

**UNIVERSITE BLIDA 1**

**Faculté des Sciences de la nature et de la vie**

Département d'Agroalimentaire

**MEMOIRE DE MAGISTER**

en Sciences Agronomiques

Spécialité : Nutrition et transformation des aliments

CONTRIBUTION A LA FORMULATION D'UN CHOCOLAT NOIR A BASE DE

LECITHINE, MASSE ET BEURRE DE CACAO

Par

**Imad KECHACHA**

Devant le jury composé de :

L. BEN HADJA	Professeur U. S.D.B.	Présidente
A. DOUMANDJI	Maitre Conférence A, U. S.D.B.	Examinatrice
E. NOURI	Professeur U.M.B.B.	Examineur
M. ABOUDAOU	Maitre-assistant A, E.N.A.S.A.	Invité
D. EL HADI	Maitre Conférence A, U. S.D.B.	Promoteur

Blida, Octobre 2014

## RESUME

Dans l'industrie alimentaire, les procédés de production sont souvent mis au point de manière empirique, selon des règles de bonnes pratiques. Ces méthodes présentent des lacunes, notamment au niveau de régularité de la qualité de produit surtout dans le domaine de chocolaterie où la variation des pourcentages des ingrédients utilisés provoquent un grand changement des caractéristiques de cet aliment. Ainsi la modélisation et l'optimisation de ces procédés, nécessite une détermination des propriétés physico-chimiques du produit. Nous cherchons en premier lieu à modéliser et à optimiser une formule de chocolat noir à base de masse, beurre de cacao et de lécithine. À cette fin nous étudions la rhéologie, la texture, et la couleur et ce pour une meilleure maîtrise de la formule et pour trouver une solution au problème relative à la formulation. La stratégie expérimentale adoptée dans ce sens a été celle des plans d'expériences permettant ainsi d'économiser les matières premières et le temps en réalisant un minimum d'essais avec un maximum de crédibilité.

En deuxième lieu nous allons optimiser une autre formule de chocolat noir plus économique tout en intégrant un nouvel ingrédient qui est la farine d'orge torréfié et qui ressemble à la poudre de cacao. En ce cas les paramètres étudiés se sont la rhéologie, la couleur et un test de dégustation. La réalisation de cette optimisation nécessite un deuxième plan d'expérience.

Pour approfondir la compréhension et dans le cadre d'applications industrielles nous allons réaliser le premier plan d'expérience à l'échelle industrielle. Le deuxième plan d'expérience a été réalisé à l'échelle de laboratoire, dans ce cadre Une formule optimale a pu être obtenue, possédant de bonnes propriétés rhéologiques et gustatives. Elle est réalisée avec un taux d'addition en farine d'orge torréfié de 4,77% ce qui diminue le coût de revient du chocolat noir.

Mot clés : chocolat, orge, rhéologie, texture, modélisation.

## SUMMARY

In food industry, the processes of production are often developed empirical of manner, according to rules of good practices. These methods present gaps, in particular on the level of regularity of the quality of product especially in the field of chocolate factory or the variation of the percentages of the ingredients used causes a great change of the characteristics of this food. Thus the modeling and the optimization of these processes, require a determination of the physicochemical properties of the product. We initially seek to model and optimize a black chocolate formula containing mass, cocoa butter and lecithin. For this purpose we study rheology, texture, and the color and this for the best control formula and to find a solution with the problem relating to the formulation. The experimental strategy adopted in this direction was that of the experimental designs thus making it possible to save the raw materials and time by carrying out a minimum of tests with a maximum of credibility.

In second place we will optimize another more economic black chocolate formula while integrating a new ingredient which is the barley flour terrified and which resembles the cocoa powder. In this case the studied parameters are rheology, the color and a test of tasting. The realization of this optimization requires second experimental designs.

To look further into comprehension and within the framework of industrial applications we will carry out the first experimental design on an industrial scale. The second experimental design was carried out on a laboratory scale, within this framework an optimal formula could be obtained, having good rheological and gustatory properties. It is carried out with a rate of addition in flour of barley terrified of 4,77% what decreases the cost price of the black chocolate.

Key word: chocolate, barley, rheology, texture, modeling.

## ملخص

في صناعة المواد الغذائية، كثيرا ما وضعت عمليات الإنتاج تجريبيا، وفقا لقواعد الممارسة الجيدة. هذه الطرق لها أوجه القصور، ولا سيما من حيث استقرار جودة المنتج ، وخاصة في مجال الشوكولاته اين تفاوت نسب المكونات يمكن إحداث تغيير كبير في خصائص هذه المادة. و النمذجة والأمثل لهذه العمليات يتطلب تحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية . نسعى أولا إلى نموذج وتحسين صيغة الشوكولاته السوداء قاعدة جماهيرية ، وزبدة الكاكاو و اللبسيثين . لتحقيق هذه الغاية علينا أن ندرس الريولوجيا ، والملمس ، و لون و ل إتقان أفضل من النموذج وإيجاد حل لل مشكلة المتعلقة بإبداء. كانت الإستراتيجية التجريبية في هذا الاتجاه في تصميم التجارب و توفير المواد الخام والوقت عن طريق إجراء الحد الأدنى من الاختبارات مع أقصى قدر من المصادقية. ثانيا نحن نسعى لصيغة أخرى لشوكولاته السوداء أكثر اقتصادا في حين تتضمن عنصر جديد هو دقيق الشعير المحمص وبشبه مسحوق الكاكاو . في هذه الحالة ، ركزنا على دراسة الريولوجيا واللون و اختبار الطعم. تحقيق هذا التحسين يتطلب التصاميم التجريبية الثانية. لتعميق التفاهم و في التطبيقات الصناعية سنحقق التصاميم التجريبي الاول في نطاق صناعي . تم تنفيذ التصميم التجريبي الثاني بها في نطاق المختبر ، وفي هذا السياق تم الحصول على صيغة مثلى ، مع خصائص الانسيابية الجيدة و الذوق. وقد تم ذلك باضافة نسبة من الشعير قدرت 4.77 ٪ مما يقلل من تكلفة عوائد الشوكولاته الداكنة .

الكلمة : الشوكولاته ، الشعير ، الريولوجيا ، والملمس النمذجة.

## REMERCIEMENT

J'ai eu l'honneur et le privilège dans cette entreprise d'avoir partagé avec El HADI D., maitre conférence à l'université de Blida, bien plus qu'un simple travail, une façon d'avancer dans la vie. Je tiens à lui présenter mes profondes gratitude pour la confiance qu'il a mise en moi.

A madame Boutekrabt L., maitre conférence à l'Université de Blida, qui m'a fait l'honneur de présider la commission du jury, il a tout mon estime et ma profonde considération.

Je tiens à présenter toute ma gratitude envers Madame Doumandji A., Maître de Conférences à l'université de Blida, qui a voulu examiner mon travail, elle a tout mon respect pour cela.

Mes remerciements les plus vifs vont également à Mr. NOURI E., professeur au sein de l'université de Boumerdes, pour son dévouement si sincère afin d'estimer ce travail, elle a tout mon respect pour cela.

Ce travail n'aurait pas pu voir la lumière du jour sans l'aide précieuse des personnes suivantes :

Aboudaou M., maitre-assistant à l'école nationale supérieure d'agronomie.

Mr Hannan, professeur en mathématique à l'université de Blida

Mlle Haderbache L., maitre assistante à l'université de Boumerdes.

L'équipe de CRAPC; Mlle Zoubiri S. et Mr Mourad.

Mr Benna, responsable de laboratoire de Béton de CNERIB, Mr Magramane, le responsable de laboratoire des produits noir de CTTTP.

L'équipe de laboratoire physico-chimique de la société des peintures ENAP.

L'équipe des laboratoires de l'ITELV et de l'ITAF

L'équipe de laboratoire physico-chimique et l'équipe de maintenance de la société Bimo.

## **DEDICACES**

Chaleureusement je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents pour tous les efforts et sacrifices consentis à ma réussite.  
Pour le sens que vous avez donné à ma vie.

Mes chères sœurs : et mes frères.  
Qui pourront toujours compter sur moi.

Mes amis et amies, pour les bons moments passés ensemble et ceux à venir.

Mes enseignants de tout le département d'agronomie.

Et toute la promotion 20011/2013 l'option Nutrition et Transformation des aliments.

## TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	4
DEDICACE	5
TABLE DES MATIERES	6
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	9
INTRODUCTION	19
1. Chapitre 1 : le chocolat	22
1.1 Historique	22
1.2 Définition du chocolat	23
1.3 Composition du chocolat	23
1.3.1 Les macromolécules (le sucre)	24
1.3.2 Les poudres (mini-ingrédients)	24
1.3.3 Les liquides	24
1.4 Différents types des chocolats	25
1.4.1 Chocolat noir	25
1.4.2 Chocolat au lait	25
1.4.3 Chocolat non sucré	25
1.4.4 Chocolat blanc	26
1.4.5 Chocolat de couverture	26
1.5 Processus de fabrication de chocolat	26
1.5.1. Le mélange	26
1.5.2. Le broyage	26
1.5.3. Le conchage	27
1.5.4. Le tempérage	29
1.5.5. Le moulage	30
1.5 Effets diététique du chocolat	31

2. Rhéologique et texture des aliments	33
2.1. Introduction à la rhéologie	33
2.2. Ecoulement des fluides	34
2.2.1. Loi de la viscosité	34
2.2.2. Contrainte tangentielle	34
2.2.3. Gradient de vitesse	34
2.2.4. Courbe d'écoulement et de viscosité	35
2.2.5. Comportement rhéologique des fluides alimentaires	35
2.2.6. Les fluides non newtoniens dépendants du temps	41
2.3. Texture et texturation des produits alimentaire	43
2.3.1. Définition	43
2.3.2. Tests permettant la détermination de la texture	45
2.3.3. Facteurs influençant la texture des aliments	47
2.3.4. Place de la texture parmi les facteurs de qualité des aliments	49
2.3.5. Perception de la texture au niveau physiologique	50
3. Matériels et méthodes	51
3.1. Contexte de l'étude	51
3.2. Définition des réponses	52
3.3. Choix de la stratégie expérimentale	52
3.4. Recensement des facteurs	52
3.5. Niveaux des facteurs (contraintes de modélisation)	54
3.6. Modèles et plans adoptés	55
3.7. Construction du plan d'expériences	56
3.8. Fabrication du produit	58
3.9. Caractérisation technique du matériel utilisé dans la préparation des échantillons	61
3.10. Méthode d'analyse pour la caractérisation de la matière première et des essais	63
3.10.1 Méthodes d'analyse pour la caractérisation de la matière première (les facteurs)	63
3.10.2 Méthodes d'analyse pour la caractérisation des essais	66
4. Résultats et discussion	71
4.1. Résultats des analyses physico-chimiques de la matière première	71
4.2. Plan d'expérience n°1	77

4.2.1. Étude rhéologique	77
4.2.1.1. Modélisations des paramètres rhéologiques	84
4.2.2. Tests de pénétrabilité, flexion et compression	93
4.2.2.1. Modélisations de la pénétrabilité, flexion et compression	94
4.2.3. La couleur et l'apparence	102
4.2.3.1. Modélisation des indices de couleur	103
4.2.4. Optimisation	113
4.3. Plan d'expérience n°2	116
4.3.1. Etude rhéologique	116
4.3.1.1. Modélisations des paramètres rhéologiques	121
4.3.2. La couleur	128
4.3.2.1. Modélisation des indices de couleur	129
4.3.3. Test de dégustation	137
4.3.3.1. Modélisation des paramètres de test de dégustation	137
4.3.4. Optimisation	144
4.3.5. Evaluation économique	146
CONCLUSION	147
APPENDICES	149
LISTE DES SYMBOLES ET D'ABREVIATIONS	155
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	157

## **LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX**

Figure 1.1	Préboilage et broyage de la pâte du chocolat	27
Figure 1.2	Représentation graphique montrant le changement de l'humidité et l'acidité pendant un cycle de conchage	29
Figure 1.3	Exemple du tempérage d'un chocolat au lait	30
Figure 2.1	Classification de la rhéologie	33
Figure 2.2	Ecoulement entre deux plans parallèles	35
Figure 2.3	Profil de vitesse dans le flux stationnaire pour un fluide newtonien entre deux plans parallèles	36
Figure 2.4	(a) Rhéogramme pour un fluide newtonien, un fluide Rhéofluidifiant, un fluide rhéoépaississant et un fluide de Bingham et (b) courbe de viscosité pour un fluide newtonien et un fluide rhéofluidifiant, un fluide rhéoépaississant et un fluide de Bingham	37
Figure 2.5	Comportement rhéologique des fluides dépendant du temps	42
Figure 2.6	Rhéologie d'un fluide thixotrope	42
Figure 2.7	Illustration de test de flexion à trois points	46
Figure 2.8	Diagramme des facteurs pouvant influencer la texture des aliments	48
Figure 2.9	Place et importance de la texture dans les aliments	49
Figure 2.10	Etapes physiologiques de la perception	50
Figure 3.1	Diagramme de fabrication des essais de premier plan d'expérience établi à l'échelle industrielle.	60
Figure 3.2	Broyeuse Carle & Montanari HFI/518	62
Figure 3.3	Conche type Carle & Montanari Clover 30.	62

Figure 4.1	courbes de viscosité de l'ensemble des essais	78
Figure 4.2	courbe d'écoulement de l'essai E1 ajustée selon le modèle de Casson	78
Figure 4.3	courbe d'écoulement de l'essai E2 ajustée selon le modèle de Casson	78
Figure 4.4	courbe d'écoulement de l'essai E 3 ajustée selon le modèle de Casson	79
Figure 4.5	courbe d'écoulement de l'essai E4 ajustée selon le modèle de Casson	79
Figure 4.6	courbe d'écoulement de l'essai E5 ajustée selon le modèle de Casson	79
Figure 4.7	courbe d'écoulement de l'essai E6 ajustée selon le modèle de Casson.	79
Figure 4.8	courbe d'écoulement de l'essai E7 ajustée selon le modèle de Casson.	80
Figure 4.9	courbe d'écoulement de l'essai E8 ajustée selon le modèle de Casson.	80
Figure 4.10	courbe d'écoulement de l'essai E9 ajustée selon le modèle de Casson.	80
Figure 4.11	courbe d'écoulement de l'essai E10 ajustée selon le modèle de Casson.	80
Figure 4.12	courbe d'écoulement de l'essai E11 ajustée selon le modèle de Casson.	81
Figure 4.13	courbe d'écoulement de l'essai E12 ajustée selon le modèle de Casson.	81
Figure 4.14	courbe d'écoulement de l'essai E13 ajustée selon le modèle de	81

Casson.

