d'autres techniques d'analyses comme, par exemple, la tomographie par rayons X. Tan et al. (2016) ont récemment utilisé cette technique pour observer la structure interne d'une mousse formée par battage d'une suspension aqueuse de protéines de lait. Un essai d'observation d'une coupe de génoise modèle par tomographie aux rayons X a été réalisé (Figure 80). Cette technique permet d'identifier clairement la structure alvéolaire et semble donc prometteuse dans l'analyse des tailles et nombre de bulles.



**Figure 80 : Image par tomographie aux rayons X d'une coupe de génoise après cuisson**

La localisation des dérivés de cellulose dans la pâte reste aussi à faire. Une observation par microscopie confocale permettrait de déterminer s'il y a des hétérogénéités de localisation. Leverrier et al. (2017) a notamment utilisé un marquage au rouge Congo pour identifier des parois cellulosiques de pommes en milieu aqueux. Néanmoins, le marqueur se liant par des liaisons de type Van der Waals au niveau des zones hydrophobes formées par la structure en microfibrilles de la cellulose (Mazeau & Wyszomirski, 2012), il reste à déterminer si les dérivés de cellulose utilisés (issus de cellulose de bois) possèdent encore des parties microfibrillaires autorisant un tel marquage.

## 7.4. Applications et pistes d'utilisation des recherches réalisées

### 7.4.1. Démarche de formulation

La démarche de formulation du produit modèle a été réalisée par déconstruction, en étudiant les propriétés de chaque ingrédient à chaque étape du procédé. Cette approche a montré son efficacité dans :

- Le développement d'un produit duquel on souhaite supprimer un ingrédient tout en conservant ses fonctionnalités,
- L'étude du développement des structures alvéolées et des réactions chimiques développées pendant le procédé.

Ainsi, la démarche est intéressante pour formuler de nouveaux produits comme, par exemple, des produits sans allergènes (œufs, gluten, lait, pour les plus courants). Cette approche ouvre aussi des possibilités d'études sur d'autres structures plus complexes comme celle du pain (étape de fermentation supplémentaire dans les procédés et importance du réseau de gluten dans le développement de la structure).

De plus, avec la structure obtenue, il est maintenant possible d'étudier la réactivité d'un mélange de différents types de sucres et d'acides aminés et d'analyser les impacts sur les schémas réactionnels.

### 7.4.2. Voies d'études futures

Les recherches réalisées dans le cadre de cette thèse permettent l'ouverture à d'autres voies d'études.

D'un point de vue de la structure, il serait intéressant d'étudier le lien entre structure alvéolaire et la fermeté de la mie et notamment du rôle de l'amidon sur la fermeté de la mie. Cela fait échos aux travaux menés pendant la thèse de M. Dewaest (2016) qui s'est notamment intéressée au lien entre structure alvéolaire et fermeté de mie pour une gamme large de cake présentant des alvéolages différents du fait d'une composition ou de procédés modifiés. Ainsi, l'on pourrait comparer deux structures identiques obtenues avec deux amidons différents et analyser les effets sur le moelleux.

Le rôle des protéines de la farine et de l'œuf pourrait également être davantage étudié dans la stabilisation des interfaces du produit modèle. Il serait possible de réintroduire les protéines dans la formulation et d'analyser l'impact de chacune sur les tensions de surface.

D'un point de vue de la réactivité, la différenciation croûte/mie pose généralement question sur la répartition des réactions et des échanges de matière et de chaleur. Les travaux réalisés sur la réactivité pendant la thèse de S. Fehaili (2010) se sont attachés à travailler sur une génoise fine ne formant ainsi que de la croûte. Pour s'affranchir de la différenciation croûte/mie, un chauffage de type ohmique pourrait être envisagé, permettant une température homogène en tout point du produit. Roux et al. (2010) ont notamment montré qu'un chauffage de ce type permettait une homogénéité de la température avec une différence maximum de 3 °C à l'intérieur d'un produit liquide. Des essais internes au laboratoire ont également montré qu'un tel chauffage peut être utilisé pour la cuisson d'une pâte aérée de génoise. Néanmoins, des problèmes de décollement du produit au niveau des parois, stoppant alors le chauffage, restent à résoudre.

Enfin, une étude plus détaillée de la réactivité en s'appuyant sur des schémas réactionnels identifiables permettra d'avancer dans la modélisation des cinétiques couplée à un modèle de transferts (thermique et de matière). Une telle démarche permettra à la fois de tester la robustesse des schémas réactionnels et des hypothèses proposés et d'avancer vers une démarche prédictive de la qualité des produits (thèse de J. Lee, en démarrage).





---

# Références bibliographiques

---



- Abdel-Aal, E. M. (2009). Functionality of Starches and Hydrocolloids in Gluten-Free Foods. In E. Gallagher (Ed.), *Gluten-Free Food Science and Technology*. Oxford, UK: Wiley-Blackwell.
- Adams, A. (2005). *Formation of valuable Maillard flavours compounds by model reactions and fermentation*. University of Gent.
- Aggarwal, P., & Dollimore, D. (1998). A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. *Thermochimica Acta*, 319(1), 17–25.
- Aguilera, J. M. (2012). The engineering inside our dishes. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 1(1), 31–36.
- Aguilera, J. M., & Stanley, D. W. (1999). *Microstructural principles of food processing and engineering*. Gaithersburg, MD: Aspen Publishers, Inc.
- Aguilera, J. M., Stanley, D. W., & Baker, K. W. (2000). New dimensions in microstructure of food products. *Trends in Food Science & Technology*, 11(1), 3–9.
- Ait Ameer, L., Mathieu, O., Lalanne, V., Trystram, G., & Birlouez-aragon, I. (2007). Comparison of the effects of sucrose and hexose on furfural formation and browning in cookies baked at different temperatures. *Food Chemistry*, 101(4), 1407–1416.
- Ait Ameer, L., Rega, B., Giampaoli, P., Trystram, G., & Birlouez-Aragon, I. (2008). The fate of furfurals and other volatile markers during the baking process of a model cookie. *Food Chemistry*, 111(3), 758–763.
- Ait Ameer, L., Trystram, G., & Birlouez-Aragon, I. (2006). Accumulation of 5-hydroxymethyl-2-furfural in cookies during the backing process: Validation of an extraction method. *Food Chemistry*, 98(4), 790–796.
- Ajandouz, E. H., Tchiakpe, L. S., Ore, F. D., Benajiba, A., & Puigserver, A. (2001). Effects of pH on Caramelization and Maillard Reaction Kinetics in Fructose-Lysine Model Systems. *Journal of Food Science*, 66(7), 926–931.
- Allwood, J. W., Cheung, W., Xu, Y., Mumm, R., De Vos, R. C. H., Deborde, C., ... Goodacre, R. (2014). Metabolomics in melon: a new opportunity for aroma analysis. *Phytochemistry*, 99, 61–72.
- Andriot, I., Le Quere, J. L., & Guichard, E. (2004). Interactions between coffee melanoidins and flavour compounds: Impact of freeze-drying (method and time) and roasting degree of coffee on melanoidins retention capacity. *Food Chemistry*, 85, 289–294.
- Anton, M., Nau, F., & Lechevalier, V. (2009). Egg proteins. In G. O. Philips & P. A. Williams

- (Eds.), *Handbook of Hydrocolloids*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing.
- Arboleya, J., & Wilde, P. (2005). Competitive adsorption of proteins with methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose. *Food Hydrocolloids*, 19(3), 485–491.
- Armero, E., & Collar, C. (1996a). Antistaling additive effects on fresh wheat bread quality. *Food Science and Technology International*, 2(5), 323–333.
- Armero, E., & Collar, C. (1996b). Antistaling Additives, Flour Type and Sourdough Process Effects on Functionality of Wheat Doughs. *Journal of Food Science*, 61(2), 299–303.
- Armero, E., & Collar, C. (1998). Crumb Firming Kinetics of Wheat Breads with Anti-staling Additives. *Journal of Cereal Science*, 28(2), 165–174.
- Arozarena, I., Bertholo, H., Empis, J., Bungler, A., & Sousa, I. (2001). Study of the total replacement of egg by white lupine protein, emulsifiers and xanthan gum in yellow cakes. *European Food Research and Technology*, 213(4–5), 312–316.
- Ashwini, A., Jyotsna, R., & Indrani, D. (2009). Effect of hydrocolloids and emulsifiers on the rheological, microstructural and quality characteristics of eggless cake. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 700–707.
- Baeva, M. R., Panchev, I. N., & Terzieva, V. V. (2000). Comparative study of texture of normal and energy reduced sponge cakes. *Die Nahrung*, 44(4), 242–246.
- Baik, O. ., Marcotte, M., & Castaigne, F. (2000). Cake baking in tunnel type multi-zone industrial ovens Part II. Evaluation of quality parameters. *Food Research International*, 33(7), 599–607.
- Bárcenas, M. E., O-Keller, J. D. la, & Rosell, C. M. (2009). Influence of different hydrocolloids on major wheat dough components (gluten and starch). *Journal of Food Engineering*, 94(3), 241–247.
- Bárcenas, M. E., & Rosell, C. M. (2005). Effect of HPMC addition on the microstructure, quality and aging of wheat bread. *Food Hydrocolloids*, 19(6), 1037–1043.
- Belitz, H., Grosch, W., & Schieberle, P. (2009). *Food chemistry*. Berlin: Springer-Verlag.
- Bell, D. A. (1990). Methylcellulose as a structure enhancer in bread baking. *Cereal Food World*, 35(10), 1001–1006.
- BeMiller, J. N. (2011). Pasting, paste, and gel properties of starch–hydrocolloid combinations. *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 386–423.
- BeMiller, J. N., & Whistler, R. (2009). *Starch : Chemistry and Technology*. Elsevier.
- Bennion, E., & Bamford, G. S. T. (1997). *The Technology of Cake Making*. London, UK: Hill, L.

- Biliaderis, C. G. (2009). Structural Transitions and Related Physical Properties of Starch. In S. L. Taylor (Ed.), *Starch chemistry and technology*. Burlington, USA: Elsevier.
- Bimbenet, J. J., Bonazzi, C., & Dumoulin, E. (2002). L'eau en séchage, stockage et rehydratation. In *L'eau dans les aliments : aspects fondamentaux, signification dans les propriétés sensorielles des aliments et dans la conduite des procédés*. Paris: Lavoisier, Tech & Doc.
- Birch, A. N., Petersen, M. A., & Hansen, Å. S. (2014). REVIEW: Aroma of Wheat Bread Crumb. *Cereal Chemistry*, 91(2), 105–114.
- Blank, I., Devaud, S., Matthey-Doret, W., & Robert, F. (2003). Formation of odorants in Maillard model systems based on l-proline as affected by pH. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(12), 3643–50.
- Bodvik, R., Dedinaite, A., Karlson, L., Bergström, M., Bäverbäck, P., Pedersen, J. S., ... Claesson, P. M. (2010). Aggregation and network formation of aqueous methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 354(1–3), 162–171.
- Bonazzi, C., & Dumoulin, E. (2011). Quality changes in food materials as influenced by drying processes. In *Modern Drying Technology, Vol. 3: Product quality and formulation*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag.
- Botoosa, E. P., Chénè, C., & Karoui, R. (2013). Monitoring changes in sponge cakes during aging by front face fluorescence spectroscopy and instrumental techniques. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(11), 2687–95.
- Bousquières, J., Bonazzi, C., & Michon, C. (2017a). Functional properties of cellulose derivatives to tailor a model sponge cake using rheology and cellular structure analysis. *Submitted to Food Hydrocolloids*.
- Bousquières, J., Bonazzi, C., & Michon, C. (2017b). Rational design to develop a non-reactive model food imitative of a baked cereal product by replacing the functional properties of ingredients. *Food Hydrocolloids*, 63, 552–560.
- Bousquieres, J., Deligny, C., Riaublanc, A., & Lucas, T. (2014). CLSM study of layers in laminated dough: Roll out of layers and elastic recoil. *Journal of Cereal Science*, 60(1), 82–91.
- Boutboul, A. (2001). *Etude des interactions entre les composés d'arôme et l'amidon par la technique de chromatographie inverse en phase gazeuse*. Université Paris 11 - Orsay.

- Brown, J., & Shirey, B. (2001). *A tool for selecting an adsorbent for thermal desorption applications*. Bellefonte, PA, USA.
- Bryant, R. J., & McClung, A. M. (2011). Volatile profiles of aromatic and non-aromatic rice cultivars using SPME/GC–MS. *Food Chemistry*, *124*(2), 501–513.
- Buera, M. D. P., Chirife, J., Resnik, S. L., & Wetzler, G. (1987). Nonenzymatic Browning in Liquid Model Systems of High Water Activity: Kinetics of Color Changes due to Maillard's Reaction Between Different Single Sugars and Glycine and Comparison with Caramelization Browning. *Journal of Food Science*, *52*(4), 1063–1067.
- Camino, N. A., Carrera Sanchez, C., Rodriguez Patino, J. M., & Pilosof, A. M. R. (2011). Hydroxypropylmethylcellulose at the oil–water interface. Part I. Bulk behaviour and dynamic adsorption as affected by pH. *Food Hydrocolloids*, *25*(1), 1–11.
- Camino, N. A., Pérez, O. E., Sanchez, C. C., Rodriguez Patino, J. M., & Pilosof, A. M. R. (2009). Hydroxypropylmethylcellulose surface activity at equilibrium and adsorption dynamics at the air–water and oil–water interfaces. *Food Hydrocolloids*, *23*(8), 2359–2368.
- Campbell, G. (1999). Creation and characterisation of aerated food products. *Trends in Food Science & Technology*, *10*(9), 283–296.
- Capuano, E., & Fogliano, V. (2011). Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT - Food Science and Technology*, *44*(4), 793–810.
- Cavalcante, R. S., & Silva, C. E. M. da. (2015). Effects of sucrose reduction on the structural characteristics of sponge cake. *Revisita Ciência Agronômica*, *46*(4), 718–723.
- Cepeda-Vázquez, M., Blumenthal, D., Camel, V., & Rega, B. (2016). Multivariate optimization of headspace trap for furan and furfural simultaneous determination in sponge cake. *Talanta*.
- Cernela, J., Heyd, B., & Broyart, B. (2014). Evaluation of heating performances and associated variability of domestic cooking appliances (oven-baking and pan-frying). *Applied Thermal Engineering*, *62*(2), 758–765.
- Chang, M.-H. (2006). Baking. In Y. H. Hui (Ed.), *Bakery Products: Science And Technology*. Ames, USA: Blackwell Publishing.
- Chesterton, A. K. S., de Abreu, D. A. P., Moggridge, G. D., Sadd, P. A., & Wilson, D. I. (2013). Evolution of cake batter bubble structure and rheology during planetary mixing. *Food and Bioproducts Processing*, *91*(3), 192–206.

- Chesterton, A. K. S., Moggridge, G. D., Sadd, P. A., & Wilson, D. I. (2011). Modelling of shear rate distribution in two planetary mixtures for studying development of cake batter structure. *Journal of Food Engineering*, *105*(2), 343–350.
- Chevallier, S., Della Valle, G., Colonna, P., Broyart, B., & Trystram, G. (2002). Structural and Chemical Modifications of Short Dough During Baking. *Journal of Cereal Science*, *35*(1), 1–10.
- Chevillard, C., & Axelos, M. A. V. (1997). Phase separation of aqueous solution of methylcellulose. *Colloid & Polymer Science*, *275*(6), 537–545.
- Cho, I. H., & Peterson, D. G. (2010). Chemistry of bread aroma: A review. *Food Science and Biotechnology*, *19*(3), 575–582.
- Choi, H.-W., & Baik, B.-K. (2013). Significance of Wheat Flour Particle Size on Sponge Cake Baking Quality. *Cereal Chemistry*, *90*(2), 150–156.
- Choi, H.-W., & Baik, B.-K. (2014). Significance of Starch Properties and Quantity on Sponge Cake Volume. *Cereal Chemistry*, *91*(3), 280–285.
- Coffey, D. G., Bell, D. A., & Henderson, A. (2006). Cellulose and cellulose derivatives. In A. M. Stephen, G. O. Philips, & P. A. Williams (Eds.), *Food polysaccharides and their applications*. Boca Raton, USA: CRC Press.
- Cognat, C., Shepherd, T., Verrall, S. R., & Stewart, D. (2012). Comparison of two headspace sampling techniques for the analysis of off-flavour volatiles from oat based products. *Food Chemistry*, *134*(3), 1592–600.
- Collar, C. (2003). Significance of viscosity profile of pasted and gelled formulated wheat doughs on bread staling. *European Food Research and Technology*, *216*(6), 505–513.
- Collewet, G., Perrouin, V., Deligny, C., Idier, J., & Lucas, T. (2016). Estimating fat, paste and gas in a proving Danish paste by MRI – Method, simulations and experimental results.
- Conforti, F. D. (2006). Cake Manufacture. In Y. H. Hui (Ed.), *Bakery Products: Science And Technology*. Ames, USA: Wiley-Blackwell.
- Correa, M. J., Añón, M. C., Pérez, G. T., & Ferrero, C. (2010). Effect of modified celluloses on dough rheology and microstructure. *Food Research International*, *43*(3), 780–787.
- Cremer, D. R., & Eichner, K. (2000). The influence of the pH value on the formation of Strecker aldehydes in low moisture model systems and in plant powders. *European Food Research and Technology*, *211*(4), 247–251.
- Crockett, R., Ie, P., & Vodovotz, Y. (2011). How do xanthan and hydroxypropyl



- methylcellulose individually affect the physicochemical properties in a model gluten-free dough? *Journal of Food Science*, 76(3), E274-82.
- Dapcevic-Hadnadjev, T., Dokic, L., Pojic, M., Hadnadjev, M., Torbica, A., & Rakita, S. (2014). Rheological properties of dough and quality of bread supplemented with emulsifying polysaccharides. *Hemijska Industrija*, 68(1), 99–106.
- Davidou, S., Le Meste, M., Debever, E., & Bekaert, D. (1996). A contribution to the study of staling of white bread: effect of water and hydrocolloid. *Food Hydrocolloids*, 10(4), 375–383.
- Davis, M. E., & Davis, R. J. (2003). *Fundamentals of chemical reaction engineering*. New York, USA: McGraw Hill.
- De Leyn, I. (2006). Functional additives. In Y. H. Hui (Ed.), *Bakery Products: Science And Technology*. Ames, USA: Blackwell Publishing.
- Degen, J., Hellwig, M., & Henle, T. (2012). 1,2-dicarbonyl compounds in commonly consumed foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(28), 7071–9.
- Delaplace, G., Coppenolle, P., Cheio, J., & Ducept, F. (2012). Influence of whip speed ratios on the inclusion of air into a bakery foam produced with a planetary mixer device. *Journal of Food Engineering*, 108(4), 532–540.
- Delgado-Andrade, C., Rufian-Henares, J. A., & Morales, F. J. (2009). Hydroxymethylfurfural in commercial biscuits marketed in Spain. *Journal of Food and Nutrition Research*, 48, 14–19.
- Dewaest, M. (2016). *Contribution des variables matières premières et procédés au moelleux de gâteaux allégés en sucres et matière grasse*. Université Paris Saclay.
- Dewaest, M., Villemejeane, C., Berland, S., Neron, S., Clément, J., Verel, A., & Michon, C. (2016). Sponge cake texture characterization combining image analysis and mechanical measurement: effects of formulation.
- Donald, A. (2004). Food for thought. *Nature Materials*, 3(9), 579–581.
- Doublier, J. L., Cuvelier, G., & Launay, B. (1992). Viscoelastic properties of food gels. In M. R. Rao & J. F. Steffe (Eds.), *Viscoelastic properties of foods*.
- Dürrenberger, M. B., Handschin, S., Conde-Petit, B., & Escher, F. (2001). Visualization of Food Structure by Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM). *LWT - Food Science and Technology*, 34(1), 11–17.
- Edoura-Gaena, R.-B., Allais, I., Trystram, G., & Gros, J.-B. (2007). Influence of aeration

- conditions on physical and sensory properties of aerated cake batter and biscuits. *Journal of Food Engineering*, 79(3), 1020–1032.
- FAO. (2016). Céréales et produits céréaliers.
- Fatimi, A., Tassin, J.-F., Turczyn, R., Axelos, M. A. V., & Weiss, P. (2009). Gelation studies of a cellulose-based biohydrogel: the influence of pH, temperature and sterilization. *Acta Biomaterialia*, 5(9), 3423–32.
- Fehaili, S. (2010). *Développement d'un simulateur de cuisson pour l'étude du couplage entre les transferts d'énergie et de matière et les cinétiques de réactions de Maillard ayant lieu au cours de la cuisson de produits céréaliers de type génoise*. AgroParisTech.
- Fehaili, S., Courel, M., Rega, B., & Giampaoli, P. (2010). An instrumented oven for the monitoring of thermal reactions during the baking of sponge cake. *Journal of Food Engineering*, 101(3), 253–263.
- Fehaili, S., Rega, B., Giampaoli, P., Courel, M., Bonazzi, C., Brandam, C., & Meyer, X. (2008). Reaction engineering for sponge cake baking: development of a methodology to extract an apparent identifiable reaction scheme. *FoodSim'2008: 5th International Conference on Simulation and Modelling in the Food and Bio-Industry*, 147–150.
- Fennema, O. R. (1996). *Food Chemistry*. New York: Marcel Dekker.
- Foegeding, E. A., Luck, P. J., Davis, J. P., E. Dunstan, D., Foegeding, E. A., Luck, P. J., & Davis, J. P. (2006). Factors determining the physical properties of protein foams. *Food Hydrocolloids*, 20(2), 284–292.
- Forestier, A. (2016). *Influence de l'origine botanique et des modifications chimiques de l'amidon sur la structure alvéolaire d'une génoise modèle*.
- Frankel, E. (1998). *Lipid oxidation*. Dundee, UK: The Oily Press Ltd.
- Funami, T. (2009). Functions of Food Polysaccharides to Control the Gelatinization and Retrogradation Behaviors of Starch in an Aqueous System in Relation to the Macromolecular Characteristics of Food Polysaccharides. *FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH Y*, 15(6), 12.
- Gallego, E., Roca, F. J., Perales, J. F., Sánchez, G., & Esplugas, P. (2012). Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (VOCs) using TD-GC/MS. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 32(12), 2469–81.
- Gaonkar, A. G. (1991). Surface and interfacial activities and emulsion characteristics of some