Figure 4.15	courbe d'écoulement de l'essai E14 ajustée selon le modèle de Casson.	81
Figure 4.16	courbe d'écoulement de l'essai E15 ajustée selon le modèle de Casson.	82
Figure 4.17	courbe d'écoulement de l'essai E16 ajustée selon le modèle de Casson.	82
Figure 4.18	variation des valeurs de la contrainte seuil prédites en fonction de ces valeurs observées.	86
Figure 4.19	variation des valeurs de la viscosité de Casson prédites en fonction de ces valeurs observées	86
Figure 4.20	variation de la contrainte seuil en fonction du pourcentage de la masse de cacao dans un chocolat noir.	87
Figure 4.21	variation de la contrainte seuil en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.	87
Figure 4.22	variation de la contrainte seuil en fonction du pourcentage de la lécithine dans un chocolat noir.	88
Figure 4.23	variation de la viscosité de Casson en fonction du pourcentage de la masse de cacao dans un chocolat noir.	88
Figure 4.24	variation de la viscosité de Casson en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.	89
Figure 4.25	variation de la viscosité de Casson en fonction du pourcentage de la lécithine dans un chocolat noir.	89
Figure 4.26	surface de réponse tracé à partir de l'équation de modélisation de la contrainte seuil a un taux de lécithine fixé à 0,5%.	92
Figure 4.27	surface de réponse tracé à partir de l'équation de modélisation de la viscosité de Casson a un taux de lécithine fixé à 0,5%.	92

Figure 4.28	surface de réponse tracée à partir de l'équation de modélisation de la contrainte seuil a un taux de beurre de cacao fixé à 10%.	92
Figure 4.29	surface de réponse tracée à partir de l'équation de modélisation de la viscosité de Casson à un taux de beurre de cacao fixé à 10%.	93
Figure 4.30	variation des valeurs prédites de la pénétrabilité en fonction de ces valeurs observées	95
Figure 4.31	variation des valeurs prédites de la force de flexion en fonction de ces valeurs observées.	95
Figure 4.32	variation des valeurs prédites de la force de compression en fonction de ces valeurs observées.	96
Figure 4.33	variation de la pénétrabilité en fonction du pourcentage de la masse de cacao dans un chocolat noir.	96
Figure 4.34	variation de la pénétrabilité en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.	97
Figure 4.35	variation de la pénétrabilité en fonction du pourcentage de la lécithine dans un chocolat noir.	97
Figure 4.36	variation de la force de flexion en fonction du pourcentage de la masse de cacao dans un chocolat noir.	98
Figure 4.37	variation de la force de flexion en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.	98
Figure 4.38	variation de la force de flexion en fonction du pourcentage de la lécithine dans un chocolat noir.	99
Figure 4.39	variation de la force de compression en fonction du pourcentage de la masse de cacao dans un chocolat noir.	99
Figure 4.40	variation de la force de compression en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.	100
Figure 4.41	variation de la force de compression en fonction du pourcentage de la lécithine dans un chocolat noir.	100

Figure 4.42	Variation des valeurs prédites de $L^*$ en fonction de ces valeurs observées.	105
Figure 4.43	Variation des valeurs prédites de $C^*$ en fonction de ces valeurs observées	105
Figure 4.44	Variation des valeurs prédites de $h^\circ$ en fonction de ces valeurs observées	106
Figure 4.45	variation de $L^*$ en fonction du pourcentage de la masse de cacao dans un chocolat noir.	106
Figure 4.46	variation de $L^*$ en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.	107
Figure 4.47	variation de $L^*$ en fonction du pourcentage de la lécithine dans un chocolat noir.	107
Figure 4.48	variation de $C^*$ en fonction du pourcentage de masse de cacao dans un chocolat noir.	108
Figure 4.49	variation de $C^*$ en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.	108
Figure 4.50	variation de $C^*$ en fonction du pourcentage de la lécithine dans un chocolat noir.	109
Figure 4.51	variation de $h^\circ$ en fonction du pourcentage de masse de cacao dans un chocolat noir.	109
Figure 4.52	variation de $h^\circ$ en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.	110
Figure 4.53	variation de $h^\circ$ en fonction du pourcentage de la lécithine dans un chocolat noir.	110
Figure 4.54	domaine expérimental ainsi que la position des points de mélanges	113

Figure 4.55	la zone souhaitable pour les intervalles de viscosité de Casson et de contrainte seuil choisis.	114
Figure 4.56	la formule sélectionnée et leurs critères.	115
Figure 4.57	courbes de viscosité de l'ensemble des essais	116
Figure 4.58	courbe d'écoulement du témoin ajustée selon le modèle de Casson.	116
Figure 4.59	courbe d'écoulement de l'essai E1 ajustée selon le modèle de Casson.	117
Figure 4.60	courbe d'écoulement de l'essai E2 ajustée selon le modèle de Casson.	117
Figure 4.61	courbe d'écoulement de l'essai E3 ajustée selon le modèle de Casson.	117
Figure 4.62	courbe d'écoulement de l'essai E4 ajustée selon le modèle de Casson.	117
Figure 4.63	courbe d'écoulement de l'essai E5 ajustée selon le modèle de Casson.	118
Figure 4.64	courbe d'écoulement de l'essai E6 ajustée selon le modèle de Casson.	118
Figure 4.65	courbe d'écoulement de l'essai E7 ajustée selon le modèle de Casson.	118
Figure 4.66	courbe d'écoulement de l'essai E8 ajustée selon le modèle de Casson.	118
Figure 4.67	courbe d'écoulement de l'essai E9 ajustée selon le modèle de Casson.	119
Figure 4.68	courbe d'écoulement de l'essai E10 ajustée selon le modèle de Casson.	119

Figure 4.69	courbe d'écoulement de l'essai E11 ajustée selon le modèle de Casson.	119
Figure 4.70	courbe d'écoulement de l'essai E12 ajustée selon le modèle de Casson.	119
Figure 4.71	courbe d'écoulement de l'essai E13 ajustée selon le modèle de Casson.	120
Figure 4.72	courbe d'écoulement de l'essai E14 ajustée selon le modèle de Casson.	120
Figure 4.73	Variation des valeurs prédites de la contrainte seuil en fonction de ces valeurs observées	123
Figure 4.74	Variation des valeurs prédites de la viscosité de Casson en fonction de ces valeurs observées.	123
Figure 4.75	variation de la contrainte seuil en fonction du pourcentage de la masse de cacao dans un chocolat noir.	124
Figure 4.76	variation de la contrainte seuil en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.	124
Figure 4.77	variation de la contrainte seuil en fonction du pourcentage de la farine d'orge dans un chocolat noir.	125
Figure 4.78	variation de la viscosité de Casson en fonction du pourcentage de la masse de cacao dans un chocolat noir.	125
Figure 4.79	variation de la viscosité de Casson en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.	126
Figure 4.80	variation de la viscosité de Casson en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.	126
Figure 4.81	Courbes d'isoréponses de la contrainte seuil vue en 3D. observées.	127
Figure 4.82	Courbes d'isoréponses de la viscosité de Casson vue en 2D.	127

Figure 4.83	Variation des valeurs prédites de $L^*$ en fonction de ces valeurs	130
Figure 4.84	Variation des valeurs prédites de $C^*$ en fonction de ces valeurs observées.	130
Figure 4.85	Variation des valeurs prédites de $h^*$ en fonction de ces valeurs observées.	131
Figure 4.86	variation de $L^*$ en fonction du pourcentage massique de la masse de cacao.	131
Figure 4.87	variation de $L^*$ en fonction du pourcentage massique du beurre de cacao.	132
Figure 4.88	variation de $L^*$ en fonction du pourcentage massique de la farine d'orge.	132
Figure 4.89	variation de $C^*$ en fonction du pourcentage massique de la masse de cacao.	133
Figure 4.90	variation de $C^*$ en fonction du pourcentage massique du beurre de cacao.	133
Figure 4.91	variation de $C^*$ en fonction du pourcentage massique de la farine d'orge	134
Figure 4.92	variation de $h^\circ$ en fonction du pourcentage massique de la masse de cacao.	134
Figure 4.93	variation de $h^\circ$ en fonction du pourcentage massique du beurre de cacao.	135
Figure 4.94	variation de $h^\circ$ en fonction du pourcentage massique de la farine d'orge.	135
Figure 4.95	Courbes d'isoréponses de $L^*$ vue en 3D	136
Figure 4.96	Courbes d'isoréponses de $C^*$ vue en 3D.	136
Figure 4.97	Courbes d'isoréponses de $h^\circ$ vue en 2D.	137
Figure 4.98	Variation des valeurs prédites de gout sucré en fonction de ces valeurs observées.	139

Figure 4.99	Variation des valeurs prédites de gout sucré en fonction de ces valeurs observées.	139
Figure 4.100	Variation de gout sucré en fonction du pourcentage massique de la masse de cacao.	140
Figure 4.101	Variation de gout sucré en fonction du pourcentage massique du beurre de cacao.	140
Figure 4.102	Variation de gout sucré en fonction du pourcentage massique de la farine d'orge torréfié.	141
Figure 4.103	Variation de gout cacaoté en fonction du pourcentage massique de la masse de cacao.	141
Figure 4.104	Variation de gout cacaoté en fonction du pourcentage massique du beurre de cacao.	142
Figure 4.105	Variation de gout cacaoté en fonction du pourcentage massique du beurre de cacao.	142
Figure 4.106	Courbes d'isoréponses du gout sucré vue en 3D.	143
Figure 4.107	Courbes d'isoréponses du gout cacaoté vue en 3D.	143
Figure 4.108	situation de la formule optimisée dans l'intervalles des facteurs et des réponses retenues.	145
Figure 4.109	situation de la formule optimisée dans le domaine expérimentale et leurs caractéristiques.	146

Tableau 3.1	contraintes de modélisation de 1 <sup>er</sup> plan d'expériences.	54
Tableau 3.2	contrainte de modélisation de 2 <sup>ième</sup> plan d'expérience.	55
Tableau 3.3	la matrices d'expérience du plan D-optimal pour les mélanges beurre de cacao – masse de cacao – sucre – lécithine.	56
Tableau 3.4	matrices d'expérience pour le mélange du plan D-optimal pour le mélange masse de cacao - beurre de cacao - farine d'orge torréfiée - sucre – lecithine.	57
Tableau 3.5	Les caractéristiques techniques du principal matériel utilisé dans la préparation des échantillons.	61
Tableau 4.1	caractérisation physico-chimique de la masse de cacao.	71
Tableau 4.2	Résultats des analyses physico-chimiques de beurre de cacao.	73
Tableau 4.3	caractérisation physico-chimique de la farine d'orge torréfiée	76
Tableau 4.4	Paramètres rhéologiques pour chaque essai formulé.	83
Tableau 4.5	Les valeurs de $R^2$ et $R^2$ ajusté.	85
Tableau 4.6	résultats de pénétrabilité, flexion et compression pour chaque essai.	93
Tableau 4.7	modélisation de la pénétrabilité, flexion et compression.	94
Tableau 4.8	les indices de couleur ( $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ , $C^*$ et $h^\circ$ ) des formules préparées.	103
Tableau 4.9	modélisation des indices de couleur.	104
Tableau 4.10	Paramètres rhéologiques pour chaque essai formulé.	120
Tableau 4.11	modélisation des paramètres rhéologiques.	122
Tableau 4.12	les indices de couleur des formules préparées ainsi que de témoin.	128
Tableau 4.13	modélisation des indices de couleur.	129
Tableau 4.14	les paramètres du test de dégustation.	138
Tableau 4.15	modélisation des paramètres du test de dégustation.	138
Tableau 4.16	critères apportés pour les facteurs et les réponses retenus.	144
Tableau 4.17	représentation de la formule optimale.	145
Tableau 4.18	La différence entre la formule standard obtenue lors du premier plan d'expérience et le formule économique obtenue dans le deuxième plan d'expérience.	147
Tableau 4.19	le plus à gagner dans une préparation de 100 Kg d'une formule économique.	147

## INTRODUCTION

Le chocolat est produit et consommé depuis plus d'un siècle. Les méthodes de préparation ont évolué avec le temps, notamment avec le développement de l'industrialisation. Dans la plupart des cas, les recettes ont été adaptées au procédé de production de manière empirique, selon des règles de bonnes pratiques. Les résultats sont généralement satisfaisants pour une petite production et une distribution locale du produit. Mais l'optimisation empirique d'un procédé est fastidieuse et limitée. Le rendement d'un procédé mis au point de manière empirique n'est probablement pas optimal. Une approche rationnelle, basée sur l'expression des phénomènes physiques, permet d'adapter au mieux la recette tout en garantissant l'obtention d'un produit de bonne qualité.

Actuellement un grand nombre d'entreprises exportent ses produits partout dans le monde et les productions annuelles ne cessent de croître. Une large distribution des produits requiert une bonne régularité de production afin que chaque consommateur ait accès au même produit. Les normes alimentaires étant de plus en plus strictes, il est crucial de maîtriser la composition du produit fini. Des irrégularités dans la qualité du produit fini peuvent mener à des pertes conséquentes pour l'entreprise.

Le chocolat est un produit complexe. En effet, au début du 19<sup>ième</sup> siècle, dans son ouvrage *Physiologie du goût, ou méditations de gastronomie transcendante*, Jean Anthelme Brillat-Savarin évoquait déjà les difficultés pour faire du bon chocolat : *"D'autres considérations doivent présider au choix et à la dose des aromates, qui ne doit pas être la même pour les chocolats destinés à être pris comme aliments, et pour ceux qui sont destinés à être mangés comme friandise. Elle doit varier aussi, suivant que la masse doit ou ne doit pas recevoir de la vanille, de sorte que, pour faire du chocolat exquis, il faut résoudre une quantité d'équations très subtiles, dont nous profitons sans nous douter qu'elles ont lieu."* [1]. De nos jours, les choses ont évolué, les techniques de production se sont diversifiées, néanmoins l'ensemble des phénomènes physico-chimiques prenant place au cours de la production du chocolat ne sont pas tous maîtrisés.

Parallèlement aux paramètres de procès, la composition de chocolat a toujours joué un rôle très important dans la détermination de la qualité rhéologique, texturale et l'apparence du chocolat pour ce, l'optimisation de ces paramètres nécessite une optimisation de la formulation.

Cependant, la cherté des ingrédients utilisés dans la formule du chocolat a toujours pousser l'industriel à chercher des ingrédients moins chères pour substituer les ingrédients de base comme la graisse végétale qui substitue le beurre de cacao tout en respectant la veille réglementaire. Ainsi plusieurs ingrédients de substitution ont été proposés dernièrement citant l'exemple de la farine d'orge torréfié qui a l'aptitude de remplacer une partie de la poudre de cacao naturelle et qui possède presque les mêmes caractéristiques que cette dernière.

L'objectif de notre étude consiste en premier lieu au développement des modèles décrivant les paramètres rhéologiques, texturaux et de couleur afin de maîtriser la régularité de la production de chocolat et de prévoir le comportement de chocolat a n'importe qu'elle formule ainsi pour optimiser cette formule. Une deuxième étude se comporte sur l'effet d'addition de la farine d'orge torréfié sur la rhéologie, la texture et le gout du chocolat noir a pour objectif, l'optimisation d'une formule plus économique.

Pour ce faire, la stratégie adoptée consiste, à planifier les essais de formulation par la méthodologie des plans d'expériences. Là où les formules optimale(s) seront obtenues par modélisation et simulation en surface de réponses. La qualité statistique de cette démarche sera analysée et appréciée par des méthodes d'analyse appropriées.

Le travail présenté dans ce mémoire a été structuré comme suit :

- Une synthèse bibliographique dans laquelle nous avons parlé de chocolat et des caractères texturaux des aliments ;
- Une partie expérimentale consacrée à l'étape de matériel et méthode dans laquelle nous avons présenté le contexte de notre étude et les différentes méthodes d'analyses, puis nous avons entamé les deux plans d'expériences. La rhéologie, la pénétrabilité, la compression, la flexion et la couleur ont été les paramètres étudiés dans le premier plan d'expérience. Les paramètres étudiés dans le deuxième plan d'expérience ont été ; la rhéologie, la couleur, et le gout. Une caractérisation de la matière première

a été réalisée dans laquelle nous avons pris que les paramètres pouvant influencer les réponses étudiés ;

- Une conclusion générale clôture cette étude, elle exposera les différents résultats qui se sont dégagés ainsi que des perspectives pour mettre en avant les points qui méritent d'être approfondies.

## CHAPITRE 1

### LE CHOCOLAT

#### 1.1. Historique

Il semble que l'Homme ait su tirer profit il y a bien longtemps des vertus du cacao. En effet, on a retrouvé des traces de boissons à base de cacao sur des poteries datant de 1000 ans avant JC, en Honduras [2].

Selon Molas (2009), le « xocoatl » est l'ancêtre du chocolat. Les Mayas, puis les Aztèques, furent les premiers à cultiver le cacaoyer qui avait de multiples usages. Ils fabriquaient notamment une boisson reconstituante, fortifiante et prétendue aphrodisiaque à partir des fèves qu'ils faisaient griller puis concassaient sur des pierres plates. Ils obtenaient ainsi une pâte à laquelle ils rajoutaient de l'eau et, selon leur richesse, de la vanille, du poivre, du piment, de la cannelle, du musc, de la farine de maïs. La pâte était chauffée, le beurre de cacao remontait à la surface. Le liquide était ensuite battu avec une branche pour obtenir une mousse durable.

En 1519, les Conquistadores débarquent sur la cote du Tabasco, au Mexique. Cortez commence la conquête du pays : il rencontre l'empereur aztèque Moctezuma qui le reçoit et lui offre une immense coupe d'or remplie de « xocoatl ». Du sucre de Canne et un peu de vanille lui sont par la suite associés: le chocolat est inventé.

En 1524, Cortez expédie la première cargaison de cacao à Charles Quint qui apprécie cette nouvelle boisson et accorde aux Espagnols le monopole du commerce du cacao [4]. Pendant un siècle, ils garderont jalousement la recette du chocolat. Mais en 1615, la fille du roi d'Espagne, Anne d'Autriche, épouse Louis XIII ; elle fait rapidement partager à la cour sa passion pour le chocolat.

Au fur et à mesure que se développe l'engouement pour le cacao, les Espagnols encouragent sa culture dans les Caraïbes et en Amérique latine. Les Anglais, les Français, les Hollandais et les Portugais l'implantent également dans leurs colonies respectives. De nouvelles plantations naissent au XVIIe et au XVIIIe

siècle au Brésil, dans le Sud-est asiatique et en Afrique. Jusqu'au XVIIe siècle, le chocolat n'est consommé que sous forme de boisson. C'est en 1674 que le premier chocolat à croquer est fabriqué à Londres sous le nom de « chocolat en boudins à l'espagnole ».