- food hydrocolloids. *Food Hydrocolloids*, 5(4), 329–337.
- Gassmann, B., Kroll, J., & Cifuentes, S. (1987). Determination of foaming properties of proteins. *Food / Nahrung*, 31(4), 321–330.
- Gómez, M., Ronda, F., Caballero, P. A., Blanco, C. A., & Rosell, C. M. (2007). Functionality of different hydrocolloids on the quality and shelf-life of yellow layer cakes. *Food Hydrocolloids*, 21(2), 167–173.
- Graham, G. E., & Kamat, V. B. (1977). The role of egg yolk lipoproteins in fatless sponge cake making. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 28(1), 34–40.
- Grosch, W., & Schieberle, P. (1997). Flavor of Cereal Products—A Review. *Cereal Chemistry*, 74(2), 91–97.
- Guadarrama-Lezama, A. Y., Carrillo-Navas, H., Pérez-Alonso, C., Vernon-Carter, E. J., & Alvarez-Ramirez, J. (2016). Thermal and rheological properties of sponge cake batters and texture and microstructural characteristics of sponge cake made with native corn starch in partial or total replacement of wheat flour. *LWT - Food Science and Technology*, 70, 46–54.
- Guichard, E., Salles, C., Morzel, M., & Le Bon, A.-M. (2016). *Flavour : From Food to Perception*. John Wiley & Sons.
- Hadiyanto, Asselman, A., Straten, G. van, Boom, R. M., Esveld, D. C., & Boxtel, A. J. B. van. (2007). Quality prediction of bakery products in the initial phase of process design. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 8(2), 285–298.
- Haegens, N. (2006). Mixing, Dough Making and Dough Makeup. In Y. H. Hui (Ed.), *Bakery Products: Science And Technology*. Ames, USA: Blackwell Publishing.
- Hager, A.-S., & Arendt, E. K. (2013). Influence of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), xanthan gum and their combination on loaf specific volume, crumb hardness and crumb grain characteristics of gluten-free breads based on rice, maize, teff and buckwheat. *Food Hydrocolloids*, 32(1), 195–203.
- Haque, A., & Morris, E. R. (1993). Thermogelation of methylcellulose. Part I: molecular structures and processes. *Carbohydrate Polymers*, 22(3), 161–173.
- Haque, A., Morris, E. R., & Richardson, R. K. (1994). Polysaccharide substitutes for gluten in non-wheat bread. *Carbohydrate Polymers*, 25(4), 337–344.
- Hellwig, M., & Henle, T. (2014). Baking, ageing, diabetes: a short history of the Maillard reaction. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 53(39), 10316–29.

- Hicsasmaz, Z., Yazgan, Y., Bozoglu, F., & Katnas, Z. (2003). Effect of polydextrose-substitution on the cell structure of the high-ratio cake system. *LWT - Food Science and Technology*, 36(4), 441–450.
- Hirrien, M., Chevillard, C., Desbrières, J., Axelos, M. A. ., & Rinaudo, M. (1998). Thermogelation of methylcelluloses: new evidence for understanding the gelation mechanism. *Polymer*, 39(25), 6251–6259.
- Hodge, J. E. (1953). Dehydrated Foods, Chemistry of Browning Reactions in Model Systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1(15), 928–943.
- Howard, N. B., Hughes, D. H., & Strobel, R. G. K. (1968). Function of the starch granule in the formation of layer cake structure. *Cereal Chemistry*, 45, 329–338.
- Huang, X., Kakuda, Y., & Cui, W. (2001). Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity. *Food Hydrocolloids*, 15(4), 533–542.
- Huault, L., Descharles, N., Rega, B., Bistac, S., Bosc, V., & Giampaoli, P. (2016). Furan quantification in bread crust: development of a simple and sensitive method using headspace-trap GC-MS. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 33(2), 236–43.
- Huebner, F. R., Bietz, J. A., Nelsen, T., Bains, G. S., & Finney, P. L. (1999). Soft Wheat Quality as Related to Protein Composition. *Cereal Chemistry*, 76(5), 650–655.
- Hurtta, M., Pitkänen, I., & Knuutinen, J. (2004). Melting behaviour of d-sucrose, d-glucose and d-fructose. *Carbohydrate Research*, 339(13), 2267–2273.
- IARC. (1995). Dry cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals. In *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. Lyon.
- INSEE. (2016). Caractéristiques de l'industrie agroalimentaire par activité en 2014.
- Jara, F. L., Carrera Sánchez, C., Rodríguez Patino, J. M., & Pilosof, A. M. R. (2014). Competitive adsorption behavior of  $\beta$ -lactoglobulin,  $\alpha$ -lactalbumin, bovin serum albumin in presence of hydroxypropylmethylcellulose. Influence of pH. *Food Hydrocolloids*, 35, 189–197.
- Jia, C., Huang, W., Ji, L., Zhang, L., Li, N., & Li, Y. (2014). Improvement of hydrocolloid characteristics added to angel food cake by modifying the thermal and physical properties of frozen batter. *Food Hydrocolloids*, 41, 227–232.
- Jiang, B., Liu, Y., Bhandari, B., & Zhou, W. (2008). Impact of Caramelization on the Glass Transition Temperature of Several Caramelized Sugars. Part I: Chemical Analyses.

- Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(13), 5138–5147.
- Jusino, M. G., Ho, C.-T., & Tong, C. H. (1997). Formation Kinetics of 2,5-Dimethylpyrazine and 2-Methylpyrazine in a Solid Model System Consisting of Amioca Starch, Lysine, and Glucose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 3164–3170.
- Kamat, V. B., Lawrence, G. A., Hart, C. J., & Yoell, R. (1973). Contribution of egg yolk lipoproteins to cake structure. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 24(1), 77–88.
- Kato, H., & Hayase, F. (2002). An approach to estimate the chemical structure of melanoidins. *International Congress Series*, 1245, 3–7.
- Kato, T., Yokoyama, M., & Takahashi, A. (1978). Melting temperatures of thermally reversible gels IV. Methyl cellulose-water gels. *Colloid and Polymer Science*, 256(1), 15–21.
- Kearsley, M. W., & Dziedzic, S. Z. (1995). *Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives*. Springer US.
- Keary, C. M. (2001). Characterization of METHOCEL cellulose ethers by aqueous SEC with multiple detectors. *Carbohydrate Polymers*, 45, 293–303.
- Kebede, B. T., Grauwet, T., Palmers, S., Michiels, C., Hendrickx, M., & Van Loey, A. (2015). Investigating chemical changes during shelf-life of thermal and high-pressure high-temperature sterilised carrot purees: A “fingerprinting kinetics” approach. *Food Chemistry*, 185, 119–126.
- Keyhani, A., & Yaylayan, V. A. (1996). Elucidation of the Mechanism of Pyrazinone Formation in Glycine Model Systems Using Labeled Sugars and Amino Acids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(9), 2511–2516.
- Kim, C. S., & Walker, C. E. (1992). Interactions Between Starches, Sugars, and Emulsifiers in High-Ratio Cake Model Systems. *Cereal Chemistry*, 69(2), 206–212.
- Kiosseoglou, V. (2003). Egg yolk protein gels and emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8(4), 365–370.
- Kiosseoglou, V., & Paraskevopoulou, A. (2006). Eggs. In Y. H. Hui, H. Corke, I. De Leyn, W. Nip, & N. Cross (Eds.), *Bakery products: Science and technology*. Oxford, UK: Blackwell Publishing.
- Kovacs, M. I. ., Fu, B. ., Woods, S. ., & Khan, K. (2004). Thermal stability of wheat gluten protein: its effect on dough properties and noodle texture. *Journal of Cereal Science*,

39(1), 9–19.

Kowalski, S., Lukaszewicz, M., Juszcak, L., & Kutyla-Kupidura, E. M. (2013). Dynamics of 5-Hydroxymethylfurfural Formation in Shortbreads during Thermal Processing. *Czech Journal of Food Sciences*, 31(1), 33–42.

Kroh, L. W. (1994). Caramelisation in food and beverages. *Food Chemistry*, 51(4), 373–379.

Kwak, E.-J., & Lim, S.-I. (2004). The effect of sugar, amino acid, metal ion, and NaCl on model Maillard reaction under pH control. *Amino Acids*, 27(1), 85–90.

Lassoued, N., Babin, P., Della Valle, G., Devaux, M.-F., & Réguerre, A.-L. (2007). Granulometry of bread crumb grain: Contributions of 2D and 3D image analysis at different scale. *Food Research International*, 40(8), 1087–1097.

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*. Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires.

Lau, C. K., & Dickinson, E. (2005). Instability and structural change in an aerated system containing egg albumen and invert sugar. *Food Hydrocolloids*, 19(1), 111–121.

Launay, B., Cuvelier, G., & Martinez-Reyes, S. (1997). Viscosity of locust bean, guar and xanthan gum solutions in the Newtonian domain: a critical examination of the log  $(\eta_{sp})_0$ -log  $c[\eta]_0$  master curves. *Carbohydrate Polymers*, 34(4), 385–395.

Lazaridou, A., Duta, D., Papageorgiou, M., Belc, N., & Biliaderis, C. G. (2007). Effects of hydrocolloids on dough rheology and bread quality parameters in gluten-free formulations. *Journal of Food Engineering*, 79(3), 1033–1047.

Leverrier, C., Moulin, G., Cuvelier, G., & Almeida, G. (2017). Deformability of soft plant cells accessed by 3D images. *Food Structure*, (in preparation).

Li, L., Thangamathesvaran, P. M., Yue, C. Y., Tam, K. C., Hu, X., & Lam, Y. C. (2001). Gel Network Structure of Methylcellulose in Water. *Langmuir*, 17(26), 8062–8068.

Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., & Li, L. (2009). Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(12), 1348–1368.

Lostie, M., Peczalski, R., Andrieu, J., & Laurent, M. (2002a). Study of sponge cake batter baking process. II. Modeling and parameter estimation. *Journal of Food Engineering*, 55(4), 349–357.

Lostie, M., Peczalski, R., Andrieu, J., & Laurent, M. (2002b). Study of sponge cake batter baking process. Part I: Experimental data. *Journal of Food Engineering*, 51(2), 131–137.

- Lutz, R., Aserin, A., & Garti, N. (2005). Maillard Reaction between Leucine and Glucose in O/W Microemulsion Media in Comparison to Aqueous Solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 26(5), 535–547.
- Maillard, L. C. (1912). Action des acides aminés sur les sucres; formation des mélanoidines par voie méthodique. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Séances de l'Académie Des Sciences*, 154, 64–68.
- Maire, M., Rega, B., Cuvelier, M.-E., Soto, P., & Giampaoli, P. (2013). Lipid oxidation in baked products: Impact of formula and process on the generation of volatile compounds. *Food Chemistry*, 141(4), 3510–3518.
- Maret, L. (2013). *Application de la technique de thermodésorption pour l'analyse de 93 COV et le screening des COV dans l'air des lieux de travail*. Université Lyon 1.
- Martinez, K. D., Carrera Sanchez, C., Pizones Ruiz-Henestrosa, V., Rodríguez Patino, J. M., & Pilofof, A. M. R. (2007). Soy protein–polysaccharides interactions at the air–water interface. *Food Hydrocolloids*, 21(5), 804–812.
- Martínez-Anaya, M. A. (1996). Enzymes and Bread Flavor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(9), 2469–2480.
- Martínez-Cervera, S., Salvador, A., & Sanz, T. (2014). Comparison of different polyols as total sucrose replacers in muffins: Thermal, rheological, texture and acceptability properties. *Food Hydrocolloids*, 35, 1–8.
- Martínez-Cervera, S., Salvador, A., & Sanz, T. (2015). Cellulose ether emulsions as fat replacers in muffins: Rheological, thermal and textural properties. *LWT - Food Science and Technology*, 63(2), 1083–1090.
- Martins, S. I. F. ., & Van Boekel, M. A. J. . (2003). Kinetic modelling of Amadori N-(1-deoxy-d-fructos-1-yl)-glycine degradation pathways. Part II—Kinetic analysis. *Carbohydrate Research*, 338(16), 1665–1678.
- Martins, S. I. F. S., Jongen, W. M. F., & van Boekel, M. A. J. S. (2001). A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends in Food Science & Technology*, 11(9), 364–373.
- Martins, S. I. F. S., & Van Boekel, M. A. J. S. (2005a). A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways. *Food Chemistry*, 90(1–2), 257–269.
- Martins, S. I. F. S., & Van Boekel, M. A. J. S. (2005b). Kinetics of the glucose/glycine Maillard reaction pathways: influences of pH and reactant initial concentrations. *Food Chemistry*,

- 92(3), 437–448.
- Mary, G., Mezdour, S., Delaplace, G., Lauhon, R., Cuvelier, G., & Ducept, F. (2013). Modelling of the continuous foaming operation by dimensional analysis. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(12), 2579–2586.
- Masatcioglu, T. M., Perry, K. W. N., & Koksel, H. (2015). Effects of formulation and extrusion cooking conditions on furfural and hydroxymethylfurfural content. *Journal of Cereal Science*, 65, 31–38.
- Matignon, A., Ducept, F., Sieffermann, J.-M., Barey, P., Desprairies, M., Mauduit, S., & Michon, C. (2014). Rheological properties of starch suspensions using a rotational rheometer fitted with a starch stirrer cell. *Rheologica Acta*, 53(3), 255–267.
- Matsakidou, A., Blekas, G., & Paraskevopoulou, A. (2010). Aroma and physical characteristics of cakes prepared by replacing margarine with extra virgin olive oil. *LWT - Food Science and Technology*, 43(6), 949–957.
- Mazeau, K., & Wyszomirski, M. (2012). Modelling of Congo red adsorption on the hydrophobic surface of cellulose using molecular dynamics. *Cellulose*, 19(5), 1495–1506.
- McCarthy, D. F., Gallagher, E., Gormley, T. R., Schober, T. J., & Arendt, E. K. (2005). Application of response surface methodology in the development of gluten-free bread. *Cereal Chemistry*, 82(5), 609–615.
- McNally, E., & Zografis, G. (1990). Spread and adsorbed monolayers of Hydroxypropyl cellulose and Hydroxypropylmethyl cellulose at the air-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 138(1), 61–68.
- Meyers, M. A. (1990). Functionality of hydrocolloids in batter coating systems. In K. Kulp & R. Loewe (Eds.), *Batters and breadings in food processing*. St. Paul: The American Association of Cereal Chemists.
- Mezaize, S., Chevallier, S., Le Bail, A., & de Lamballerie, M. (2009). Optimization of gluten-free formulations for French-style breads. *Journal of Food Science*, 74(3), E140-6.
- Mezdour, S., Cuvelier, G., Cash, M. J., & Michon, C. (2007). Surface rheological properties of hydroxypropyl cellulose at air–water interface. *Food Hydrocolloids*, 21(5), 776–781.
- Mezger, T. G. (2011). *The rheology handbook*. Hanover, Germany: Vincentz Network.
- Mizukoshi, M., Kawada, T., & Matsui, N. (1979). Model studies of cake baking. I. Continuous observations of starch gelatinization and protein coagulation during baking. *Cereal*



*Chemistry*, 56, 305–309.

- Mizukoshi, M., Maeda, H., & Amano, H. (1980). Model Studies of Cake Baking. II. Expansion and Heat Set of Cake Batter During Baking. *Cereal Chemistry*, 57(5), 352–360.
- Moiraghi, M., de la Hera, E., Pérez, G. T., & Gómez, M. (2012). Effect of wheat flour characteristics on sponge cake quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(3), 542–549.
- Morales, F. J., Somoza, V., & Fogliano, V. (2012). Physiological relevance of dietary melanoidins. *Amino Acids*, 42(4), 1097–109.
- Morris, E. R., Cutler, A. N., Ross-Murphy, S. B., & Rees, D. A. (1981). Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydrate Polymers*, 1, 5–21.
- Morris, V. J., & Belton, P. S. (1980). Specific ion effects in  $\iota$ -carrageente gels. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 0(20), 983–984.
- Münzing, K., & Brack, G. (1991). DSC-Studies of flour confectionery. *Thermochimica Acta*, 187, 167–173.
- Naruenartwongsakul, S., Chinnan, M. S., Bhumiratana, S., & Yoovidhya, T. (2004). Pasting characteristics of wheat flour-based batters containing cellulose ethers. *LWT - Food Science and Technology*, 37(4), 489–495.
- Nasatto, P., Pignon, F., Silveira, J., Duarte, M. E., Nosedá, M., & Rinaudo, M. (2015a). Influence of Molar Mass and Concentration on the Thermogelation of Methylcelluloses. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 20(2), 110–118.
- Nasatto, P., Pignon, F., Silveira, J., Duarte, M., Nosedá, M., & Rinaudo, M. (2015b). Methylcellulose, a Cellulose Derivative with Original Physical Properties and Extended Applications. *Polymers*, 7(5), 777–803.
- Ngo, W. H., & Taranto, M. V. (1986). Effect of sucrose level on the rheological properties of cake batters. *Cereal Foods World*, 31(4), 317–322.
- Nie, S., Huang, J., Hu, J., Zhang, Y., Wang, S., Li, C., ... Xie, M. (2013). Effect of pH, temperature and heating time on the formation of furan in sugar–glycine model systems. *Food Science and Human Wellness*, 2(2), 87–92.
- Nishibori, S., & Kawakishi, S. (1992). Effect of various sugars on the quality of baked cookies. *Cereal Chemistry*, 69(2), 160–163.
- Ohm, J. B., Ross, A. S., Peterson, C. J., & Morris, C. F. (2009). Relationships of Quality

- Characteristics with Size-Exclusion HPLC Chromatogram of Protein Extract in Soft White Winter Wheats. *Cereal Chemistry*, 86(2), 197–203.
- Olszewski, E. A. (2006). From baking a cake to solving the diffusion equation. *American Journal of Physics*, 74(6), 502–509.
- Osborne, B. G. (2000). Near-Infrared Spectroscopy in Food Analysis. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- 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.
- Pacyński, M., Wojtasiak, R. Z., & Mildner-Szkudlarz, S. (2015). Improving the aroma of gluten-free bread. *LWT - Food Science and Technology*, 63(1), 706–713.
- Paraskevopoulou, A. (2010). Recent developments on GC/MS analysis of aroma compounds of baked cereal products. *Handbook on Mass Spectrometry: Instrumentation, Data and Analysis, and Applications*, 291–305.
- Pareyt, B., Wilderjans, E., Goesaert, H., Brijs, K., & Delcour, J. A. (2008). The role of gluten in a sugar-snap cookie system: A model approach based on gluten–starch blends. *Journal of Cereal Science*, 48(3), 863–869.
- Pérez, O. E., Carrera Sánchez, C., Pilosof, A. M. R., & Rodríguez Patino, J. M. (2009). Surface dilatational properties of whey protein and hydroxypropyl-methyl-cellulose mixed systems at the air–water interface. *Journal of Food Engineering*, 94(3), 274–282.
- Pérez, O. E., Sánchez, C. C., Pilosof, A. M. R., & Rodríguez Patino, J. M. (2008). Dynamics of adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the air–water interface. *Food Hydrocolloids*, 22(3), 387–402.
- Perez Locas, C., & Yaylayan, V. A. (2008). Isotope Labeling Studies on the Formation of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) from Sucrose by Pyrolysis-GC/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(15), 6717–6723.
- Petisca, C., Henriques, A. R., Pérez-Palacios, T., Pinho, O., & Ferreira, I. M. P. L. V. O. (2013). Study of hydroxymethylfurfural and furfural formation in cakes during baking in different ovens, using a validated multiple-stage extraction-based analytical method. *Food Chemistry*, 141(4), 3349–56.
- Petisca, C., Henriques, A. R., Pérez-Palacios, T., Pinho, O., & Ferreira, I. M. P. L. V. O. (2014).