Au XXe siècle, la production de cacao a augmenté de façon vertigineuse : en 1900, 115 000 tonnes étaient produites contre plus de 2 600 000 aujourd'hui. La production africaine de cacao est devenue supérieure à la production sud-américaine. Plus de 80% de la production mondiale provient de petites exploitations familiales de moins de cinq hectares.

## 1.2. Définition du chocolat

Le chocolat (du nahuatl *xocoatl*, boisson de cacao) est un aliment issu de la fève de cacao [5]. Le chocolat est obtenu par un procédé approprié de fabrication à partir de matières provenant du cacao et pouvant être combinées avec des produits laitiers, des sucres et/ou des édulcorants, et autres additifs, ainsi on peut incorporer une graisse végétale autre que le beurre de cacao sans dépasser le taux de 5% dans le produit fini [6].

Selon Afoakwa et *al.*, (2008) Le chocolat est une suspension semi-solide des particules solides fines du sucre et du cacao et du lait (total environ de 70%), dans une phase continue de la matière grasse, c'est un système multiphasique complexe.

En température ambiante (20-25°C) le chocolat est considéré comme un solide, il sera fondu à la température orale (37°C) pendant la consommation pour donner une suspension douce des particules solides dans le beurre de cacao et la matière grasse du lait [8].

## 1. 3. Composition du chocolat

Selon DE GINESTEL (1998) le chocolat est composé de ;

### 1.3.1. Les macromolécules (le sucre)

Le sucre utilisé est un sucre standard cristallisé. Dans les procédés à pré-broyage, le sucre est préalablement broyé avec un broyeur à marteaux et c'est le sucre glace qui est introduit dans le pétrin.

### 1.3.2. Les poudres (mini-ingrédients)

#### a) La poudre de lait

Le lait est le produit hautement nutritif par sa richesse en protéines (caséine), en matière grasse et en substances sucrées (lactose) ainsi qu'en minéraux.

#### b) La poudre de cacao

Elle est définie comme étant, le tourteau de la fève de cacao, obtenu par pression hydraulique de la masse de cacao, transformé en poudre par un procédé mécanique.

#### c) Autre micro-ingrédients

Il s'agit des arômes, utilisés en très faible quantité dont la mise en œuvre se fait en fin de conchage pour éviter leur volatilisation. Leur présence doit être réglementée.

### 1.3.3. Les liquides

#### a) La masse de cacao

La masse de cacao est obtenue par broyage des fèves de cacao nettoyées, torréfiées et concassées. Cette masse entre dans la composition du chocolat. Quand elle est soumise à la pression, elle fournit, d'une part, le beurre de cacao et d'autre part, les tourteaux servant à la fabrication de la poudre de cacao.

b) Le beurre de cacao

C'est la matière grasse obtenue après le pressage de la masse de cacao. Une partie de beurre de cacao est ajoutée au niveau de pétrin alors que l'autre partie est ajoutée à la fin de conchage.

c) La lécithine

Les agents émulsifiants sont des composés amphiphiles. Ceci leur permet, en se plaçant à l'interface huile/eau, de stabiliser les émulsions thermodynamiquement instables.

1.4. Différents types de chocolats

Selon la composition et le pourcentage de la phase solide et continue on peut distinguer ;

1.4.1. Chocolat noir

Le chocolat noir, aussi appelé chocolat fondant ou chocolat amer, est le chocolat proprement dit. C'est le mélange de cacao et de sucre. Pour pouvoir être appelé « Chocolat », il doit contenir au minimum 34 % de cacao. Le besoin en sucre dépend de l'amertume de la variété de cacao utilisée. Il connaît un renouveau de consommation depuis le début des années 90 même s'il reste moins consommé que le chocolat au lait [10].

1.4.2. Chocolat au lait

Le chocolat au lait doit contenir, sur la matière sèche, au moins 25% de composants secs de cacao (dont un minimum de 2,5% de composants secs dégraissés de cacao) et un minimum spécifié d'extraits secs laitiers se situant dans une fourchette de 12% à 14% (dont un minimum de 2,5% à 3,5% de matière grasse laitière). Les teneurs minimales en extraits secs laitiers et en matière grasse laitière doivent être appliquées par l'autorité compétente conformément à la législation en vigueur. Les « extraits secs laitiers » correspondent à l'adjonction d'ingrédients du lait dans leurs proportions naturelles, excepté que la matière grasse laitière peut être ajoutée ou retirée [6].

#### 1.4.3. Chocolat non sucré

Le chocolat non sucré est de la pâte de cacao pure sans addition de sucre [10].

#### 1.4.4. Chocolat blanc

Le chocolat blanc est une préparation à base de beurre de cacao, additionné de sucre, de lait et d'arôme, sans aucune composante solide de cacao. Il est surtout utilisé en confiserie pour jouer sur le contraste des couleurs [10].

#### 1.4.5. Chocolat de couverture

Le chocolat de couverture doit contenir, sur la matière sèche, au moins 35% de composants secs de cacao, dont au moins 31% de beurre de cacao et au moins 2,5% de composants secs dégraissés de cacao [6].

### 1.5. Processus de fabrication de chocolat

#### 1.5.1. Le mélange

Selon le type de chocolat à préparer, les différents ingrédients solides ou liquides sont déversés au niveau de pétrin afin de subir un pétrissage et d'obtenir une pâte homogène. Les pétrins les plus courants sont des cuves à axes horizontal alimentés en partie haut et à déchargement par le fond, équipés d'une double enveloppe et d'organe de pesée. Le rôle du pétrissage est d'homogénéiser le mélange et de l'amener à la consistance voulue pour le prébroyage ou le broyage.

#### 1.5.2. Le broyage

Le broyage s'effectue en deux étapes :

- Le pré-broyage a pour but de réduire la taille des plus gros cristaux en faisant passer le mélange dans un broyeur à deux cylindres (figure 1.1). La finesse recherchée ou bien la taille des macro-ingrédients à la sortie du cylindre est d'environ 200  $\mu\text{m}$  ;
- Le raffinage ou broyage de la pâte est réalisé dans des broyeuses.

Ce sont des puissants laminoirs composés de cylindre rotatifs (figure 1.1). Le mélange est engagé successivement entre les cylindres toujours plus resserrés et qui tournent de plus en plus rapide. Par ce traitement, les particules s'amenuisent progressivement à une dimension en dessous de la limite de perception des particules dans la bouche qui est généralement entre 20 et 30  $\mu\text{m}$  [11-13]. Les particules et les agglomérats sont écrasés entre deux cylindres grâce à la pression et au cisaillement. Toutes les particules sont broyées et déformées jusqu'à une taille constante, indépendamment de leur dimension d'origine et de leur dureté. Cela est une condition importante pour assurer un spectre de finesse étroit, ainsi qu'un bon mouillage et une bonne homogénéisation des particules. Le choix judicieux des vitesses différentielles des cylindres peut assurer la libération optimale du beurre contenu dans les particules de lait ou de cacao.

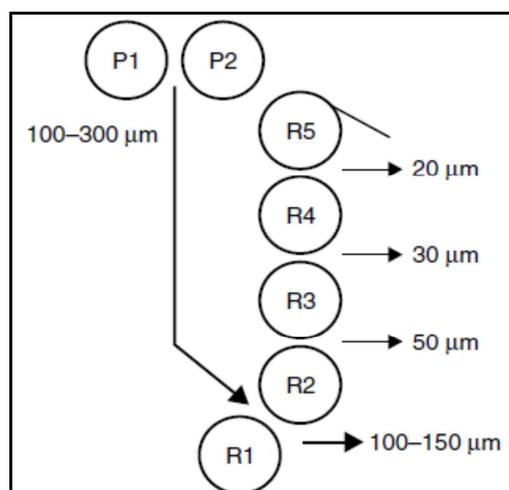


Figure 1.1 : prébroyage et broyage de la pâte du chocolat [14].

### 1.5.3. Le conchage

Le conchage est encore une étape très importante dans la fabrication du chocolat, son but est d'effectuer un certain nombre de modifications dans la masse de chocolat, tant au niveau chimique, qu'au niveau physique [10].

Modification d'ordre chimique ; la température de travail dans les conches se situe entre 60 et 85  $^{\circ}\text{C}$ , à 60  $^{\circ}\text{C}$  pour les chocolats au lait et 80  $^{\circ}\text{C}$  pour les chocolats noirs. Le brassage important effectué dans les conches pendant une durée pouvant atteindre 72 h dans certains cas, permet d'obtenir une diminution de la teneur en eau de la pâte. De 2 % d'humidité avant conchage, le chocolat

peut atteindre en fin d'opération 0,5 à 1 %. Simultanément, cette évaporation entraîne des composés volatils et particulièrement de l'acide acétique (formé lors de fermentation des fèves de cacao) (figure 1.2) et son non – évaporation au conchage donnerait au produit fini une saveur acide assez prononcée [15]. Il faut également noter que la formation de composés résultant de la réaction de Maillard n'est pas à exclure, notamment pour le chocolat au lait [10], ainsi des résultats récents ont prouvé cependant une redistribution des composants de saveur dans le masse de chocolat après le conchage [16], [17]. Les composés fortement volatils et les acides gras à chaîne courte à bas point d'ébullition sont réduits d'environ 30%, permettant à d'autres notes de saveur d'être plus prononcées et fournissent ainsi un chocolat plus mûr après le conchage [18-21].

Modification d'ordre physique ; le malaxage intensif qui s'est effectué dans les conches aura pour effet un lissage des arêtes vives des cristaux de sucre. Ce lissage serait provoqué par le roulement des particules les unes sur les autres. Un changement de couleur apparaît également, il provient de l'émulsification des graisses. La viscosité est également profondément modifiée [22]. En effet, le chocolat qui, en début d'opération possède une consistance pâteuse (viscosité très élevée) se fluidifie progressivement pour atteindre une valeur constante de viscosité indiquant la fin du conchage, d'un point de vue physique. Ainsi en 72 h de conchage la viscosité est pratiquement diminuée de moitié. Pour améliorer les propriétés d'écoulement, sans augmenter la teneur en matière grasse, de la lécithine est ajoutée, sachant toutefois que la dose maximale à utiliser est de 0,5 % de lécithine pure [10].

Parmi les procédés utilisés, il faut noter le procédé à trois étapes [23]. Dans un premier temps, il est effectué par un conchage à sec dans lequel des agitateurs verticaux très puissants produisent un travail mécanique intense qui provoque un échauffement de la masse, aboutissant à un début de liquéfaction (figure 1.2). C'est pendant cette étape qu'ont lieu les principales modifications physiques. Le conchage se poursuit ensuite sous forme semi-liquide, une partie du beurre de cacao est alors ajoutée. Dans la phase finale, le restant du beurre et de la lécithine est ajouté [24]. Le conchage se termine sous forme liquide.

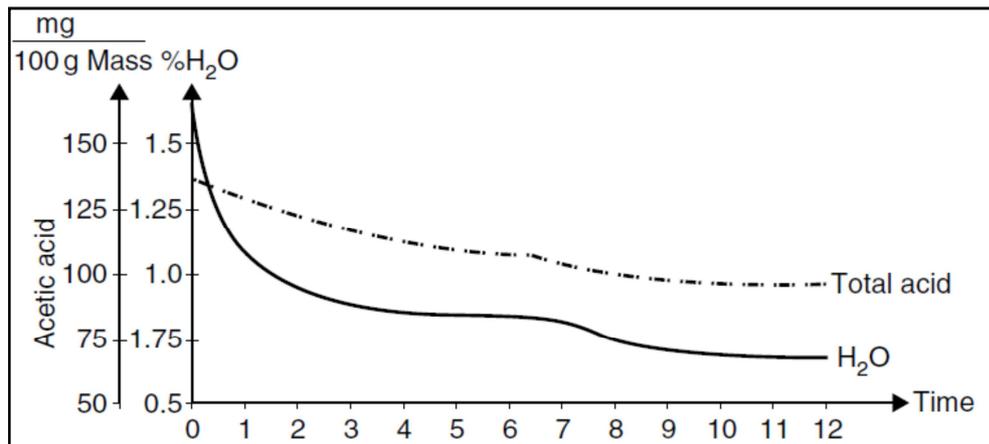


Figure 1.2 : représentation graphique montrant le changement de l'humidité et l'acidité pendant un cycle de conchage [14].

#### 1.5.4. Le tempérage

Avant d'être moulée en tablettes, la pâte doit être tempérée. Le chocolat liquide, maintenu en tank à 30-40°C va passer dans une tempéreuse où il sera amené à une température qui permet au beurre de cacao de se cristalliser en une masse très fine et homogène [25].

Le beurre de cacao se cristallise en différentes formes en fonction des conditions de traitement, du temps et de la température du stockage, comme suit : six formes de polymorphes (I-VI), ont été identifiées, les principaux étant  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\beta'$ . Les formes instables I (température de fusion 16-18°C) et II (22-24°C) transforment lentement en III (24-26°C) et IV (26-28°C), toutes ces polymorphes sont moins stables mais un tempérage optimal place ces cristaux dans un polymorphe plus stable de la forme V (32-34°C) [26-29].

Alors le but de cette opération est d'ensemencer la masse de chocolat en microcristaux stable de forme  $\beta$  (V) [30], [31], pour plusieurs raisons :

- L'évolution de la cristallisation durant la vie de produit amènerait les autres cristaux instables à cette forme  $\beta$  (V), tout en évitant le blanchiment gras.
- Le trajet de fusion de la forme  $\beta$  (V) du beurre de cacao est tout à fait adapté aux exigences de consommation, les autres formes de microcristaux fondent à des températures trop basses;

- L'ensemencement en microcristaux donnera au chocolat une structure fine et résistante, et surtout pas sablonneuse, ainsi on aura une brillance caractéristique, une dureté, et une durée de conservation longue [32-37].

Pour tempéré le chocolat et pour obtenir la forme  $\beta$  (V) des microcristaux du beurre de cacao on fait passer le chocolat sous différent étage de température ; ainsi la figure 1.3 montre un exemple de tempérage d'un chocolat au lait.

#### 1.5.5. Le moulage

Pour obtenir la forme ou le motif désiré, le chocolat est directement versé dans des moules. Il s'agit du moulage du chocolat. Les moules et le chocolat passent dans une machine appelée tapeuse qui répartit le chocolat dans le moule. Enfin, il passe dans un tunnel réfrigéré qui le refroidit instantanément puis subit un démoulage.

La température des moules au cours de moulage est très importante, les moules sont chauffés à une température d'environ 30°C et ce pour ne pas causer un choc thermique au chocolat précédemment tempéré et pour faciliter le démoulage de chocolat [38].

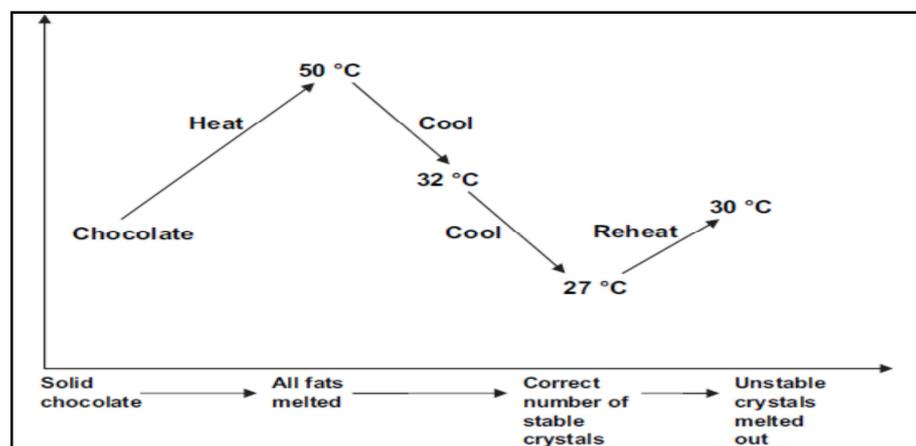


Figure 1.3: exemple du tempérage d'un chocolat au lait [39]

## 1.6. Effets diététique du chocolat

Le chocolat contient près de 25% de lipides, la teneur en protéines du chocolat est d'environ 6% et les teneurs en saccharose varient pour chaque type de chocolat, le sucre contribue pour environ 40% à la valeur calorique du produit.