- Assessment of hydroxymethylfurfural and furfural in commercial bakery products. *Journal of Food Composition and Analysis*, 33(1), 20–25.
- Pico, J., Bernal, J., & Gómez, M. (2015). Wheat bread aroma compounds in crumb and crust: A review. *Food Research International*, 75, 200–215.
- Poinot, P., Grua-Priol, J., Arvisenet, G., Rannou, C., Semenou, M., Bail, A. Le, & Prost, C. (2007). Optimisation of HS-SPME to study representativeness of partially baked bread odorant extracts. *Food Research International*, 40(9), 1170–1184.
- Poonnakasem, N., Laohasongkram, K., & Chaiwanichsiri, S. (2015). Influence of Hydrocolloids on Batter Properties and Textural Kinetics of Sponge Cake during Storage. *Journal of Food Quality*, 38(6), 441–449.
- Pozo-Bayón, M. A., Guichard, E., & Cayot, N. (2006). Feasibility and application of solvent assisted flavour evaporation and standard addition method to quantify the aroma compounds in flavoured baked matrices. *Food Chemistry*, 99(2), 416–423.
- Pozo-Bayón, M. A., Ruíz-Rodríguez, A., Pernin, K., & Cayot, N. (2007). Influence of eggs on the aroma composition of a sponge cake and on the aroma release in model studies on flavored sponge cakes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(4), 1418–26.
- Purlis, E. (2010). Browning development in bakery products – A review. *Journal of Food Engineering*, 99(3), 239–249.
- Purlis, E., & Salvadori, V. O. (2009). Modelling the browning of bread during baking. *Food Research International*, 42(7), 865–870.
- Raikos, V., Campbell, L., & Euston, S. R. (2007). Effects of sucrose and sodium chloride on foaming properties of egg white proteins. *Food Research International*, 40(3), 347–355.
- Ray-Chaudhuri, N., Jayamanne, D. G. R., & Dent, J. A. (1998). New generation hydroxypropyl methylcellulose (HPMC-Ophtal H) for intraocular surgery: A confocal laser scanning microscopy study. *Eye*, 12(4), 723–724.
- Rega, B., Guerard, A., Delarue, J., Maire, M., & Giampaoli, P. (2009). On-line dynamic HS-SPME for monitoring endogenous aroma compounds released during the baking of a model cake. *Food Chemistry*, 112(1), 9–17.
- Rega, Hanaei, F., Maire, M., Cuvelier, M.-E., & Giampaoli, P. (2012). Flavour potential in real food products: impact of formulation and process. In *11th international symposium on the Maillard Reaction*.
- Reineccius, G. A. (1999). Kinetics of Flavor Formation during Maillard Browning. In *Flavor*

- chemistry: 30 years of progress*. Boston, MA: Springer US.
- Renn, P. T., & Sathe, S. K. (1997). Effects of pH, Temperature, and Reactant Molar Ratio on L - Leucine and d -Glucose Maillard Browning Reaction in an Aqueous System. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(10), 3782–3787.
- Rodriguez-Garcia, J., Puig, A., Salvador, A., & Hernando, I. (2012). Optimization of a sponge cake formulation with inulin as fat replacer: structure, physicochemical, and sensory properties. *Journal of Food Science*, 77(2), C189-97.
- Rojas, J. A., Rosell, C. M., & Benedito de Barber, C. (1999). Pasting properties of different wheat flour-hydrocolloid systems. *Food Hydrocolloids*, 13(1), 27–33.
- Ronda, F., Gómez, M., Blanco, C. A., & Caballero, P. A. (2005). Effects of polyols and nondigestible oligosaccharides on the quality of sugar-free sponge cakes. *Food Chemistry*, 90(4), 549–555.
- Rosell, C. ., Rojas, J. ., & Benedito de Barber, C. (2001). Influence of hydrocolloids on dough rheology and bread quality. *Food Hydrocolloids*, 15(1), 75–81.
- Rosell, C. M., & Foegeding, A. (2007). Interaction of hydroxypropylmethylcellulose with gluten proteins: Small deformation properties during thermal treatment. *Food Hydrocolloids*, 21(7), 1092–1100.
- Rossi, M., Casiraghi, E., Primavesi, L., Pompei, C., & Hidalgo, A. (2010). Functional properties of pasteurised liquid whole egg products as affected by the hygienic quality of the raw eggs. *LWT - Food Science and Technology*, 43(3), 436–441.
- Roussel, P., & Chiron, H. (2005). *Les pains français : Evolution, qualité, production*. (Mae-Erti, Ed.). Vesoul.
- Roux, S., Courel, M., Picart-Palmade, L., & Pain, J.-P. (2010). Design of an ohmic reactor to study the kinetics of thermal reactions in liquid products. *Journal of Food Engineering*, 98(4), 398–407.
- Sabanis, D., & Tzia, C. (2011). Selected Structural Characteristics of HPMC-Containing Gluten Free Bread: A Response Surface Methodology Study for Optimizing Quality. *International Journal of Food Properties*, 14(2), 417–431.
- Saha, D., & Bhattacharya, S. (2010). Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. *Journal of Food Science and Technology*, 47(6), 587–97.
- Salem, A., Rooney, L. W., & Johnson, J. A. (1967). Studies of the Carbonyl Compounds Produced by Sugar-Amino Acid Reactions. II. In Bread Systems. *Cereal Chemistry*, 44,

576–583.

- Samsudin, M. W., Rongtao, S., & Said, I. M. (1996). Volatile Compounds Produced by the Reaction of Leucine and Valine with Glucose in Propylene Glycol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *44*(1), 247–250.
- Sandhu, K. S., & Singh, N. (2007). Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. *Food Chemistry*, *101*(4), 1499–1507.
- Santonicola, S., & Mercogliano, R. (2016). Occurrence and production of furan in commercial foods. *Italian Journal of Food Science*, *28*(2), 155–177.
- Sarkar, N. (1979). Thermal gelation properties of methyl and hydroxypropyl methylcellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, *24*(4), 1073–1087.
- Sarkar, N. (1984). Structural interpretation of the interfacial properties of aqueous solutions of methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose. *Polymer*, *25*(4), 481–486.
- Schirle-Keller, J. P., & Reineccius, G. A. (1992). Reaction Kinetics for the Formation of Oxygen-Containing Heterocyclic Compounds in Model Systems.
- Schirmer, M., Jekle, M., Arendt, E., & Becker, T. (2012). Physicochemical interactions of polydextrose for sucrose replacement in pound cake. *Food Research International*, *48*(1), 291–298.
- Séguineau de Préval, E., Ducept, F., Cuvelier, G., & Mezdoor, S. (2014). Effect of bulk viscosity and surface tension kinetics on structure of foam generated at the pilot scale. *Food Hydrocolloids*, *34*, 104–111.
- Shelke, K., Faubion, J., & Hosney, R. (1990). The dynamics of cake baking as studied by a combination of viscometry and electrical-resistance oven heating. *Cereal Chemistry*, *67*(6), 575–580.
- Shepherd, I. S., & Yoell, R. W. (1976). Cake emulsions. In S. Friberg (Ed.), *Food Emulsions*. New York: Dekker, M.
- Shi, X., & BeMiller, J. N. (2002). Effects of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting. *Carbohydrate Polymers*, *50*(1), 7–18.
- Sivam, A. S., Waterhouse, G. I. N., Zujovic, Z. D., Perera, C. O., & Sun-Waterhouse, D. (2011). Structure and Dynamics of Wheat Starch in Breads Fortified with Polyphenols and Pectin: an ESEM and Solid-State CP/MAS <sup>13</sup>C NMR Spectroscopic Study. *Food and Bioprocess Technology*, *6*(1), 110–123.

- Swinkels, J. J. M. (1985). Composition and Properties of Commercial Native Starches. *Starch - Stärke*, 37(1), 1–5.
- Tan, M. C., Chin, N. L., Yusof, Y. A., & Abdullah, J. (2016). Novel 2D and 3D imaging of internal aerated structure of ultrasonically treated foams and cakes using X-ray tomography and X-ray microtomography. *Journal of Food Engineering*, 183, 9–15.
- Tanaka, F. (1996). Phase formation of associating polymers: gelation, phase separation and microphase formation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 63, 23–40.
- Tehrani, K. A., Kersiene, M., Adams, A., Venskutonis, R., & De Kimpe, N. (2002). Thermal Degradation Studies of Glucose/Glycine Melanoidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(14), 4062–4068.
- The Dow Chemical Company. (2002). *Methocel Cellulose Ethers - Technical Handbook*. USA.
- Thorvaldsson, K., & Skjöldebrand, C. (1998). Water Diffusion in Bread During Baking. *LWT - Food Science and Technology*, 31(7–8), 658–663.
- Toufeili, I., Dagher, S., Shadarevian, S., Nouredine, A., Sarakbi, M., & Farran, M. (1994). Formulation of gluten-free pocket-type flat breads - Optimization of methylcellulose, gum-arabic, and egg-albumin levels by response-surface methodology. *Cereal Chemistry*, 71(6), 594–601.
- Tressl, R., Nittka, C., Kersten, E., & Rewicki, D. (1995). Formation of Isoleucine-Specific Maillard Products from [1-13C]-D-Glucose and [1-13C]-D-Fructose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43(5), 1163–1169.
- Turabi, E., Sumnu, G., & Sahin, S. (2008). Rheological properties and quality of rice cakes formulated with different gums and an emulsifier blend. *Food Hydrocolloids*, 22(2), 305–312.
- Turabi, E., Sumnu, G., & Sahin, S. (2010). Quantitative analysis of macro and micro-structure of gluten-free rice cakes containing different types of gums baked in different ovens. *Food Hydrocolloids*, 24(8), 755–762.
- US Pharmacopeial Convention. (2014). Hypromellose.
- Van Boekel, M. A. J. S. (2006). Formation of flavour compounds in the Maillard reaction. *Biotechnology Advances*, 24(2), 230–3.
- Van den Berg, M., Jara, F. L., & Pilosof, A. M. R. (2015). Performance of egg white and hydroxypropylmethylcellulose mixtures on gelation and foaming. *Food Hydrocolloids*, 48, 282–291.

- Van Putten, R.-J., van der Waal, J. C., de Jong, E., Rasrendra, C. B., Heeres, H. J., & de Vries, J. G. (2013). Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chemical Reviews*, *113*(3), 1499–1597.
- 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.
- Vas, G., & Vékey, K. (2004). Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *Journal of Mass Spectrometry*, *39*, 233–254.
- Vranova, J., & Ciesarova, Z. (2009). Furan in Food - a review. *Czech Journal of Food Sciences*, *27*(1), 1–10.
- Wagner, M. J., Loubat, M., Sommier, A., Le Ray, D., Collewet, G., Broyart, B., ... Lucas, T. (2008). MRI study of bread baking: experimental device and MRI signal analysis. *International Journal of Food Science & Technology*, *43*(6), 1129–1139.
- Wang, H.-Y., Qian, H., & Yao, W.-R. (2011). Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food Chemistry*, *128*(3), 573–584.
- Wang, Q., & Li, L. (2005). Effects of molecular weight on thermoreversible gelation and gel elasticity of methylcellulose in aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, *62*(3), 232–238.
- Whitfield, F. B. (1992). Volatiles from interactions of Maillard reactions and lipids. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *31*(1–2), 1–58.
- Wilde, P. J. (2000). Interfaces: their role in foam and emulsion behaviour. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, *5*(3), 176–181.
- Wilderjans, E., Luyts, A., Brijs, K., & Delcour, J. A. (2013). Ingredient functionality in batter type cake making. *Trends in Food Science & Technology*, *30*(1), 6–15.
- Wilderjans, E., Luyts, A., Goesaert, H., Brijs, K., & Delcour, J. A. (2010). A model approach to starch and protein functionality in a pound cake system. *Food Chemistry*, *120*(1), 44–51.
- Williams, P. A., & Philips, G. O. (2009). Introduction to food hydrocolloids. In G. O. Philips & P. A. Williams (Eds.), *Handbook of hydrocolloids*. Glyndwy University, UK: CRC Press.
- Wnorowski, A., & Yaylayan, V. A. (2000). Influence of Pyrolytic and Aqueous-Phase Reactions on the Mechanism of Formation of Maillard Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *48*(8), 3549–3554.
- Wollenweber, C., Makievski, A. V., Miller, R., & Daniels, R. (2000). Adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the liquid/liquid interface and the effect on emulsion

- stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 172(1), 91–101.
- Wootton, M., & Bamunuarachchi, A. (1978). Water Binding Capacity of Commercial Produced Native and Modified Starches. *Starch - Stärke*, 30(9), 306–309.
- Wüstenberg, T. (2015). *Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications*. Weiheim, Germany: Wiley-VCH.
- Yahya, H., Linforth, R. S. T., & Cook, D. J. (2014). Flavour generation during commercial barley and malt roasting operations: a time course study. *Food Chemistry*, 145, 378–87.
- Yang, X., & Foegeding, E. A. (2010). Effects of sucrose on egg white protein and whey protein isolate foams: Factors determining properties of wet and dry foams (cakes). *Food Hydrocolloids*, 24(2), 227–238.
- Yaylayan, V. A., Huyghues-Despointes, A., & Feather, M. S. (1994). Chemistry of Amadori rearrangement products: Analysis, synthesis, kinetics, reactions, and spectroscopic properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 34(4), 321–369.
- Zanoni, B., Schiraldi, A., & Simonetta, R. (1995). A naive model of starch gelatinization kinetics. *Journal of Food Engineering*, 24(1), 25–33.
- Zhang, L., Wang, Y., Yu, L., Liu, H., Simon, G., Zhang, N., & Chen, L. (2014). Rheological and gel properties of hydroxypropyl methylcellulose/hydroxypropyl starch blends. *Colloid and Polymer Science*, 293(1), 229–237.
- Zhang, Y.-Y., Song, Y., Hu, X.-S., Liao, X.-J., Ni, Y.-Y., & Li, Q.-H. (2012). Effects of sugars in batter formula and baking conditions on 5-hydroxymethylfurfural and furfural formation in sponge cake models. *Food Research International*, 49(1), 439–445.
- Zhao, Q., Zhao, M., Li, J., Yang, B., Su, G., Cui, C., & Jiang, Y. (2009). Effect of hydroxypropyl methylcellulose on the textural and whipping properties of whipped cream. *Food Hydrocolloids*, 23(8), 2168–2173.





---

# Table des matières

---



---

<b>VALORISATION.....</b>	<b>15</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>17</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>23</b>
<b>NOMENCLATURE.....</b>	<b>25</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>29</b>
<b>CHAPITRE 1 - ÉTAT DE L'ART.....</b>	<b>35</b>
1.1. NOTION DE MATERIAU ALIMENTAIRE.....	37
1.1.1. Composition et structure des aliments.....	37
1.1.2. L'exemple des produits céréaliers.....	39
1.2. DEVELOPPEMENT DE LA STRUCTURE AU COURS DE L'ELABORATION D'UN PRODUIT CEREALIER.....	40
1.2.1. Composition et rôle des ingrédients.....	40
1.2.1.1. Cas de la génoise.....	40
1.2.1.2. L'œuf.....	43
1.2.1.3. Le sucre.....	44
1.2.1.4. La farine de blé.....	45
1.2.2. Rôle des procédés.....	46
1.2.2.1. Foisonnement et mélange.....	46
1.2.2.2. Cuisson.....	48
1.2.3. Conclusion intermédiaire : les étapes clefs pour développer un produit céréalier alvéolé après cuisson.....	50
1.2.4. Les additifs de type hydrocolloïde dans les produits céréaliers.....	50
1.2.4.1. Introduction.....	50
1.2.4.2. Les dérivés de cellulose.....	52
1.2.4.3. Caractéristiques générales des MC et HPMC.....	53
1.2.4.4. Utilisation des MC et HPMC dans les produits céréaliers.....	55
1.2.5. Les techniques d'analyses aux différentes échelles.....	58
1.2.5.1. À l'échelle macroscopique.....	58
1.2.5.2. À l'échelle microscopique.....	60
1.2.5.3. À l'échelle nanométrique.....	61
1.3. LA REACTIVITE CHIMIQUE AU COURS DE L'ELABORATION D'UN PRODUIT CEREALIER.....	62
1.3.1. Définitions de la réactivité chimique.....	62
1.3.2. La réaction de caramélisation.....	62

1.3.3. La réaction de Maillard .....	65
1.3.4. La réaction d'auto-oxydation des lipides.....	68
1.3.5. Les systèmes d'étude de la réactivité .....	68
1.3.5.1. La réactivité dans des systèmes modèles .....	68
1.3.5.2. La réactivité dans des systèmes réels .....	71
1.3.6. Les molécules volatiles typiques de la réactivité et du profil aromatique des produits céréaliers .....	73
1.3.6.1. Analyse des composés volatils dans les produits céréaliers .....	74
1.3.6.2. Cas du furane .....	75
1.3.6.3. Cas de l'HMF.....	76
1.3.6.4. Cas du furfural .....	79
1.3.7. Les techniques d'analyses des marqueurs volatils de la réactivité .....	80
1.3.7.1. Extraction .....	81
1.3.7.2. Analyse .....	82
CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1.....	85
<b>STRATEGIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>87</b>
<b>CHAPITRE 2 - MATERIELS ET METHODES .....</b>	<b>93</b>
2.1. PREPARATION ET CARACTERISATION DES GENOISES REELLES ET MODELES .....	95
2.1.1. Production de la pâte.....	95
2.1.1.1. Génoise de référence .....	95
2.1.1.2. Génoise modèle .....	97
2.1.1.3. Génoise modèle contenant des précurseurs de réactions .....	99
2.1.2. Cuisson .....	100
2.1.2.1. Cuisson pour la mise au point du produit modèle.....	100
2.1.2.2. Cuisson pour étudier les cinétiques des réactions.....	101
2.1.2.3. Mesures de température du produit pendant la cuisson.....	101
2.1.2.4. Mesure de l'humidité de l'air du four pendant la cuisson.....	102
2.1.3. Mesures sur les produits cuits .....	103
2.1.3.1. Mesure de la masse volumique de cake .....	103
2.1.3.2. Mesure de la teneur en eau .....	103
2.1.3.3. Analyse de la structure après cuisson .....	103
2.1.4. Mesure de la couleur de la croûte après cuisson .....	105
2.2. MESURE DES CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES.....	105
2.2.1. Sur la pâte .....	105
2.2.1.1. Préparation des échantillons .....	105
2.2.1.2. Calcul du taux de cisaillement apparent maximum.....	106
2.2.1.3. Mesure de la viscosité apparente de la pâte à température ambiante .....	107
2.2.1.4. Mesure de la masse volumique de pâte à température ambiante .....	107
2.2.1.5. Évolution des propriétés viscoélastiques de la pâte avec la température ....	108
2.2.2. Aux interfaces air/eau.....	109

2.2.2.1. Préparation des échantillons .....	109
2.2.2.2. Mesure des tensions de surface .....	110
2.2.2.3. Viscoélasticité interfaciale .....	110
2.2.2.4. Protocole de foisonnement .....	111
2.2.2.5. Détermination du taux de foisonnement .....	111
2.2.2.6. Microscopie optique et analyse d'image des mousses d'hydrocolloïdes.....	112
<b>2.3. MESURE DE LA REACTIVITE .....</b>	<b>112</b>
2.3.1. Analyse statique des composés volatils par HS-SPME GC/MS .....	112
2.3.1.1. Extraction par HS-SPME .....	112
2.3.1.2. Séparation, identification et analyse par GC/MS.....	113
2.3.1.3. Mesure de la répétabilité de la fibre SPME .....	113
2.3.2. Dosage du 5-hydroxyméthylfurfural dans la matrice par HPLC .....	114
2.3.2.1. Mode opératoire .....	114
2.3.2.2. Caractérisation de la méthode de dosage .....	115
2.3.3. Analyse dynamique des composés volatils par TD-GC-MS.....	116
2.3.3.1. Montage expérimental.....	116
2.3.3.2. Préparation des colonnes en verre .....	117
2.3.3.3. Type de tubes de TD sélectionné .....	117
2.3.3.4. Extraction .....	118
2.3.3.5. Thermo-désorption .....	118
2.3.3.6. Séparation, identification et analyse par GC/MS.....	119
2.3.3.7. Sélection des tubes de TD .....	120
2.3.4. Analyse du furane et du furfural dans la matrice par HS-Trap-GC-MS .....	120
2.3.4.1. Préparation du matériel.....	121
2.3.4.2. Préparation de la solution standard .....	121
2.3.4.3. Préparation des vials .....	121
2.3.4.4. Séparation, identification et analyse par HS-Trap-GC-MS.....	121

### **CHAPITRE 3 - FORMULATION D'UNE GENOISE MODELE NON-REACTIVE..... 123**

3.1. INTRODUCTION .....	128
3.2. MATERIALS AND METHODS .....	131
3.2.1. Materials .....	131
3.2.1.1. Reference sponge cake .....	131
3.2.1.2. Model product.....	132
3.2.2. Measurement methods .....	132
3.2.2.1. Density.....	132
3.2.2.2. Colour of the crust .....	133
3.2.2.3. Viscosity.....	133
3.2.2.4. Gelling temperature .....	134
3.3. RESULTS AND DISCUSSIONS .....	134
3.3.1. Selection of substitutes for reactive ingredients.....	134
3.3.2. Formulation of a model sponge cake .....	138

3.3.2.1. Criteria chosen to adjust the model sponge cake recipe.....	138
3.3.2.2. Model sponge cake with HPMC only .....	138
3.3.2.3. Model sponge cake containing both HPMC and MC .....	140
3.3.3. Impact of process on cellular product .....	143
3.3.3.1. Impact of the different process steps on the model product.....	143
3.3.3.2. Impact of mixing time after addition of starch .....	146
3.4. CONCLUSION.....	147
3.5. BIBLIOGRAPHY.....	147
CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3 .....	151

## **CHAPITRE 4 - PROPRIETES DES DERIVES DE CELLULOSE DANS LE PRODUIT MODELE ..... 157**

### **PARTIE I : PROPRIETES FONCTIONNELLES DES DERIVES DE CELLULOSE ET IMPACT SUR LA STRUCTURE – VISCOSITE ET GELIFICATION ..... 161**

4.1. INTRODUCTION.....	164
4.2. MATERIALS AND METHODS .....	166
4.2.1. Model product .....	166
4.2.1.1. Materials .....	166
4.2.1.2. Process .....	166
4.2.2. Measurement methods .....	167
4.2.2.1. Rheological properties of the batter.....	167
4.2.2.2. Cellular structure analysis of baked products.....	168
4.2.2.3. Measurement of the sizes of bubbles and starch granules in the batter.....	170
4.3. RESULTS AND DISCUSSIONS .....	170
4.3.1. Viscosity properties during batter preparation .....	170
4.3.2. Gelling properties .....	172
4.3.3. Cellular structure of the model sponge cake crumbs.....	175
4.3.4. Effect of the mixing time on the structure after baking.....	177
4.3.5. Schematic representation of the model batter and model sponge cake formation at different scales.....	180
4.4. CONCLUSION.....	182
4.5. ACKNOWLEDGEMENTS .....	182
4.6. BIBLIOGRAPHY.....	182

### **PARTIE II : PROPRIETES FONCTIONNELLES DES DERIVES DE CELLULOSE ET IMPACT SUR LA STRUCTURE – TENSION DE SURFACE ..... 185**