Selon Dr Dukan (2002), Nous considérerons en premier les tanins, très présents dans les fèves, mais en partie détruits par les différentes phases de préparation du chocolat. Ce sont des polyphénols, et plus spécifiquement des flavonoïdes qui sont composés par les anthocyanes et les catéchines [41], [42]. Une étude a montré une baisse significative dans la tension artérielle après 10 jours tout en consommant consécutivement 100 g de chocolat avec 450 mg de polyphénols [43].

Ils auraient un rôle de protection du système cardiovasculaire et cérébral en faisant baisser le taux de mauvais cholestérol (LDL) et les triglycérides dans le sang, et remonter le taux de bon cholestérol (HDL) [44], [45]. Les propriétés antioxydantes des flavonoïdes peuvent partiellement expliquer l'effet protecteur [46] ; La modification oxydative de LDL joue un rôle important dans la lutte contre la disposition de ce dernier sur les parois des artères [47] [48], et les agents qui peuvent empêcher l'oxydation de LDL dans le mur artériel pourraient retarder le début de l'athérosclérose [46]. Par conséquent ça diminue les risques des hypertensions [49].

Une des catéchines favorise l'apoptose (« suicide » de cellules cancéreuses) [50], [51], cet effet est aussi plus fort que les oignons, le thé et les pomme [52].

D'une façon générale, les tanins condensés que sont les flavonoïdes, combinés à certaines vitamines ou minéraux présents dans la fève de cacao, auraient des actions :

- Antioxydants donc antiviellissement
- Antimicrobiennes
- Anti-diarrhéiques
- Veinotoniques

- Anti-leucotriènes (fluidification du sang)
- Anti-tension artérielle

L'association de flavonoïdes à la vitamine B3 et au zinc, augmente la sensibilité à l'insuline et, de ce fait, aurait une action bénéfique sur le diabète.

Les fibres insolubles, les tanins, les acides gras, améliorent le transit intestinal. Les flavonoïdes et le cuivre ont une action anti-inflammatoire.

Enfin, les substances stimulantes favorisent la libération de dopamine et offrent une meilleure réponse à la réaction de stress [53] :

- La théobromine, alcaloïde du groupe des méthylxantines, aux propriétés médicinales, stimule le système cardio-pulmonaire, les fonctions rénales, dilate les vaisseaux, améliore les performances musculaires, et accélère la transmission de l'influx nerveux, augmente les réflexes, et diminue les effets du stress en bloquant les récepteurs à l'adrénaline
- Le salsonidol, autre alcaloïde, stimulant du cerveau.
- La phénylétylamine « molécule de l'amour » qui stimule l'attention, améliore l'humeur et favorise la libération de la dopamine.
- L'octoplasmine, au rôle non négligeable sur le développement des neurones, la régulation de l'horloge biologique.

Grâce à ses nombreux composants, la fève agit directement sur l'immunité et aide à lutter contre les effets négatifs du stress. Egalement, il semblerait que les fèves de cacao, moins riches en gras que le chocolat, contribueraient au bon fonctionnement du métabolisme des graisses et, participeraient à un meilleur contrôle du poids.

## CHAPITRE 2

### RHEOLOGIE ET TEXTURE DES ALIMENTS

#### 2.1. Introduction à la rhéologie

La rhéologie est la science qui étudie et décrit l'écoulement, la déformation et la rupture de corps sous l'effet d'une contrainte [54]. Dans ce contexte, les corps peuvent être des liquides des solides, ou des matériaux pulvérulents. La mesure des propriétés rhéologiques de produits alimentaires permet de prévoir leur comportement mécanique au cours des différentes étapes de l'élaboration de l'aliment et d'évaluer ainsi la texture du produit [55], [56]. Les modèles rhéologiques obtenus à partir des mesures expérimentales peuvent être utiles dans la conception des processus technologique, énergétique, et même les bilans de matière [57]. La rhéologie peut être classifiée dans différents groupes comme le montre la figure 2.1 ;

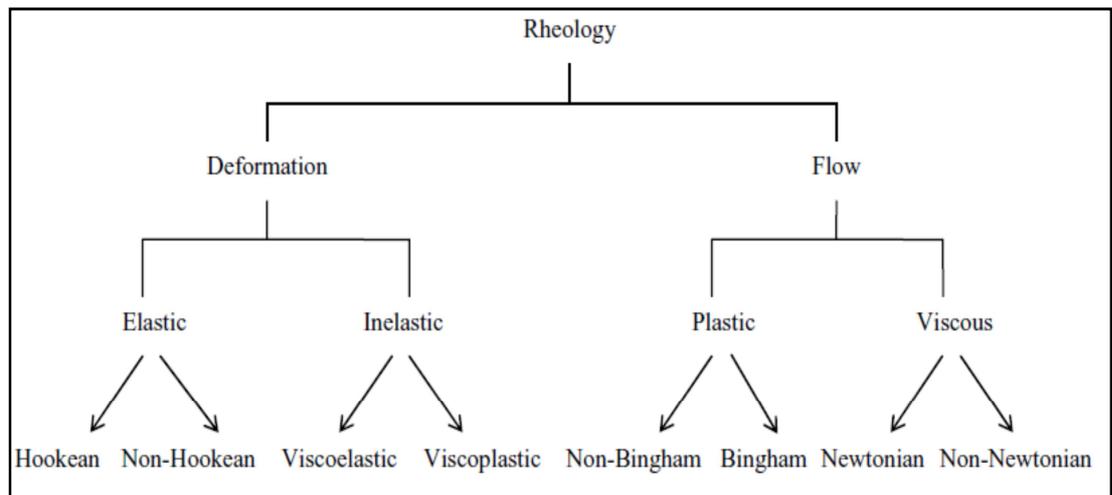


Figure 2.1: Classification de la rhéologie [57].

Les sciences alimentaires font appel à la rhéologie pour déterminer la consistance des différents produits. Rhéologiquement parlant, la consistance comprend deux composantes : la viscosité (« l'épaisseur », ce qui est peu glissant) et l'élasticité (la souplesse, la rigidité). Dans la pratique, la rhéologie

comprend la mesure des flux, la caractérisation de l'écoulement et la détermination de la structure de la matière [58].

## 2.2. Écoulement de fluides

### 2.2.1. Loi de la viscosité

On considère idéalement un liquide au repos comme un ensemble de couches moléculaires parallèles. Soumise à une contrainte tangentielle, une des couches du liquide se déplace par rapport à celle qui lui est sous-jacente ; en raison du frottement permanent sur les molécules de la seconde couche, le mouvement est transmis partiellement à cette dernière, en même temps que la vitesse de déplacement de la première couche diminue. Cet effet de retard, provoqué par la friction interne des molécules de la couche sous-jacente sur celle de la couche supérieure, est appelé la viscosité.

La viscosité est donc la résistance à l'écoulement d'un système soumis à une contrainte tangentielle [57].

Celle-ci dépend de cinq paramètres indépendants :

- la nature physico-chimique du produit ;
- la température du produit ;
- la pression ;
- le gradient de vitesse ;
- le temps [59].

### 2.2.2. Contrainte tangentielle

Soit une force  $F$  appliquée à une surface  $A$ , interface entre une plaque supérieure et un liquide sous-jacent. Cette force  $F$  va provoquer un écoulement dans la couche liquide. La rapidité de l'écoulement est subordonnée à la résistance interne du liquide, c'est-à-dire sa viscosité. La contrainte tangentielle  $\tau$  est alors définie comme étant le rapport de la force  $F$  à la surface  $A$  [60-62].

### 2.2.3. Gradient de vitesse

La contrainte tangentielle  $\tau$  contraint le liquide à s'écouler suivant un schéma déterminé. La vitesse maximale de l'écoulement  $V_{\max}$  (figure 1) est située à la

limite supérieure. La vitesse décroît à travers la géométrie de l'intervalle  $y$  jusqu'à  $V_{\min} = 0$ , limite inférieure correspondant au contact avec le plan stationnaire (figure 2.2).

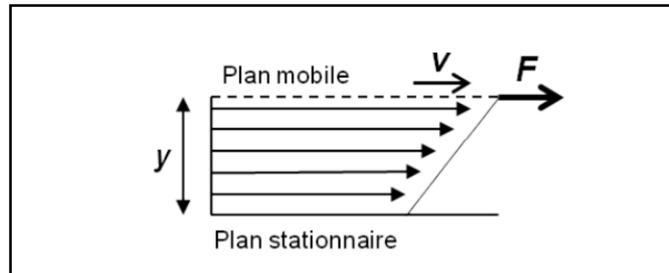


Figure 2.2: écoulement entre deux plans parallèles [57].

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy}$$

Ou :  $\dot{\gamma}$  est le gradient de vitesse [ $s^{-1}$ ];

$v$  est la vitesse du fluide [ $m.s^{-1}$ ];

$y$  est la distance entre les deux plans [m].

#### 2.2.4. Courbes d'écoulement et de viscosité

La corrélation entre le gradient de vitesse et la contrainte tangentielle définit la capacité d'écoulement d'un fluide. Celle-ci est exprimée selon un diagramme dans lequel  $\tau$  (contrainte tangentielle) est portée en ordonnée et  $\dot{\gamma}$  (gradient de vitesse) en abscisse. Ce diagramme s'appelle courbe d'écoulement ou encore appelé un rhéogramme. Un autre diagramme est également très courant ; il s'agit du diagramme appelé courbe de viscosité où la viscosité dynamique  $\eta$  est portée en fonction du gradient de vitesse  $\dot{\gamma}$ .

#### 2.2.5. Comportement rhéologique des fluides alimentaires

L'état fluide est caractérisé par trois principaux types de comportement suivant la nature des paramètres qui influent sur l'aspect de la courbe d'écoulement :

- Les fluides indépendants du temps pour lesquels il existe une relation biunivoque entre  $\tau$  et  $\dot{\gamma}$  ; les fluides newtoniens en sont un parfait exemple ;
- Les fluides dépendants du temps pour lesquels la relation entre  $\tau$  et  $\dot{\gamma}$  dépend du temps et du passé mécanique du fluide ;
- Les fluides viscoélastiques qui présentent à la fois des caractéristiques des fluides précédents et des solides, et qui retrouvent partiellement leur forme primitive après déformation [63].

### 2.2.5.1. Fluides visqueux

Les fluides visqueux tendent à se déformer sans interruption sous l'effet d'un effort appliqué. Ils peuvent être classés par catégorie en tant que fluides newtoniens ou non newtoniens

#### a) Fluides newtoniens

Isaac Newton a défini la viscosité en se basant sur le modèle représenté sur la figure ci-dessous. Deux plans parallèles de fluides de surfaces égales ( $A$ ) sont séparés par une distance  $dx$  et se déplacent dans la même direction, à des vitesses différentes  $V_1$  et  $V_2$ .

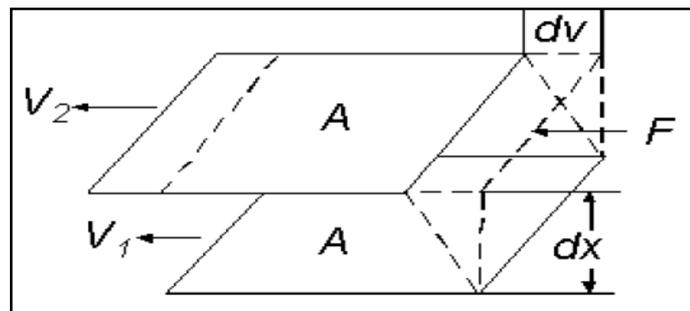


Figure 2.3 : Profil de vitesse dans le flux stationnaire pour un fluide newtonien entre deux plans parallèles [57].

Newton a supposé que la force nécessaire pour maintenir cette différence de vitesse était proportionnelle à la différence de vitesse à travers le liquide, ou gradient de vitesse. Pour exprimer cela, Newton a écrit :

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx}$$

Avec  $\frac{F}{A} = \tau$  indiquant la force par unité de surface, qui est requise pour produire le cisaillement et est appelée contrainte de cisaillement. Son unité de mesure est le Pa.

Et  $\frac{dv}{dx} = \dot{\gamma}$  Le gradient de vitesse, est une mesure de la variation de la vitesse à laquelle les couches intermédiaires se déplacent l'une par rapport à l'autre. Il décrit le cisaillement que subit le liquide et est donc appelé taux de cisaillement et. Son unité de mesure est la  $s^{-1}$ .

$\eta$ : viscosité dynamique du fluide.

Alors pour de nombreux fluides, il existe une proportionnalité entre  $\tau$  et  $\dot{\gamma}$  sous la forme :

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

On peut définir également la viscosité cinématique ( $\nu$ ) en divisant la viscosité dynamique par la masse volumique du fluide ( $\rho$ ).

La fluidité du produit ( $\phi$ ) correspond à l'inverse de la viscosité. Il s'agit là du fluide visqueux le plus simple. La courbe d'écoulement est linéaire et sa viscosité est indépendante de la contrainte ou de la vitesse de cisaillement. Tous les fluides dont le comportement répond à cette caractéristique sont dénommés newtoniens (figure 2.4). Gaz ; huiles ; l'eau ; et la plupart des liquides qui contiennent plus de 90% l'eau telle que le thé, le café, la bière, les boissons carbonatées, les jus de fruit, et le lait...etc. ont tous un comportement newtonien [57].

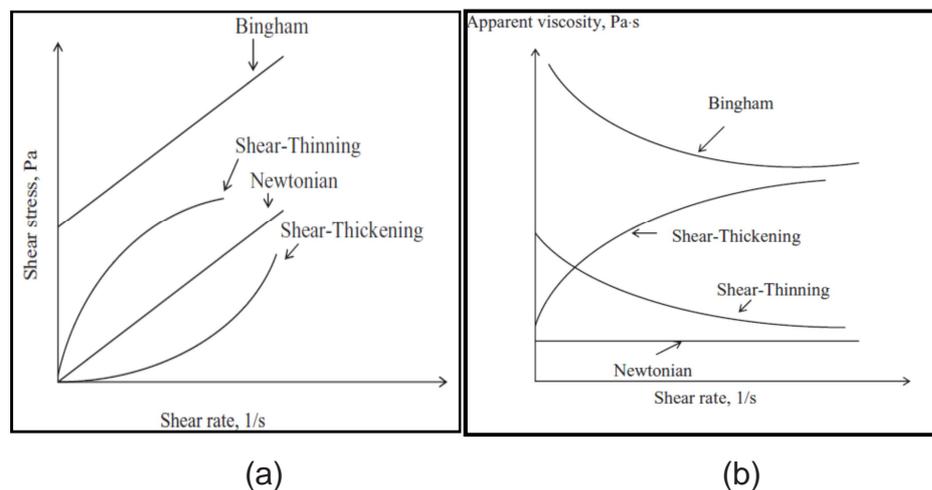


Figure 2.4: (a) Rhéogramme pour un fluide newtonien, un fluide Rhéofluidisant, un fluide rhéoépaississant et un fluide de Bingham et (b) courbe de viscosité pour un fluide newtonien et un fluide rhéofluidisant, un fluide rhéoépaississant et un fluide de Bingham [57].

b) Les fluides non newtoniens

Les fluides qui ne suivent pas la loi de Newton sont connus en tant que fluides non newtoniens, ces derniers obéissent au modèle de loi de puissance (équation d'Ostwald-De Waele) [64]:

$$\tau_{yz} = k \left( \frac{dv_z}{dy} \right)^n = k(\dot{\gamma}_{yz})^n$$

Avec :

$k$ : coefficient de consistance ;

$n$ : indice d'écoulement.

Selon la valeur de  $n$ , ces fluides peuvent être divisés en deux groupes :

- les fluides rhéofluidifiants ou pseudoplastiques ( $0 < n < 1$ ) ;
- les fluides rhéoépaississants ou dilatants ( $n > 1$ ).

Les fluides newtoniens peuvent être considérés comme cas spécial de ce modèle dans lequel  $n = 1$  et  $k = \eta$ .

Dans le cas de fluides purement visqueux, il subsiste une relation bi-univoque entre la contrainte et la vitesse de déformation, mais cette relation n'est plus linéaire, Où le facteur de proportionnalité  $\eta$  est une valeur dépendante de  $\dot{\gamma}$  appelée viscosité, la relation s'écrit :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

La viscosité apparente et la viscosité newtonienne sont identiques pour les fluides newtoniens mais la viscosité apparente pour un fluide de loi de puissance est :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{k(\dot{\gamma})^n}{\dot{\gamma}} = k(\dot{\gamma})^{n-1}$$

- Dans le cas de fluides rhéofluidifiants, la déformation commence dès qu'une contrainte est exercée. La courbe obtenue n'est pas linéaire (figure 2.4). La

tension de cisaillement n'est pas proportionnelle à la vitesse de cisaillement, car la viscosité diminue pour des vitesses de cisaillement croissantes [65].