4.1. INTRODUCTION.....	188
------------------------	-----

4.2. MATERIALS AND METHODS.....	190
4.2.1. Characterization of cellulose derivatives.....	190
4.2.2. Flow curve measurements.....	191
4.2.3. Dispersions of cellulose derivatives.....	191
4.2.4. Surface tension measurements .....	192
4.2.5. Interfacial viscoelasticity.....	193
4.2.6. Foaming protocol.....	193
4.2.6.1. Overrun determination .....	194
4.2.6.2. Light microscopy and image processing .....	194
4.3. RESULTS AND DISCUSSIONS.....	194
4.3.1. Intrinsic viscosity and flow curves of cellulose derivatives .....	194
4.3.2. One bubble scale – interfacial properties.....	196
4.3.2.1. Static tensiometry measurements.....	196
4.3.2.2. Dynamic tensiometry measurements.....	200
4.3.3. Foam scale .....	201
4.3.3.1. Air incorporation .....	201
4.3.3.2. Bubble morphology.....	202
4.3.4. Schematic representation of the installation of a mix of HPMC and MC at the air/water interface.....	207
4.4. CONCLUSION.....	208
4.5. ACKNOWLEDGEMENTS .....	209
4.6. BIBLIOGRAPHY.....	209
CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4.....	211

## **CHAPITRE 5 - VALIDATION DU PRODUIT MODELE COMME BASE D'ETUDE DE LA REACTIVITE..... 215**

5.1. INTRODUCTION.....	217
5.2. MATERIELS ET METHODES.....	217
5.3. ANALYSE QUALITATIVE DES COMPOSES VOLATILS .....	217
5.3.1. Sur le produit modèle .....	217
5.3.1.1. Dans les ingrédients entrant dans la composition du produit modèle .....	217
5.3.1.2. Aux différentes étapes de production du produit modèle .....	218
5.3.2. Sur le produit réel .....	219
5.4. ANALYSE QUANTITATIVE DE L'HMF .....	221
5.5. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 5.....	221



---

**CHAPITRE 6 - SUIVI CINETIQUE DE LA REACTIVITE DANS UN PRODUIT MODELE  
SOLIDE ALVEOLE ..... 223**

**PARTIE I : ANALYSES DYNAMIQUE DES COMPOSES ISSUS DE LA REACTIVITE DANS  
LES VAPEURS DE CUISSON..... 227**

6.1. INTRODUCTION .....	230
6.2. MATERIALS AND METHODS.....	232
6.2.1. Ingredients and products.....	232
6.2.2. Process of making sponge cake and cake models .....	233
6.2.2.1. Batter preparation .....	233
6.2.2.2. Baking.....	234
6.2.3. On-line TD extraction of volatile compounds.....	234
6.2.4. Analysis of volatile compounds .....	235
6.2.5. Selection of TD tubes .....	236
6.3. RESULTS AND DISCUSSIONS .....	237
6.3.1. Validation of the TD extracting parameters .....	237
6.3.2. Selection of reaction markers.....	239
6.3.3. Repeatability of on-line TD kinetic measurements during baking .....	242
6.3.4. Kinetic analysis of the volatile compounds during baking .....	243
6.3.4.1. In model with glucose .....	243
6.3.4.2. In model with glucose and leucine.....	244
6.3.4.3. Images after baking.....	245
6.4. CONCLUSIONS .....	248
6.5. AKNOWLEDGEMENTS.....	249
6.6. BIBLIOGRAPHY.....	249

**PARTIE II : ANALYSE DYNAMIQUE DE COMPOSES FURANQUES ISSUS DE LA  
REACTIVITE DANS LA MATRICE ..... 253**

6.1. INTRODUCTION .....	256
6.2. MATERIALS AND METHODS .....	257
6.2.1. Reagents and ingredients .....	257
6.2.2. Model cake preparation .....	257
6.2.2.1. Mix Preparation.....	257
6.2.2.2. Baking.....	258
6.2.3. Temperature measurement .....	259
6.2.4. Humidity measurement.....	259
6.2.5. Furan and furfural analysis .....	260

6.2.5.1. Material preparation.....	260
6.2.5.2. Stock and working solution preparation.....	260
6.2.5.3. Vial preparation.....	260
6.2.5.4. HS trap-GC-MS analysis.....	261
6.3. RESULTS AND DISCUSSIONS .....	261
6.3.1. Evaluation of inertness of the model.....	261
6.3.2. Evaluation of loss in moisture content .....	262
6.3.3. Temperature measurements.....	263
6.3.4. Furan and furfural generation in cake models enriched with precursors.....	265
6.3.5. Kinetics modeling of furan and furfural generation in cake models .....	267
6.4. CONCLUSION.....	270
6.5. BIBLIOGRAPHY.....	271
CONCLUSIONS DU CHAPITRE 6.....	273
<b>CHAPITRE 7 - CONCLUSIONS &amp; DISCUSSION GENERALE .....</b>	<b>281</b>
7.1. CONTEXTE ET RAPPEL DES OBJECTIFS .....	283
7.2. PERTINENCE DU PRODUIT MODELE ET DE L'ÉTUDE DE LA REACTIVITE.....	284
7.2.1. Les critères mis en place pour répondre aux objectifs.....	284
7.2.2. Les principaux résultats .....	285
7.3. LIMITES DES ETUDES REALISEES .....	286
7.3.1. Limites au mimétisme entre le produit modèle et le produit de référence .....	286
7.3.1.1. Teneur en eau et impacts sur les gradients de température .....	286
7.3.1.2. Différences de structure après cuisson par analyse d'image .....	288
7.3.2. Les limites des études au sein même du produit modèle .....	290
7.3.2.1. Caractérisation des structures selon les conditions de cuisson .....	290
7.3.2.2. Caractérisation de la pâte avant cuisson .....	292
7.4. APPLICATIONS ET PISTES D'UTILISATION DES RECHERCHES REALISEES .....	294
7.4.1. Démarche de formulation.....	294
7.4.2. Voies d'études futures .....	294
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>297</b>
<b>TABLE DES MATIERES .....</b>	<b>321</b>
<b>ANNEXE .....</b>	<b>331</b>

---

---

# Annexe

---



**Annexe 1 : composés volatils identifiés dans des produits céréaliers autres que le pain.**

**Références :** **a**:(Maire et al., 2013), **b**:(Delgado-Andrade, Rufian-Henares, & Morales, 2009), **c**:(Petisca et al., 2014), **d**:(Lamia Ait Ameer et al., 2006), **e**:(Lamia Ait Ameer, Rega, Giampaoli, Trystram, & Birlouez-Aragon, 2008), **f**:(Nishibori & Kawakishi, 1992), **g**:(Rega et al., 2009), **h**:(Kowalski, Lukasiewicz, Juszczak, & Kutyla-Kupidura, 2013), **i**:(Petisca et al., 2013), **j**:(Grosch & Schieberle, 1997), **k**:(Pozo-Bayón et al., 2007), **l**:(Matsakidou, Blekas, & Paraskevopoulou, 2010)

Molécule	Produit	Références
<b>Acides</b>		
Acide acétique	génoise, cookies, gâteaux	a, e, g, k, l
Acide octanoïque	génoise, gâteaux	a, g, k, l
Acide hexanoïque	génoise	a, g, k
Acide nonanoïque	génoise	a, g, k
Acide benzoïque	génoise	a, k
Acide butanoïque	génoise	g, k
Acide decanoïque	génoise	a, k
Acide dodecanoïque	génoise	a, k
Acide hexanoïque	génoise, gâteaux	g, l
Acide 2-ethyl hexanoïque	génoise	k
Acide formique	génoise	a
Acide heptanoïque	génoise	k
Acide hexadecanoïque	génoise	a
Acide pentanoïque	génoise	k
<b>Alcools</b>		
1-octen-3-ol	génoise, tortilla, gâteaux	a, g, j, k, l
Pentanol	génoise, gâteaux	a, g, k, l
1-octanol	génoise, gâteaux	a, g, k, l
Hexanol	génoise, gâteaux	a, k, l
1-heptanol	génoise, gâteaux	a, k, l
2-ethyl hexanol	génoise, gâteaux	a, k, l
1-nonanol	génoise	a, g, k
1-hexadecanol	génoise	a, k
Alcool benzylique	génoise, gâteaux	k, l
2-phenylethanol	génoise, gâteaux	k, l
1-decanol	génoise	a
1-dodecanol	génoise	a
1-octadecanol	génoise	a
Tetradecanol	génoise	g
Butan-1-ol	génoise	k
(t)-hex-3-en-1-ol	génoise	k
2-butoxyethanol	génoise	k

1-(2-methoxypropoxy)-propan-2-ol	génoise	k
dimethylcyclohexanol	génoise	k
oct-2-en-1-ol	génoise	k
alpha-terpineol	génoise	k
borneol	génoise	k
1-(2-butoxyethoxy)ethanol	génoise	k
2-methoxyphenol	génoise	k
propane-1,2,3-triol	génoise	k
(t)-2-Pentenol	gâteaux	l
(t)-3-Hexenol	gâteaux	l
(c)-2-Hexenol	gâteaux	l
2,6-dimethyl-2,7-octadien-1,6-diol	gâteaux	l
1-Penten-3-ol	gâteaux	l
(t)-2-Hexenol	gâteaux	l
Nerolidol	gâteaux	l

### Aldéhydes

(t,t)-2,4-decadienal	génoise, cookies, pâte feuilletée, taco, gâteaux	a, e, g, j, k, l
3-methyl butanal	génoise, tortilla, taco, gâteaux	a, g, j, k, l
Hexanal	génoise, tortilla, taco, gâteaux	a, g, j, k, l
Nonanal	génoise, cookies, gâteaux	a, e, g, k, l
(t)-2-nonenal	génoise, pâte feuilletée, taco, gâteaux	a, g, j, k, l
Heptanal	génoise, gâteaux	a, g, k, l
Octanal	génoise, gâteaux	a, g, k, l
Decanal	génoise, gâteaux	a, g, k, l
Benzaldehyde	génoise, gâteaux	a, g, k, l
Phenylacetaldehyde	génoise, gâteaux	a, g, k, l
(t,c)-2,4-decadienal	génoise, pâte feuilletée	a, g, j, k
Acetaldehyde	génoise, maïs doux, gâteaux	a, j, l
2-methyl butanal	génoise, gâteaux	a, g, l
(t)-2-heptenal	génoise, tortilla, gâteaux	a, j, l
Undecanal	génoise, cookies	a, e, g
(t)-2-octenal	génoise, gâteaux	g, k, l
2-methyl propanal	génoise	a, g
(t)-2-decenal	génoise, gâteaux	a, l
Dodecanal	génoise	a, g
2-undecenal	génoise	a, g
Octenal	génoise	a
(t,t) 2,4-heptadienal	génoise	a
Tridecanal	génoise	a
Octadecanal	génoise	a
Vanilline	génoise	a
trans-4,5-epoxy-(t)-2-decenal	pâte feuilletée	j
(c)-2-nonenal	pâte feuilletée	j