Ce type de comportement se rencontre fréquemment pour des émulsions peu chargées, les suspensions ou les dispersions, dans ce cas les peintures représentent un exemple typique.

Pour expliquer ce phénomène très courant dans les fluides alimentaires, on peut penser que, au repos, tous ces matériaux présentent un ordre interne irrégulier provoquant une résistance interne importante à l'écoulement, donc une viscosité élevée. Lors de l'augmentation du gradient de vitesse, les particules en suspension s'orientent dans le sens de l'écoulement, permettant un meilleur glissement des particules, provoquant ainsi une diminution de la viscosité [66]. Dans la plupart des cas, l'effet rhéofluidifiant est réversible (souvent avec un certain retard). Les fluides reprennent alors leur viscosité originelle quand l'effet de cisaillement s'atténue ou lorsqu'il s'arrête (figure 2.4).

Dans l'agroalimentaire on peut donner l'exemple des jus de fruits concentrés, moutarde, solutions de gommés, purée de fruits, concentrés de protéines.

Selon une étude de Krokida et *al.* (2001) comportant sur l'analyse de comportement rhéologique des produits de végétaux et des fruits, a montré que le coefficient de consistance  $k$  accru exponentiellement tandis que l'indice de comportement d'écoulement  $n$  diminuait légèrement avec la concentration. L'indice de comportement d'écoulement était proche de 0,5 pour les produits pulpeux et de près de 1,0 pour les jus clairs.

Une étude d'Arslanoglu et *al.* (2005) sur le comportement d'écoulement des mélanges de pulpe de pêche et de charbon actif à des températures différentes, a montré que le coefficient de consistance et l'indice de comportement d'écoulement diminuent avec l'augmentation de la température.

Ainsi le comportement rhéologique des aliments peut changer selon la concentration. Le comportement rhéologique du jus de raisins concentré avec un indice de Brix de 82,1 est de type rhéofluidifiants [69], [70], cependant, des échantillons dilués avec un indice Brix de 52,1 à 72,9 se sont avérés newtoniens.

Sakiyan *et al.* (2004) ont étudié le comportement rhéologique de la pâte lisse de gâteau avec différentes concentrations de gras et types d'émulsifiant et ont constaté que la pâte lisse de gâteau a un comportement rhéofluidifiants et que l'augmentation de la teneur en graisse et l'addition de l'émulsifiant ont causé une diminution de la viscosité apparente. Il s'est avéré aussi que l'indice d'écoulement est indépendant de la composition de la pâte lisse de gâteau.

- Le fluide est dit rhéoépaississant, si sa viscosité apparente augmente pour des vitesses de cisaillement croissantes. Ce type de comportement est assez rare mais a déjà été observé pour des suspensions très concentrées (figure 2.4) [65], [72].

Dans le système alimentaire, la suspension d'amidon de maïs est un exemple des fluides rhéoépaississant. Dintiz *et al.* (1996) ont montré le phénomène de rhéoépaississement de l'amidon non modifiés (blé, riz, maïs) qui avaient été dissous et dispersés à 3,0%, la concentration, 0,2 N de NaOH et que le composant amylopectine était le responsable de la propriété rhéoépaississante.

#### 2.2.5.2. Fluides plastiques ou fluides a contrainte critique

##### a) Fluides plastiques de bingham

Il se peut qu'un fluide reste immobile si la force appliquée au système est insuffisante. Il faut alors dépasser une valeur critique de contrainte de cisaillement ( $\tau_0$ ) pour mettre le fluide en mouvement cette valeur est appelé point de fluage, seuil de plasticité, seuil d'écoulement ou contrainte critique. La pâte dentifrice est un exemple typique de fluide de plastique de Bingham. Elle ne coule pas à moins que le tube soit serré. Dans des systèmes de nourriture, la mayonnaise, la sauce tomate, et le ketchup sont des exemples de ce type de fluide. L'équation suivante montre le comportement des fluides plastiques de Bingham.

$$\tau_{yz} = \tau_0 + k \left( \frac{dv_z}{dy} \right)$$

Les viscosités apparentes pour les fluides en plastique de Bingham peuvent être déterminées en prenant le rapport de contrainte de cisaillement au taux de cisaillement correspondant :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_0 + k(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + k$$

b) Fluides plastiques non bingham

Dans ces types de fluides, un effort de cisaillement minimum connu sous le nom seuil d'écoulement ou contrainte critique doit être dépassé avant que l'écoulement commence, comme dans le cas des fluides plastiques de Bingham. Cependant, le graphique représentant la contrainte de cisaillement par rapport au taux de cisaillement n'est pas linéaire. Les fluides de ce type sont des fluides rhéofluidifiants ou rhéoépaississant avec contrainte critique.

Les fluides qui obéissent au modèle de Herschel-Bulkley sont caractérisés par la présence d'une contrainte critique ( $\tau_0$ ) dans l'équation de loi de puissance suivante [74]:

$$\tau_{yz} = \tau_0 + k(\dot{\gamma}_{yz})^n$$

Le pâté de poissons haché et la pâte de raisin sec obéissent le modèle de Herschel-Bulkley ainsi que la pâte de riz [75].

Le modèle de casson (Casson, 1959) est exprimé comme :

$$(\tau_{yz})^{0.5} = (\tau_0)^{0.5} + k(\dot{\gamma}_{yz})^{0.5}$$

2.2.5.3. Les fluides non newtoniens dépendants du temps

La viscosité peut dépendre du gradient de vitesse et également de l'historique de l'écoulement du fluide, c'est à dire que pour un gradient de vitesse constant, la viscosité apparente varie au cours du temps. La cause la plus courante d'un comportement dépendant du temps est la formation au sein du fluide de structures que l'écoulement peut perturber. Dans ce cas la viscosité apparente diminue lorsque le cisaillement augmente, le fluide est dit thixotrope. Dans le cas contraire, le fluide est dit rhéopexe.

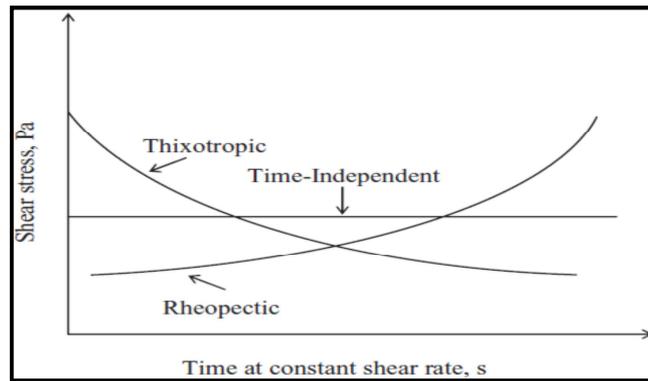


Figure 2.5: Comportement rhéologique des fluides dépendant du temps [57].

Les propriétés rhéologiques d'un fluide dépendant du temps varient donc en fonction des traitements qu'il a subi, comme s'il avait une mémoire. Ceci est illustré dans la figure 2.5, le rhéogramme observé lors d'une montée en gradient de vitesse suivi immédiatement de la descente en gradient de vitesse présente une hystérèse. Suite aux perturbations que la structure a subi lors de la montée en gradient de vitesse, le fluide n'a plus le même comportement lors de la descente en gradient de vitesse. Cependant les fluides thixotropes ont la capacité de reformer leur structure s'ils sont laissés au repos pendant une période suffisamment longue (figure 2.6) [64].

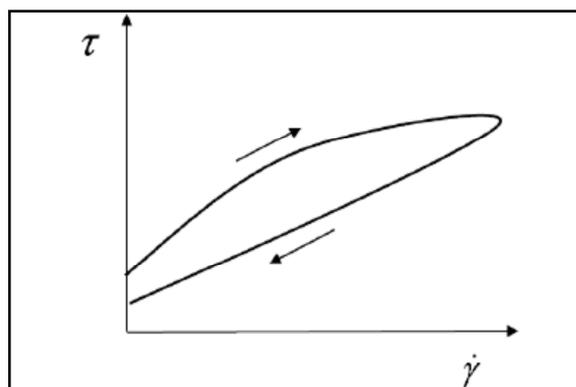


Figure 2.6: Rhéologie d'un fluide thixotrope [57].

Les pâtes d'Amidon-lait-sucre ont montré un comportement dépendant du temps [76]. Si le processus d'empattage était fait à 85 et à 95°C, ces pâtes

montrent un comportement thixotropique, alors que les pâtes traitées à 75°C se comporte comme un fluide rhéopexe.

Quand la protéine de soja a été ajoutée aux jus de tomates, le comportement thixotropique a été observé à faible taux de cisaillement mais ceci a été suivi d'une transition au comportement rhéopexe à des taux cisaillement plus élevés de [77].

Ainsi Isikli et Karababa (2005) ont montré le comportement rhéopexe de la pâte de fenugrec, qui est un aliment local en Turquie.

### 2.3. Texture et texturation des produits alimentaires

#### 2.3.1. Définition

La texture est une notion complexe et de nombreuses définitions ont été proposées.

Elle peut être considérée comme la réponse sensorielle à un ensemble de propriétés physiques, mécaniques ou rhéologiques, résultant de la structure de l'aliment, relative à sa déformation, désintégration et son écoulement par application de forces mesurées objectivement à l'aide de fonctions mettant en jeu force, temps et distance [79].

Un large éventail de difficultés, de mésententes et de conclusions conflictuelles peuvent être omises si des termes sont définis avec précision de sorte que chaque personne employant un même terme dans un domaine bien spécifique puisse référer à la même chose. Certes, la langue parlée est assez flexible pour qu'un seul terme ou mot ait plus d'un sens, mais pour une utilisation scientifique spécifique celui-ci doit être défini avec précision. Donc il paraît évident d'attribuer une définition de la texture propre au domaine alimentaire [80].

L'analyse de la texture des aliments est un domaine scientifique qui a débuté il y a un siècle environ, mais qui a réellement pris son essor au début des années 60, notamment sous l'impulsion de R.H. Scott Blair et A.S. Szczesniak. Dès la fondation de ce domaine, le problème terminologique s'est posé en particulier pour définir le terme « texture » dans le domaine alimentaire [81].

D'après Rosenthal. (1999), la texture est une expérience humaine qui prend naissance lors de notre interaction avec l'aliment, sa structure ainsi que son comportement lors de sa manipulation.

L'institution britannique pour la normalisation définit la texture comme étant un attribut d'une substance résultant d'une combinaison de propriétés physiques et perçus par le toucher, la vision et l'ouïe [83]. Du point de vue du consommateur, cette définition reste abstraite. La texture de l'aliment et son importance pour le consommateur sont considérablement moins comprises comparées aux autres facteurs tels le goût et l'odeur en raison de l'absence, dans le cas de la texture, de récepteurs spécifiques propres. Au fait, l'aspect obscur que revêt les différentes définitions proposées pour la texture et qui sont en évidence en désaccord avec sa conception chez le consommateur.

La texture est l'une des caractéristiques de qualité les plus importantes des aliments. Les aliments ont différents propriétés de texture. Ces différences sont dues à la variété de l'aliment, à sa maturité, et bien sûr aux différences provoquées par les méthodes de transformation [84].

La texture d'un aliment peut être évaluée par des méthodes sensorielles ou instrumentales. Les méthodes sensorielles ont besoin d'une équipe de goûteurs contenant les membres du jury qualifiés. Il est difficile de répéter les résultats. Les méthodes instrumentales sont moins chères et moins longues et plus exacte par rapport aux méthodes sensorielles [85].

La texturation est une simple étude de comportement rhéologique de solides alimentaires, on soumet généralement ceux-ci à l'application d'une contrainte (force par unité de surface) ou, plus rarement, d'un étirement, et l'on enregistre la manière dont ils se déforment. Les enregistrements contrainte-déformation obtenus caractérisent, en fonction des conditions expérimentales, le comportement rhéologique et la texture de ces aliments.

## 2.3.2. Tests permettant la détermination de la texture :

### 2.3.2.1. Test de compression

L'essai de compression (déformation) mesure la distance qu'un aliment est comprimé sous une force de compression standard ou la force exigée pour comprimer un aliment à une distance standard [74]. Cet essai peut être comparé au serrage du pain par les consommateurs, pour être sûr que le pain est frais. La description sensorielle de cet essai est douceur ou fermeté. Cette technique a été utilisée aussi pour mesurer la fermeté du cheddar, la tendreté de la viande crue et cuite, pour simuler le pressage d'un caillé de fromagerie, pour déterminer les forces de contact et les déplacements dans des empilements de fruits ou de graines.

### 2.3.2.2. Test de flexion

Cet essai mesure la force exigée pour plier ou casser les aliments fragiles tels que les biscuits. L'échantillon est étendu à travers deux rails verticaux qui le soutiennent à une position horizontale. Une troisième barre montée au-dessus de l'échantillon ainsi l'équidistante entre les deux rails de soutien est abaissée jusqu'à ce que l'échantillon se casse et la force est mesurée. La force exigée pour casser l'échantillon dépend de la force appliquée et des dimensions de l'échantillon [86].

L'essai de pliage à trois points est l'essai de flexion le plus utilisé généralement (figure 2.7). Cet essai est réalisé pour de biscuit et les barres chocolat homogènes tout on comparant le résultat à leurs épaisseur et largeur. Des essais ont déjà été réalisés sur des barres de chewing-gum, des pains plats et des bananes.

Pendant le recourbement la partie supérieure du morceau d'essai est comprimée et la partie plus inférieure est ovale (figure 2.7).

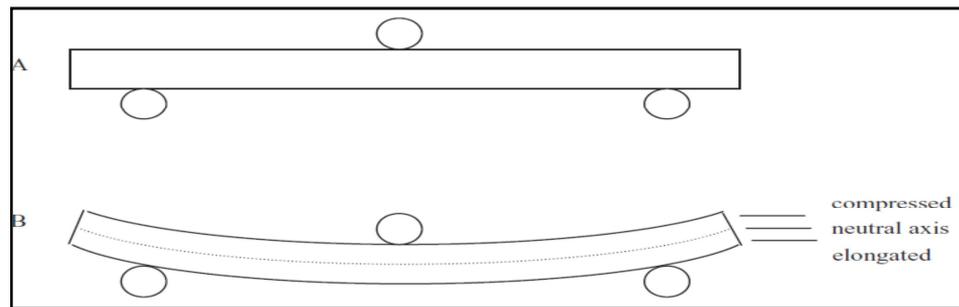


Figure 2.7: illustration de test de flexion à trois points [57].

La force de rupture sur un rectangle peut être exprimée par cette relation [87]  
[88]:

$$F = \frac{2}{3} \sigma_{\max} \frac{wt^2}{L}$$

D'où :  $\sigma_{\max}$  représente la contrainte maximale ;

$w$  et  $t$  se sont respectivement la longueur, l'épaisseur de rectangle ;

$L$  : la longueur entre les appuis.

Pour des barres avec des sections transversales cylindriques telles que les bâtons de pain, l'équation de rupture devient [86]:

$$F = \sigma_{\max} \frac{\pi r^3}{L}$$

### 2.3.2.3. Test de cisaillement

Contrairement aux contraintes de compression ou d'étirement, qui sont normales à un plan, les contraintes de cisaillement agissent parallèlement au plan de cisaillement. De nombreux instruments sont constitués d'une ou de plusieurs lames coupantes qui cisailent le produit alimentaire dans des conditions standardisées. Dans ce test, la force maximale exigée ainsi que le travail fourni pour le cisaillement sont considérés comme un indice de fermeté, de dureté ou de tendreté. Dans le cas du fromage et du caillé, une cellule de Kramer a été utilisée [57]. Cette cellule est constituée de dix lames identiques de 3,2 millimètres d'épaisseur, séparées par une distance égale à l'épaisseur, fixées sur une tige qui se déplace à travers l'échantillon à tester. Cet appareil ainsi que la cellule de

cisaillement de Warner-Bratzler sont très utilisés dans le cas de la viande. Ce test de cisaillement est un test complexe à exploiter dans la mesure où l'échantillon analysé est soumis à d'autres types de déformation comme la compression et l'étirement [57].

#### 2.3.2.4. Test de pénétration

Ce test est certainement le plus ancien test de mesure de la texture. Il consiste à faire pénétrer dans l'aliment une sonde ou une aiguille et à mesurer la force nécessaire pour atteindre une certaine profondeur. Ce test est très utilisé pour évaluer les propriétés mécaniques de produits tels que les fruits et les légumes, mais également pour suivre l'évolution texturale de fromages, mesurer la tendreté de carcasses bovines (tendéromètre) [89-91].

Par une approche expérimentale, il a été montré que la force au seuil de rupture dans un test de pénétration est la somme de deux facteurs : la surface sous le plongeur qui mesure la résistance à la compression et le périmètre du plongeur qui mesure la résistance au cisaillement [88].

La profondeur de pénétration dépend du poids, de l'angle de cône, de la hauteur de chute, et des propriétés des matériaux d'essai [92].

#### 2.3.2.5. Test d'étirement (tension uniaxiale)

Ce test consiste à mesurer la force nécessaire pour étirer un échantillon d'une longueur donnée. Cette méthode est difficilement applicable aux produits agricoles et alimentaires car se posent les problèmes de la fixation de l'échantillon pour pouvoir exercer une traction [57]. Néanmoins, dans le cas de la viande, ce test peut permettre d'apprécier séparément la résistance mécanique des fibres musculaires et celle du tissu conjonctif, selon que l'extension se fait dans le sens des fibres ou perpendiculairement à celles-ci. D'autres essais ont été réalisés sur de la peau de cerises et des tranches de pommes de terre [57].

#### 2.3.3. Facteurs influençant la texture des aliments

Il existe de nombreux facteurs pouvant influencer la perception de la texture et leurs interactions sont à l'origine d'un concept complexe (Figure 2.8). En outre,

la structure interne de l'aliment et les autres variables comme la taille et la forme, l'humidité et le contenu en matière grasse interagissent pour définir la texture. Par conséquent, il est impossible d'obtenir un indice global de la texture à partir d'une seule mesure et on s'intéresse uniquement à la mesure des paramètres ayant une influence importante sur l'acceptation du consommateur [79].

Dans la figure ci-dessous, on voit que la teneur en matière grasse du produit influence la texture et ce en agissant sur la libération de la flaveur, la sensation dans la bouche et la perception de la chaleur. D'autre part la texture peut-être perçue de l'extérieur (extra oral dans la figure). Ainsi des informations comme la couleur, l'aspect brillant, l'aspect granuleux et l'hétérogénéité de surface sont constatés visuellement. D'autres informations peuvent s'obtenir lors de la manipulation du produit, exemple de la découpe.

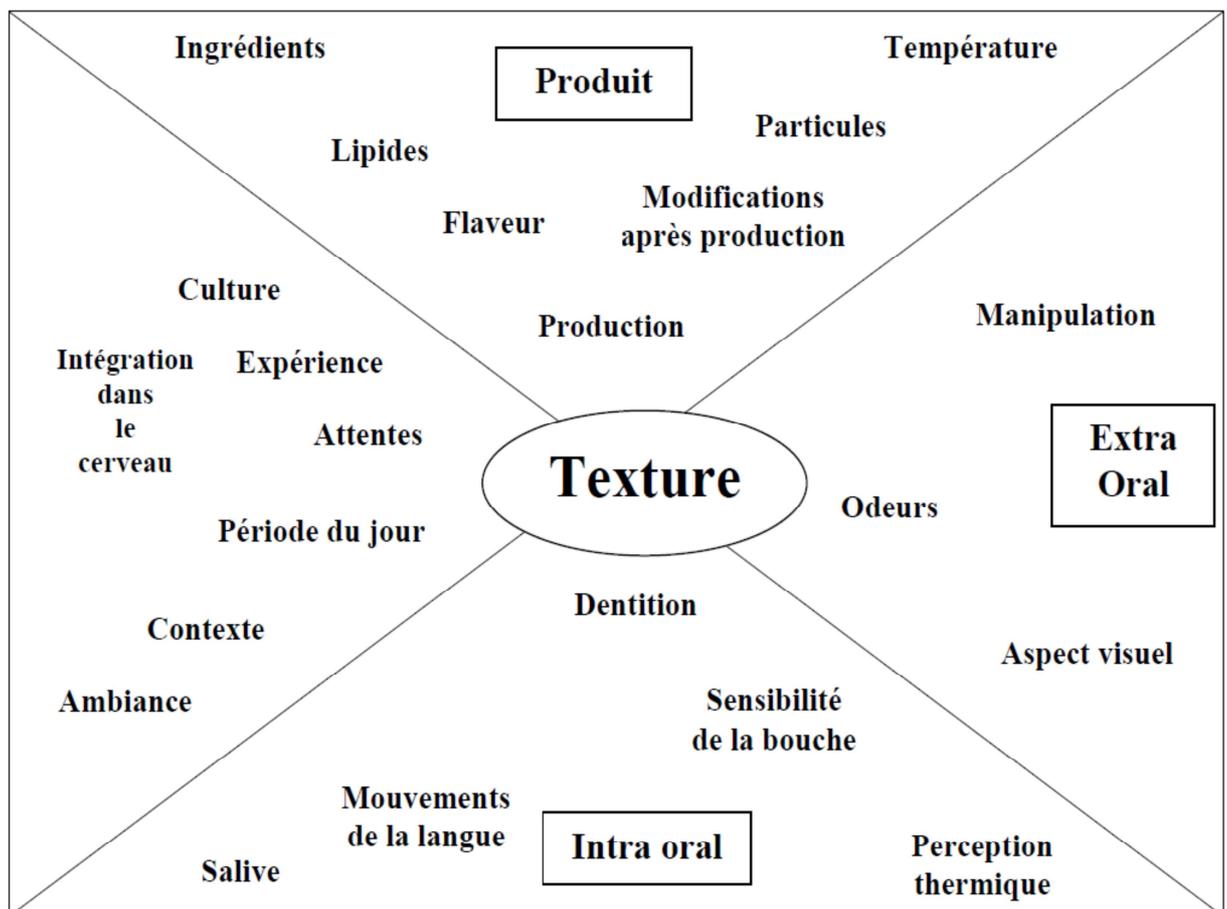


Figure 2.8: Diagramme des facteurs pouvant influencer la texture des aliments [79].

### 2.3.4. Place de la texture parmi les facteurs de qualité des aliments

La texture occupe une place importante dans les aliments la (Figure 2.9) met en relief cette importance par rapport aux principaux facteurs de la qualité qui sont : l'apparence, la flaveur et l'aspect nutritionnel. Chaque facteur fait intervenir des caractéristiques propres ainsi que des moyens de perceptions [93]. L'interaction de la texture avec ces facteurs démontre la complexité avec laquelle on peut définir celle-ci.

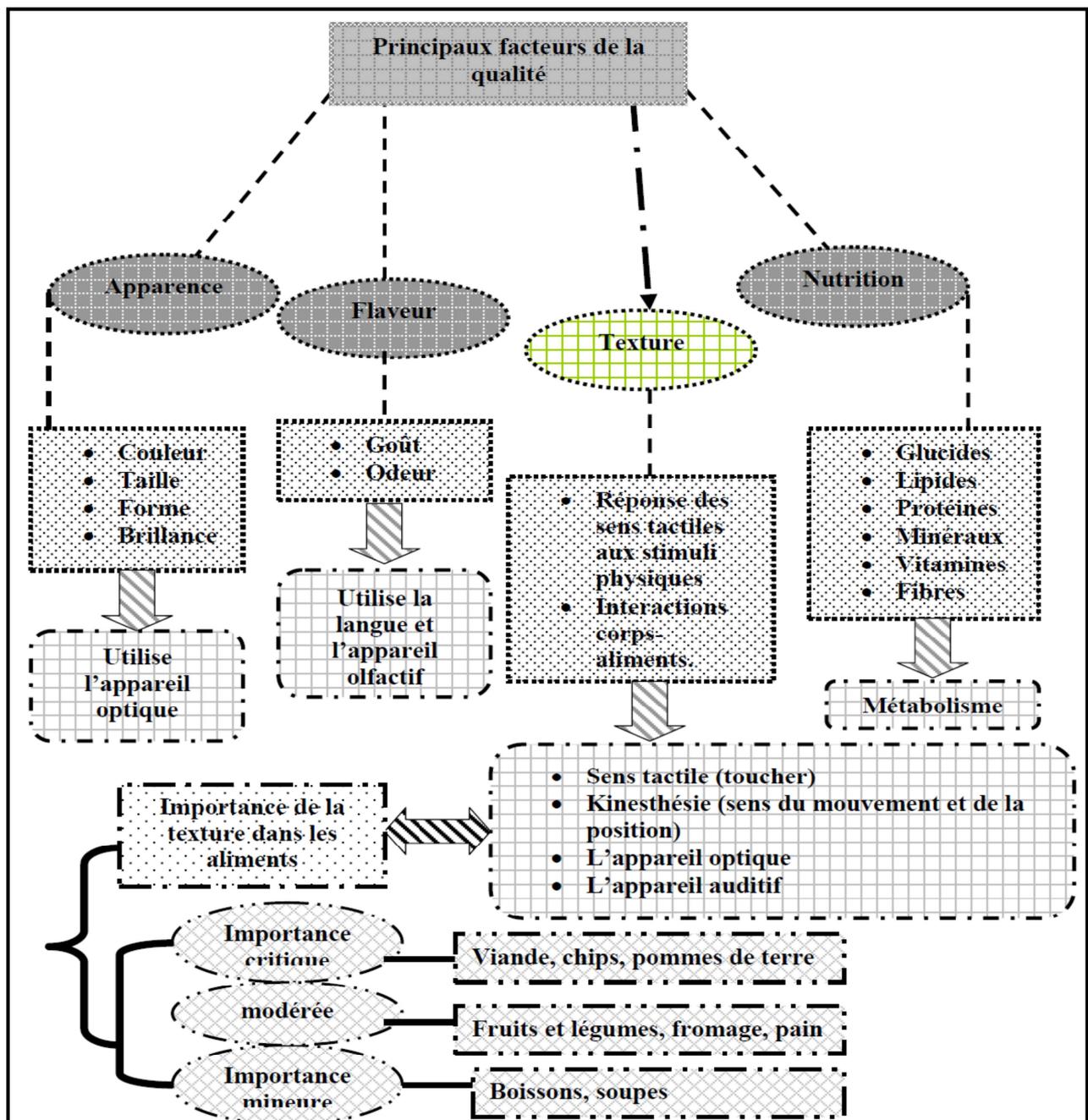


Figure 2.9: Place et importance de la texture dans les aliments [94].

### 2.3.5. Perception de la texture au niveau physiologique

La texture est perçue lorsqu'un aliment est manipulé et qu'il subit des déformations mécaniques, avant la mise en bouche puis en bouche, jusqu'à la déglutition. Elle est le résultat d'une intégration de plusieurs événements neurophysiologiques, les sensations issues de récepteurs sensoriels visuels, tactiles et kinesthésiques. La (Figure 2.10) résume les étapes physiologiques de la perception de la texture au niveau de l'organisme.

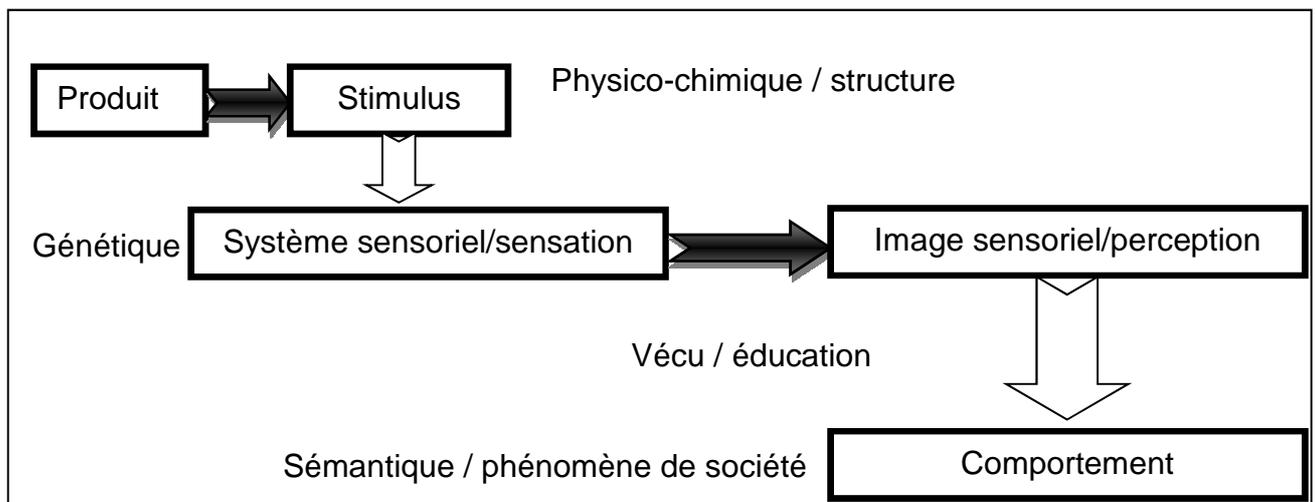


Figure 2.10: Etapes physiologiques de la perception [95].

## CHAPITRE 3

### MATERIELS ET METHODES

#### 3.1. Contexte de l'étude

Cette étude a été faite dans le cadre de la recherche scientifique, en vue de l'obtention d'un diplôme de magister en sciences agronomique option nutrition et transformation des aliments à l'université SAAD DAHLAB de Blida. Les formules ont été réalisées au niveau de la SARL Chocolaterie BIMO.

Pour caractériser les formules préparées et la matière première utilisée nous avons effectué une partie des tests au niveau de laboratoire physico-chimique de cette chocolaterie, l'autre partie a été effectuée au niveau du laboratoire physico-chimique de la société ENAP (entreprise nationale des peintures), au niveau du laboratoire des produits noirs de CTPP (contrôle technique des travaux publics), au laboratoire CNERIB (centre national d'études et de recherches intégrées en bâtiment), au niveau de l'ITAF (institut technique d'arboriculture fruitière et de la vigne) et à l'ITELV (institut technique d'élevage).

L'objectif de notre travail réside à l'étude de l'influence de la composition en masse, beurre de cacao et de la lécithine de soja sur le comportement rhéologique, la couleur et la texture d'un chocolat noir et ce afin de mieux maîtriser la formule et d'arriver à une modélisation. Ainsi on procédera à l'étude de l'influence de l'addition d'une farine d'orge torréfié sur la rhéologie, la couleur et le goût du chocolat noir afin d'optimiser cette formule pour des raisons économiques. Pour cet effet plusieurs essais seront établis en variant à chaque fois ces ingrédients à l'aide d'un logiciel de formulation.

En premier temps (le 1<sup>ier</sup> plan d'expérience) nous allons voir l'effet de la formulation en masse, beurre de cacao et de lécithine de soja sur la couleur, la rhéologie, la pénétrabilité, la flexion et la compression du chocolat noir juste après le conchage, dans ce cas le pourcentage de sucre sera maintenu fixe et la préparation des formules se déroule sur le plan de procédé de fabrication de la

chocolaterie (sur terrain). Dans le deuxième cas (le 2<sup>ième</sup> plan d'expérience) nous allons voir l'effet de l'addition de la farine d'orge torréfiée sur la rhéologie, la couleur, et le gout du chocolat noir et ce afin d'arriver à une formule plus économique en faisant varier les pourcentages massiques de masse, beurre de cacao et de la farine de l'orge en maintenant fixe les quantités de sucre et de lécithine, ce plan sera réalisé à petite échelle dans un dispositif bien adapté.

### 3.2. Définition des réponses

Les réponses choisies sont :

Pour le 1<sup>ier</sup> plan d'expérience : dans ce cas nous allons étudier surtout la texture et l'apparence du chocolat et ce par l'étude de la couleur, l'analyse de comportement rhéologique (viscosité, contrainte seuil), la pénétrabilité, la flexion et la compression.

Pour le 2<sup>ième</sup> plan d'expérience : les réponses choisies pour ce plan sont ; le comportement rhéologique, la couleur, et un test de dégustation.

### 3.3. Choix de la stratégie d'expérimentation

Les réseaux simplexe de SCHEFFE ont été la base de notre étude, Dans ces plans, les valeurs des facteurs étudiés sont des proportions de chaque constituant d'un mélange. Leur somme est donc égale à 1.

Les réseaux de SCHEFFE présentent plusieurs avantages :

- Construction facile et nombre d'expériences minimales ce qui permet un gain de temps et de matière très considérable.
- Ils contiennent autant de points qu'il y'a de coefficients dans le polynôme correspondant.
- Test de validité du modèle par l'induction de points tests.
- Modèle prévisionnel permettant d'obtenir une prévision de la réponse avec variance minimale.