(t)-hept-4-enal	génoise	k
methylbenzaldehyde	génoise	k
(t)-2-hexenal	gâteaux	l
(t)-4-hetpenal	gâteaux	l
<b>Cétones</b>		
1-hydroxy-2-propanone	génoise, cookies, gâteaux	a, e, g, k, l
2,3-butandione	génoise, gâteaux	a, k, l
2,3-pentandione	génoise	a, g, k
2-decanone	génoise, gâteaux	a, k, l
2,3-pentandione	génoise, gâteaux	a, l
3-octanone	génoise, gâteaux	a, l
1-octen-3-one	génoise	a, k
delta-decalatone	pâte feuilletée	j, k
2-heptanone	génoise, gâteaux	k, l
6-methylhept-5-en-2-one	génoise, gâteaux	k, l
2-nonanone	génoise, gâteaux	k, l
3-octanone	génoise	a
2-pentanone	génoise	g
pentadécane-2-one	génoise	g
2-aminoacetophenone	tortilla, taco	j
béta-ionone	tortilla	j
alpha-ionone	tortilla	j
3-hydroxybutan-2-one	génoise	k
octa-3,5-dien-2-one	génoise	k
acetophenone	génoise	k
gamma-hexalactone	génoise	k
verbenone	génoise	k
gamma-octalactone	génoise	k
gamma-nonalactone	génoise	k
gamma-decalactone	génoise	k
2-methyl-3-octanone	gâteaux	l
2-octanone	gâteaux	l
2-undecanone	gâteaux	l
2-dodecanone	gâteaux	l
<b>Dérivés de furanes</b>		
HMF	génoise, biscuits, cookies, sablés, gâteaux	a, b, c, d, e, f, g, h, i
Furfural	génoise, biscuit, cookies, gâteaux	a, c, e, f, g, i, k, l
4-Hydroxy-2,5-diméthyl-3(2H)- furanone	génoise, cookies, pâte feuilletée, gâteaux	a, e, f, g, j, l
2-furan méthanol	génoise, cookies, gâteaux	a, e, g, k, l
2-pentyl furan	génoise, gâteaux	a, g, k, l
5-methyl furfural	génoise, cookies	a, e, k
2-acetyl furan	génoise	a, k
5H-furan-2-one	génoise, gâteaux	k, l



furane	cookies	e
2,3-dihydro-3,4-dihydroxy-5-acetylfuran	cookies	f
2-méthyl-dihydro-(2H)-furan-3-one	génoise	k
dihydro-(3H)-furan-2-one	génoise	k
5-méthyl-2-furan méthanol	génoise	k

### Hydrocarbures

Octane	génoise	a, l
Dodécane	génoise	a, l
Tétradécane	génoise	a, l
limonène	génoise	k, l
Toluène	génoise	a
Pentadécane	génoise	a
Hexadécane	génoise	a
Tétracosane	génoise	a
3-Ethyl-1,5-octadiene	gâteaux	l
1-R-alpha-pinene	gâteaux	l
Décane	gâteaux	l
Undécane	gâteaux	l
Tridécane	gâteaux	l
alphe-copaene	gâteaux	l
alphe-farnesene	gâteaux	l
1,2-diméthyl benzène	génoise	k

### Dérivés de pyranes et pyrroles

Maltol	génoise, gâteaux	a, g, l
2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-méthyl-(4H)-pyran-4-one	génoise, gâteaux	a, g, l
2-acétylpyrrole	génoise	g, k
2-acétyl-1-pyrroline	maïs doux, taco, pop corn	j
1-méthyl-2-pyrrolidone	génoise	k
Tetrahydro-6-pentyl-2H-pyran-2-one	gâteaux	l
pyrrole	gâteaux	l
N-Acetyl-4(H)-pyridine	gâteaux	l
6-acetyltetrahydro pyridine	taco, pop corn	j
2-propionyl-1-pyrroline	pop corn	j

### Pyrazine

2,3 diméthyl pyrazine	génoise, gâteaux	a, g, k, l
2-méthyl pyrazine	génoise, gâteaux	g, k, l
2, 5 diméthyl pyrazine	génoise, gâteaux	g, k, l
2, 6 diméthyl pyrazine	génoise, gâteaux	g, k, l
2, 3, 5 triméthyl pyrazine	génoise, gâteaux	g, k, l
Acétyl pyrazine	génoise, pop corn, gâteaux	g, j, l
Pyrazine	génoise, gâteaux	k, l
Ethyl pyrazine	génoise, gâteaux	k, l

## Annexe

---

2-ethyl-6-methyl pyrazine	génoise, gâteaux	k, l
3-éthyl-2,5-dimethyl pyrazine	génoise, gâteaux	k, l
2-ethyl-3,5-dimethyl pyrazine	génoise, gâteaux	k, l
2-ethyl-3,5-diméthyl pyrazine	tortilla, taco	j
2-ethyl-5-methyl pyrazine	génoise	k
Vinyl pyrazine	génoise	k
2-methyl-6-vinyl pyrazine	génoise	k
2-methyl-5-vinyl pyrazine	génoise	k
3,5-diethyl-2-methylpyrazine	génoise	k
dimethyl-2-vinylpyrazine	génoise	k
2-acetylpyrazine	génoise	k
2-acetyl-5-methylpyrazine	génoise	k
2-acetyl-6-methylpyrazine	génoise	k
benzopyrazine	génoise	k
2-Methyl-5-(2-propenyl)-pyrazine	gâteaux	l

### Esters

---

Acétate d'éthyl	gâteaux	l
Acétate de butyl	gâteaux	l
Acétate de (Z)-3-hexenyl	gâteaux	l
Acétate d'hexyl	gâteaux	l
Octanoate d'éthyl	génoise	a
Butanoate d'ethyl	génoise	k
Hexanoate d'ethyl	génoise	k
Butanoate d'hexyl	génoise	k
isopropyl tetradecanoate	génoise	k

### Composés soufrés

---

Methional (3-methylthiopropional)	génoise, taco, gâteaux	a, j, k, l
Dimethyl disulfide	génoise, maïs doux	a, j, k
Diméthyl trisulfide	maïs doux	j, k
2-acetyl-2-thiazole	génoise, gâteaux	k, l
Diméthylsulfone	génoise	g
2-acetyl-2-thiazoline	maïs doux	j
benzothiazole	génoise	k

### Dérivés de phénol

---

4-vinylphénol	tortilla	j
phénol	génoise	k
2-methoxy-4-vinylphenol	génoise	k

### Autres

---

4-vinylguaiacol	maïs doux, tortilla, taco	j
dipropylene glycol methyl ether	génoise	k

**Titre :** Impact de la composition et des procédés sur la réactivité d'un produit modèle alvéolé de type cake

**Mots clés (3 à 6) :** développement rationnel, structure alvéolaire, dérivés de cellulose, étude cinétique, marqueurs réactionnels, réaction de Maillard, génoise

**Résumé :** En industrie alimentaire et notamment dans le domaine des produits céréaliers, les ingrédients utilisés et les procédés associés ont des impacts sur les réactions chimiques des constituants ainsi que sur la structure des produits fabriqués. Les réactions peuvent avoir des impacts positifs (arômes, couleur) ou négatifs (développement de composés néoformés potentiellement toxiques). Bien que très étudiées dans des systèmes simplifiés, une meilleure connaissance et maîtrise des réactions dans des conditions plus réalistes permettrait de mieux piloter la qualité des produits et de favoriser la balance bénéfiques/risques. L'objectif de ce travail était de rendre possible l'étude des réactions dans un milieu solide, certes, simplifié, mais maîtrisé en composition et structure, et fidèle aux procédés de fabrication et à la structure à des produits réels. La génoise a été choisie comme produit de référence. La première étape a consisté à développer un produit modèle constituant une base d'étude de la réactivité. Pour cela, une étude des fonctionnalités apportées par chaque ingrédient à chaque étape du procédé de fabrication a permis d'identifier les dérivés de cellulose comme candidats intéressants pour remplacer les ingrédients réactifs (œuf, sucre et protéines de la farine). Une étude multiéchelles a permis de mieux comprendre l'impact des principales propriétés apportées par les dérivés de cellulose (viscosité à froid, stabilisation des interfaces, gélification à chaud) sur la structuration du produit. Enfin, le produit modèle a été validé comme étant non-réactif vis-à-vis de la réaction de Maillard et de caramélisation.

Dans une seconde étape, des composés réactifs (glucose, leucine) ont été réintroduits dans le produit modèle et un suivi cinétique de marqueurs de la réactivité dans les vapeurs et dans le produit a été réalisé au cours de la cuisson. Ainsi, l'enrichissement du modèle en glucose + leucine a permis de suivre le développement de composés typiques de la réaction de Maillard (aldéhydes de Strecker et pyrazines), qui n'apparaissent pas dans le cas où le produit n'est enrichi qu'en glucose, où seuls les composés issus de la caramélisation ont été identifiés. De plus, la modification des conditions de cuisson (température, convection) a permis de mettre en évidence l'impact des transferts thermiques et du séchage sur les voies réactionnelles. Ces résultats ouvrent ainsi la voie à de futures études cinétiques, couplant expérimentation systématique et modélisation.

**Title:** Impact of the composition and processes on the reactivity of a cake model

**Keywords:** rational development, cellular structure, cellulose derivatives, kinetic study, reaction markers, Maillard reaction, sponge cake

**Abstract:** In the food industry and notably in the field of cereal products, the type of ingredients used and their associated processes have several effects on the structure of the products and on the chemical reactions occurring during the manufacturing process. These reactions could have positive impacts (aroma, color) as well as negative outcomes (formation of potentially toxic compounds). Although being thoroughly studied in model systems, a better understanding of reactions in more realistic conditions would allow to improve the quality of the products. The aim of this work was to enable the study of chemical reactions occurring in a simplified solid system where the composition and structure were controlled while remaining representative regarding the conditions of the processes and the structure of the real product. Sponge cake was chosen as the product of reference.

The first step consisted in developing a model product constituting a basis for studying the reactivity. In this regard, a study on new functionalities brought by each ingredient during each step of the manufacture process allowed to identify the cellulose derivatives as candidates to replace the reactive ingredients (eggs, sugar and wheat flour proteins). A multi-scale study allowed to better understand the impact of the main properties brought by the cellulose derivatives (viscosity at cold temperature, interface stabilization, gelation at high temperature) on the structure of the product. Finally, the model product was validated as a non-reactive media regarding the Maillard reaction and the caramelization.

In a second step, reactive compounds (glucose and leucine) were placed in the model product and a kinetic monitoring on reaction markers was set up in the vapors and in the matrix during the baking. Thus, the addition of glucose and leucine in the model allowed to follow the formation of typical compounds coming from the Maillard reaction (Strecker's aldehyde and pyrazines). These compounds did not developed when the model product was only enriched in glucose, whereas compounds generated by the caramelization reaction were identified. Moreover, changes in baking conditions (temperature, convection) allowed to emphasize the impact of heat transfer and drying on reaction pathways. These results pave the way of future kinetic studies, coupling systemic experiment and reaction modelling.