### 3.4. Recensement des facteurs

Nous avons distingué trois types de facteurs :

a) Facteurs liés au procédé de fabrication :

- La température du pétrin ;
- Le temps de pétrissage ;
- La vitesse du premier cylindre de la broyeuse ;
- La vitesse du dernier cylindre de la broyeuse ;
- La température des cylindres de la broyeuse ;
- Les pressions exercées entre les cylindres de la broyeuse ;
- La température de la conche ;
- La vitesse de la conche ;
- Temps de conchage à sec et de conchage liquide.

b) Les facteurs liés aux caractéristiques des facteurs internes à la formulation :

- La finesse de sucre pré-broyé utilisé dans le 1<sup>ier</sup> plan d'expérience ;
- La finesse du sucre (taille des cristaux de sucre) pré-broyé et après l'étape de broyage dans le 2<sup>ième</sup> plan d'expérience ;
- La teneur en matière grasse de la masse de cacao ;
- La finesse de la masse de cacao ;
- La finesse de la farine d'orge dans le 2<sup>ième</sup> plan d'expérience ;

c) Facteurs de la formulation (composants)

- Le sucre ;
- La masse de cacao ;
- Le beurre de cacao ;
- La lécithine de soja ;
- La farine d'orge torréfié ;

Les facteurs retenus sont ceux liés à la composition de chocolat noir (facteurs de la formulation), ces derniers sont considérés comme étant des facteurs clé de la formulation.

Les facteurs liés au procédé de fabrication, pouvant influencer sur les réponses étudiées, pour cette raison ces facteurs sont maintenus fixes pendant toute les formules préparées.

On se qui concerne la catégorie de facteurs liés aux caractéristiques des facteurs retenus, ceci peuvent influencer aussi sur les réponses et bien sûr ils seront maintenus fixes ou bien contrôlés.

Donc les facteurs sélectionnés sont : la masse de cacao, le beurre de cacao, la lécithine de soja, la farine d'orge torréfié et le sucre. Il est à noter que le dernier facteur (sucre) est à figer dans les deux plans et la lécithine est fixée dans le deuxième plan.

### 3.5. Niveaux des facteurs (contraintes de la modélisation)

Les niveaux des facteurs représentent les proportions maximales et minimales de chaque facteur ou ingrédient.

Ces niveaux ont été établis comme suit :

- ✚ Dans le cas de premier plan d'expérience, nous avons déterminé les niveaux selon les commodités de l'appareillage (la broyeuses, et la conche) et la réglementation en vigueur comme montre le tableau ci-après :

Tableau 3.1: Contraintes de modélisation de 1<sup>ier</sup> plan d'expériences

Les facteurs	Les niveaux
Le sucre	$x_1 = 0.41$
La masse de cacao	$0.30 \leq x_2 \leq 0.56$
Le beurre de cacao	$0.025 \leq x_3 \leq 0.289$
La lécithine de soja	$0.001 \leq x_4 \leq 0.005$
$\sum$ facteurs	$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$

- ✚ Pour le deuxième plan d'expérience nous avons pris compte surtout les exigences des textes règlementaires. Les contraintes de modélisation sont représentées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2: Contraintes de modélisation de 2<sup>ième</sup> plan d'expérience

Les facteurs	Les niveaux
Le sucre	$x_1 = 0.41$
La lécithine	$x_2 = 0.005$
La masse de cacao	$0.3 \leq x_3 \leq 0.4$
Le beurre de cacao	$0.085 \leq x_4 \leq 0.255$
La farine d'orge	$0.03 \leq x_5 \leq 0.1$

Il est à noter qu'en plus du beurre de cacao rajouté, la masse de cacao peut contenir plus de 50% de beurre de cacao.

### 3.6. Modèles et plans adoptés

Dans le domaine des plans d'expériences, les plans de mélange ont une place tout à fait particulière. Ils doivent leur originalité aux trois contraintes qui pèsent sur les teneurs des différents constituants. La première contrainte est la contrainte fondamentale des mélanges, c'est-à-dire que la somme des proportions de tous les produits qui participent au mélange est toujours égale à 100%. Cette contrainte a de nombreuses répercussions sur les modèles mathématiques de la réponse, sur les graphiques qui illustrent la disposition des points d'expériences et sur la présentation des résultats. Le deuxième type de contraintes est la fréquente présence de point limites hautes ou de limites basses sur les teneurs des constituants. En fin le dernier type de contraintes est représenté par des relations de somme ou de rapports constants entre les teneurs de certains constituants. C'est cette complexité qui explique l'obligation d'employer un logiciel spécifique conçu pour effectuer les calculs liés aux plans de mélange.

Pour résoudre les problèmes posés dans le cas des mélanges avec contraintes et pour conserver cette approche méthodologique, nous devons utiliser les logiciels modernes de construction des matrices d'expériences optimales.

Un plan D- optimal permet de couvrir la totalité d'un domaine quelle que soit sa forme. Nous remarquons qu'à l'exception du centre, les points choisis sont situés aux limites du domaine.

SCHEFFE (1958) propose que, dans le domaine expérimental défini par les  $q$  composants, la réponse expérimentale étudiée soit représentée par un polynôme de la forme (modèle quadratique) :

$$Y = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{23} x_2 x_3 + a_{13} x_1 x_3$$

Les proportions  $x_i$  des composants du mélange doivent respecter les contraintes :

$$x_i \geq 0 \quad \text{et} \quad \sum_i x_i = 1 \quad i = 1, 2, \dots, q$$

Le choix du modèle quadratique n'est pas aléatoire, car nous avons d'abord testé le modèle linéaire qui a révélé des écarts importants entre les valeurs observées et les valeurs calculées c'est pour cette raison que ce modèle n'a pas été retenu.

### 3.7. Construction du plan d'expériences

Dans le cas de notre étude nous avons besoin de deux plans d'expériences, ainsi les matrices d'expériences sont obtenues après l'introduction des différents facteurs dans le logiciel avec les niveaux bas et hauts (les contraintes de modélisation);

- a) Plan d'expérience n°1 ; Le cas de l'étude de l'influence de la formule sur l'apparence et les caractères de texture du chocolat noir :

En ce cas, les matrices d'expériences fournis par le logiciel sont représentées dans le tableau 3.3

Tableau 3.3 : La matrices d'expérience du plan D-optimal pour les mélanges beurre de cacao – masse de cacao – sucre – lécithine

Numéro d'essai	Ordre d'élaboration	Fraction de Masse de cacao	Fraction de Beurre de cacao	Fraction de Lécithine	Fraction de Sucre
1	10	0,458	0,131	0,001	0,410

2	3	0,560	0,025	0,005	0,410
3	14	0,300	0,289	0,001	0,410
4	16	0,560	0,027	0,003	0,410
5	11	0,362	0,227	0,001	0,410
6	13	0,559	0,030	0,001	0,410
7	6	0,560	0,027	0,003	0,410
8	4	0,429	0,160	0,001	0,410
9	8	0,536	0,049	0,005	0,410
10	9	0,385	0,200	0,005	0,410
11	7	0,495	0,090	0,005	0,410
12	2	0,559	0,030	0,001	0,410
13	15	0,338	0,247	0,005	0,410
14	1	0,300	0,289	0,001	0,410
15	5	0,338	0,247	0,005	0,410
16	12	0,560	0,027	0,003	0,410

b) Plan d'expérience n°2 : le cas du mélange de masse de cacao - beurre de cacao - farine d'orge torréfié - sucre - lecithine

Les matrices d'expériences sont représentées dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4: Matrices d'expérience pour le mélange du plan D-optimal pour le mélange masse de cacao - beurre de cacao - farine d'orge torréfié - sucre – lecithine.

Numéro d'essai	Ordre d'élaboration	Fraction de Masse de cacao	Fraction de Beurre de cacao	Fraction de Farine d'orge torréfiée	Fraction de Lecithine	Fraction de Sucre
1	14	0,400	0,149	0,035	0,005	0,41
2	5	0,342	0,180	0,061	0,005	0,41
3	6	0,40	0,149	0,035	0,005	0,41

4	12	0,40	0,097	0,087	0,005	0,41
5	11	0,325	0,162	0,096	0,005	0,41
6	2	0,40	0,097	0,087	0,005	0,41
7	1	0,30	0,254	0,030	0,005	0,41
8	8	0,372	0,182	0,030	0,005	0,41
9	4	0,350	0,134	0,10	0,005	0,41
10	10	0,370	0,149	0,065	0,005	0,41
11	3	0,30	0,190	0,094	0,005	0,41
12	9	0,302	0,221	0,061	0,005	0,41
13	13	0,30	0,254	0,030	0,005	0,41
14	7	0,335	0,219	0,03	0,005	0,41

### 3.8. Fabrication de produit

La préparation des essais a été réalisée à l'échelle industrielle, avec des pâtes de 537 Kg pour le premier plan d'expérience et à l'échelle miniaturée pour le deuxième plan d'expérience, avec des pâtes de 1,5 kg.

La matière première utilisée est fournie par la chocolaterie BIMO ainsi que la masse et le beurre de cacao sont issues d'un mélange de fève de cacao d'origine de Cote d'Ivoire, Haïti, Madagascar et l'Équateur, qui a subi les procédures de concassage, torréfaction et broyage au sein de la même entreprise.

En ce qui concerne la farine d'orge torréfié, 2 Kg de ce produit ont été fournis par la société française Ait ingrédient (Appendice A).

Le sucre utilisé dans toutes les préparations a subi un pré-broyage.

Dans le premier plan d'expériences ; le sucre, la masse de cacao et une partie de beurre de cacao sont mélangés au niveau de pétrin à une température de 45°C jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. pour la quantité de beurre

additionnée dans le pétrin ; on met une quantité qui nous permet d'obtenir une pâte molle qui peut passer par la suite entre les cylindres de la broyeuse sans aucun problème (une pâte qui ne soit pas liquide, ni dure), en ce cas-là une pâte un peu dure (pauvre en beurre de cacao) serre les cylindres ce qui provoque l'arrêt de la broyeuse (un système de sécurité), ainsi une pâte trop molle (riche en beurre de cacao) ne monte pas entre les cylindres de la broyeuse . Après l'étape de broyage la pâte passe à la conche pour subir un conchage à sec pendant 17heures. A la fin de conchage à sec, on rajoute la quantité restante de beurre de cacao et de lécithine et on actionne les rouleaux pour avoir le conchage liquide qui dure encore 2 heures.

Le diagramme illustré dans la figure3.1 explique les étapes de fabrication des essais ainsi que tous les paramètres en relation avec le procès.

Le deuxième plan d'expérience a été réalisé à l'échelle de laboratoire ; le sucre prés broyé, la masse de cacao, la farine d'orge et une partie de beurre sont mélangé dans un dispositif conçu spécialement pour faire le travail d'une conche, ceci va subir un conchage de deux heures et demi à une température de 60°C. La lécithine et la partie de beurre de cacao qui reste sont rajoutées dans les dernières 30 minutes de conchage.

Afin d'optimiser la formule de deuxième plan d'expérience ; la formule optimisée dans le premier plan d'expérience sera préparée à l'échelle de laboratoire avec les même conditions que les formules préparées dans le deuxième plan d'expérience et leurs paramètres de qualité mesurés vont servir comme étant une référence.

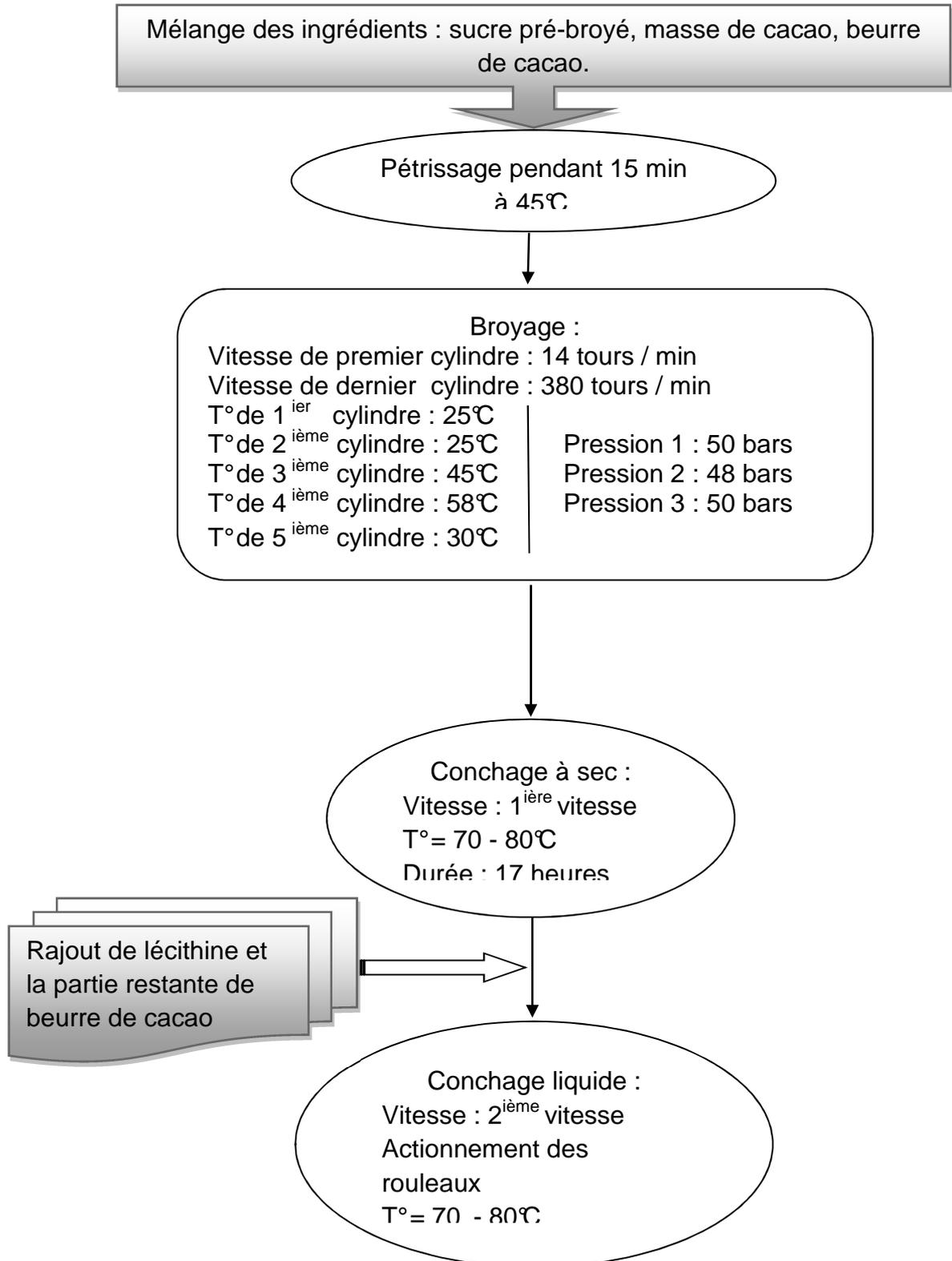


Figure 3.1: Digramme de fabrication des essais de premier plan d'expérience établi à l'échelle industrielle.

### 3.9. Caractérisation technique du matériel utilisé dans la préparation des échantillons

Il est très important de caractériser le matériel utilisé dans la préparation des échantillons vu l'interaction existante entre le type de matériel et les caractéristiques étudiées de chocolat formulé, ainsi le tableau 3.5 détail l'ensemble de ces caractéristiques.

Tableau 3.5 : Les caractéristiques techniques du principal matériel utilisé dans la préparation des échantillons.

Le matériel	marques et références	Description de la machine
Pétrin	Carle & Montanari	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pétrin à double paroi pour le système de réchauffement</li> <li>• Doté de deux vis hélicoïdales qui peuvent mélanger dans les 2 sens</li> </ul>
Broyeuse (figure 3.2)	Carle & Montanari : HFI/518	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Trémie de chargement automatique</li> <li>• Corps machine, avec cinq cylindres de laminage</li> <li>• Trémie de déchargement, basculante</li> <li>• Liste des données configurables:               <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Vitesse de 1<sup>er</sup> Cylindre : 10 - 40 tours /min</li> <li>➤ Vitesse des Cylindres 2-3-4-5: 350 - 500 tours /min</li> <li>➤ Pressions exercée par les Cylindres: 0 - 110 bars</li> <li>➤ Températures des Cylindres: 0 - 99°C</li> </ul> </li> <li>• Deux dispositifs laser mesurant aussi le niveau du produit entre le 1er et le 2ème</li> </ul>
Conche	Carle & Montanari :	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacité de conchage dépasse 3000</li> </ul>

(figure 3.3)	Clover 30	<p>Kg de pate</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Doté d'une double paroi pour le système de chauffage et de refroidissement avec une fourche de température réglable allant de 0 à 120°C</li> <li>• Un système d'agitation et de raclage à l'aide de 4 robustes agitateurs</li> <li>• Doter de deux vitesses <math>V_1</math> et <math>V_2</math> pour le fonctionnement des agitateurs</li> <li>• Équipé de 4 rouleaux actionnés lors de conchage liquide</li> </ul>
Dispositif utilisé pour la préparation à l'échelle de laboratoire	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Doté d'une double paroi pour le système de chauffage et de refroidissement avec une fourche de température réglable</li> <li>• Équipé d'un racleur agitateur transversal qui tourne à une vitesse de 200 tours/min</li> </ul>

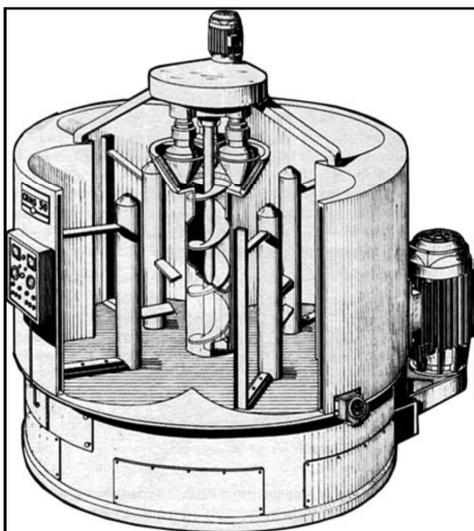


Figure 3.3 : Conche type Carle & Montanari Clover 30 [14].

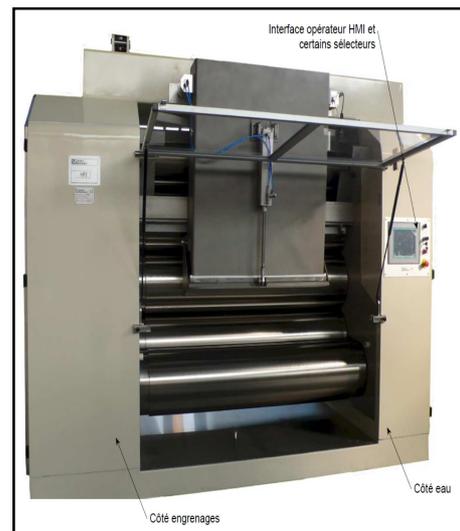


Figure 3.2: broyeuse type Carle & Montanari HFI/518 [96].

### 3.10. Méthodes d'analyse pour la caractérisation de la matière première et des essais

#### 3.10.1. Méthodes d'analyse pour la caractérisation de la matière première (les facteurs)

##### a) La masse de cacao

##### ▪ L'humidité :

L'humidité est déterminée selon la méthode OICCC n°3 (1952) ;

Principe : le produit analysé est mélangé à du sable pur et sec, puis étuvé jusqu'à poids constant, à une température de 100 – 102 °C. On pèse l'échantillon sec, c'est-à-dire les solides totaux.

##### ➤ Expression des résultats :

$$\% \text{ S.T.} = \frac{\text{Masse (S.T.)}}{\text{Masse (échantillon)}} \times 100$$

$$\% \text{ H}_2\text{O} = 100 - \% \text{ S.T}$$

S.T. : solides totaux

##### ▪ Le taux de beurre (la teneur en lipide) :

Extraction simple au Soxhlet selon la norme NF EN ISO 734-1 ;

Principe : L'aliment solide est pesé et placé dans une capsule de cellulose. L'échantillon est extrait en continu par de l'éther de pétrole à ébullition (P.E. 40°C) qui dissout graduellement la matière grasse. Le solvant contenant la matière grasse retourne dans le ballon par déversements successifs causés par un effet de siphon dans le coude latéral. Comme seul le solvant peut s'évaporer de nouveau, la matière grasse s'accumule dans le ballon jusqu'à ce que l'extraction soit complète. Une fois l'extraction terminée, l'éther est évaporé, généralement sur un évaporateur rotatif, et la matière grasse est pesée. Les capsules de cellulose sont perméables au solvant et à la matière grasse qui y est dissoute. Ces capsules sont jetables.

- Expression des résultats :

$$\% \text{ lipides} = \frac{M (\text{lipides}) \times 100}{M (\text{échantillon})}$$

- La finesse :

La finesse de la masse de cacao est déterminée à l'aide d'un micromètre (Palmer) [57], ceci par la dilution d'une goutte de la masse dans l'huile de vaseline et la disposition d'une petite quantité sur l'une des butées du micromètre. Par serrage on détermine l'épaisseur incompressible, en microns [99].

- b) Le beurre de cacao

- L'acidité :

L'acidité est mesurée selon la méthode IUPAC n°2.2 01 ;

Principe : Traitement d'une prise d'essai de beurre de cacao par un mélange d'éthanol et d'oxyde diéthylénique, puis titrage d'acides gras libres présents à l'aide d'une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium.

- Mode opératoire et expression des résultats (appendice B).
- Détermination du point de fusion : mesuré selon la norme NE. 1. 2.91, 1988.

Le point de fusion est la température à laquelle une matière grasse solidifiée dans un tube capillaire se ramollit jusqu'à tel point qu'elle remonte dans le tube.

Principe : Il est basé sur le passage de la matière grasse de l'état solide à l'état liquide sous l'effet de la chaleur, à une certaine température (maximum 35 °C).

- Mode opératoire (appendice C).
- L'indice de peroxyde : déterminé selon la norme NE. 1. 2. 98, 1988.

L'indice de peroxyde est la quantité du produit présent dans l'échantillon exprimée en meq g d'O<sub>2</sub> actif par 1000g du corps gras dans les conditions opératoires décrites.

Principe : C'est le traitement d'une prise d'essai en solution dans l'acide acétique et du chloroforme par une solution d'iodure de potassium (KI). Titration de l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium.

➤ Mode opératoire et expression des résultats (Appendice D).

c) Le sucre pré-broyé

- La finesse : Elle est déterminée selon la méthode OICCC n° 13 (1970).

Principe : consiste à un simple tamisage de sucre dans un tamis de mailles carrés d'ouverture 75 X 75 µm. ceci se passe dans un appareil s'appelle une tamiseuse à jet d'air qui combine entre l'aspiration et le mélange, ainsi le principe est basé sur la mesure de différence de masse de l'échantillon avant et après le tamisage.

➤ Expression des résultats

$$\text{Finesse en \%} = 100 - \left( \frac{R \times 100}{P_E} \right)$$

Soit :

R : masse résiduel

P<sub>E</sub>: masse d'essai (10g)

d) La farine de l'orge torréfié

- La finesse : elle est mesurée avec la même méthode citée précédemment dans le cas de sucre.
- L'humidité : elle est mesurée selon la norme NE.1.1-27-1985.

La teneur en eau est déterminée sur une partie d'aliquote de 1g d'échantillon étalée dans une capsule en porcelaine puis séché dans une étuve, à une température de 103°C

- Les cendres : selon la norme Algérienne NA.733-1990.

Principe : la farine est calcinée à 550 °C dans un four à moufle jusqu'à l'obtention d'une cendre blanchâtre de masse constant.

➤ Expression des résultats

$$\text{MO \%} = \frac{(M_1 - M_2) \cdot 100}{P}$$

Soit :

MO % : pourcentage de la matière organique ;

$M_1$  : masse de la capsule + prise d'essai ;

$M_2$  : masse de la capsule + cendres ;

P : masse de la prise d'essai.

La teneur en cendre Cd est calculée comme suite :

$$\%Cd = 100 - MO\%$$

- Détermination de la teneur en protéine (La méthode Kjeldahl) :

Principe : le principe de la méthode est basé sur la transformation de l'azote organique en sulfate d'ammonium sous l'action de l'acide sulfurique en présence de catalyseur, et dosé après déplacement en milieu alcalin et distillation sous forme d'ammonium [106].

- Mode opératoire et l'expression des résultats (Appendice D).
- Les lipides : méthode de Soxhlet selon la norme NF EN ISO 734-1.
- La teneur en fibre

Réalisé par la méthode de méthode Henneberg et Stohmann en 1860 appelée aussi la méthode en utilisant un extracteur des fibres brutes.

Principe : Elle consiste à traiter l'échantillon à analyser successivement avec de l'acide sulfurique et de la potasse. L'hydrolyse acide/ basique (à chaud) permet de solubiliser la quasi-totalité du contenu cellulaire à l'exception des fibres alimentaires et des sels minéraux.

- Mode opératoire et l'expression des résultats (Appendice E).

### 3.10.2. Méthodes d'analyse pour la caractérisation des essais

#### a) L'étude de comportement rhéologique

Il existe un grand nombre de rhéomètres mais nous nous limitons ici à la description de ceux utilisés dans ce travail.

Le choix de la méthode de mesure dépend essentiellement des grandeurs à déterminer. Dans notre cas, l'objectif final est de modéliser le comportement rhéologique du chocolat afin d'optimiser la formule. Nous cherchons donc à déterminer l'évolution de sa viscosité dans une gamme de gradient de vitesse à une température constante.

Nous utilisons le principe des rhéomètres rotatifs. Il s'agit d'imposer un gradient de vitesse entre une surface solide immobile, le stator, et une surface solide en rotation, le rotor. Le fluide à étudier se situe entre le rotor et le stator. Une vitesse de rotation est imposée au rotor et le couple de rotation résultant est mesuré. L'écoulement qui s'établit, s'il est laminaire, est ce qu'on appelle un écoulement de Couette. Il est alors possible, selon la géométrie du système, de relier le couple et la contrainte de cisaillement. Par exemple, pour un système de cylindres coaxiaux, l'expression de la contrainte de cisaillement en fonction du couple mesuré est la suivante :

$$\tau_r = \frac{C}{2\pi r^2 L}$$

Où :

$\tau_r$  : est la contrainte de cisaillement au rayon  $r_f$  au sein du fluide [Pa] ;

$C$  : est le couple [N.m] ;

$r$  : est le rayon d'une couche de fluide [m] ;

$L$  : est la longueur des cylindres [m].

Dans ce travail, une géométrie à cylindres coaxiaux est utilisée (principe de la couette). Cette géométrie permet d'avoir un gradient de vitesse pratiquement constant le long de l'entrefer. Un viscosimètre rotatif type METTLER RM180 Rheomat est utilisé. C'est un viscosimètre à gradient de vitesse imposé, le système est thermostaté par un bain marée. Dans ce cas nous allons utiliser le système de mesure 2.2 et 3.3 selon la consistance de chocolat.

#### ➤ Protocole

⇒ Préparation des échantillons

Pour mesurer la viscosité du chocolat liquide il faut préalablement éliminer toutes formes cristallines. Pour ce faire, le chocolat est fondu au bain marie à 50°C. Quand le chocolat est complètement liquide, nous le versons dans le viscosimètre dont la température du bain thermostaté est à 40 °C. Un cisaillement de  $5 \text{ s}^{-1}$  est imposé pendant 5 minutes afin d'homogénéiser la température au sein de l'échantillon. Le cisaillement est ensuite arrêté pendant 10 secondes avant de commencer la mesure.

⇒ Méthode de mesure :

La procédure recommandée par l'IOCCC est la suivante :

1. Augmentation du gradient de vitesse de  $2 \text{ s}^{-1}$  à  $50 \text{ s}^{-1}$  en 3 minutes ;
2. Maintien du gradient de vitesse à  $50 \text{ s}^{-1}$  pendant 1 minute ;
3. Diminution du gradient de vitesse de  $50 \text{ s}^{-1}$  à  $2 \text{ s}^{-1}$  en 3 minutes.

b) La couleur

La couleur est mesurée par un colorimètre portable (type Minolta 2500d) étalonné à l'aide des standards sous forme de plaques circulaires noir et blanc. Après la solidification du chocolat étalé sur un papier contraste (moitié blanc et moitié noir), le colorimètre transforme l'image de la surface de chocolat en valeurs de tri-stimulus XYZ, qui seront encore transformés en système de CIELAB [107], [108] :

- $L^*$  représente l'axe des luminances, on le considère également comme l'axe des niveaux de gris (de noir vers le blanc) avec des valeurs de 0 (noir) à 100 (blanc) [109] ;

$a^*$  et  $b^*$  représentent la chrominance, ils sont construits respectivement sur deux oppositions de couleurs : le vert vers le rouge, le bleu et le jaune avec des valeurs allant de -120 à +120 [110].

En plus de ces composants et pour pouvoir situer notre couleur dans l'espace nous allons calculer :

- Le chroma  $C^*$  qui décrit la distance de la couleur référencée (lieu de la couleur dans l'espace) à l'axe neutre, ce paramètre est calculé par la formule suivante :

$$(C^*) = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

- L'angle de teinte ( $h^\circ$ ) qui décrit l'angle entre le vecteur déterminé par la couleur référencée et l'origine du repère, et le vecteur directeur de l'axe des abscisses [111]. Cet angle est exprimé en degrés, il est calculé selon la formule suivante :

$$(h^\circ) = \arctan (b^*/a^*)$$

#### c) La pénétrabilité

Ce paramètre est mesuré par un pénétromètre à aiguille de type Geometra - SA CH 5036, selon la méthode modifiée de Braipson, Danthine et Deroanne (2004). Dans ce cas les échantillons de chocolat sont fondus à une température de 60°C puis versés dans des gobelets normalisés et incubés à 15°C pendant 16 heures avant de procéder au test sur pénétromètre. Au terme de cette période, les échantillons ont été réincubés à 20°C pendant 1 heure. Pendant la réalisation du test on maintient la température de la chambre à  $20 \pm 0.1$  °C, ainsi on libère l'aiguille chargée ( $100g \pm 0,1$ ) pendant une durée de 5 sec et on mesure la profondeur en mm, cette mesure s'effectue dans 3 endroits par échantillon (gobelet).

#### d) La flexion

Ce test mesure la résistance à la pliure ceci est mesuré par un appareil (type contrôle) appliquant le principe du pliage à trois points [57], sur une éprouvette de chocolat de dimension de 16 X4X 4cm à une température de 6°C.

#### e) La compression

Le compressimètre (type contrôle), mesure la force nécessaire jusqu'à la rupture ou l'écrasement [57], dans ce cas la vitesse de charge est fixée à 10 mm/min. ainsi la force de compression est donnée en kilo newton. Ceci est réalisé

sur les deux bords récupérés de l'éprouvette utilisée dans le test de flexion, la température est gardée toujours à 6°C.

f) Test de dégustation

Ce test se réfère à la norme AFNOR V 096-012. 12-75

Dans ce cas nous allons réaliser un test de dégustation selon le principe de comparaison par paire, où les échantillons préparés dans le deuxième plan d'expérience seront comparés avec un échantillon préparé à partir de la formule optimisée dans le premier plan et dans les mêmes conditions de préparation de deuxième plan d'expérience, en se basant sur les critères de goût sucré et cacaoté. Pour un intervalle allant de +20 à -20 en passant par le zéro qui représente le témoin. Le signe (+) signifie que l'échantillon présente plus de goût sucré et cacaoté et le contraire pour le signe (-). 10 personnes ont participé à ce test, la plupart d'entre eux possèdent une expérience dans le domaine de la chocolaterie.

## CHAPITRE 4

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### 4.1. Résultat des analyses physico-chimiques de la matière première :

##### a) Masse de cacao

Le tableau suivant résume les résultats des analyses physico-chimiques réalisées sur la masse de cacao ;

Tableau 4.1: Caractérisation physico-chimique de la masse de cacao

	L'humidité(%)	Teneur en beurre (%)	La finesse (µm)
Le résultat	0,8	53,05	40
Normes FCC (2002)	≤ 1,3	48 -56	-

##### ▪ L'humidité

D'après le résultat, on observe clairement que l'humidité de la masse de cacao est conforme aux normes FCC (2000).

Cette humidité est la résultante d'une torréfaction en mode continu de la fève de cacao à une température de 150-160°C. Ce type de torréfacteur situe l'humidité finale entre 0,7 à 1%.

L'humidité de la masse joue un rôle important. Elle agit à deux titres :

- En tant que composé volatil, qui s'évapore partiellement lors du conchage à sec, aidant ainsi l'élimination des arômes indésirables. Pour cette raison, certains fabricants préfèrent des masses à plus de 2,5% d'humidité ;
- En tant que participant à la viscosité de la masse, par là à la texture du produit mis à concher à sec, et donc l'efficacité de cette phase de fabrication.

Donc, cette humidité sera éliminée dans la plus part au cours du conchage. Le chocolat fondu a généralement un taux d'humidité entre 0,5 et 1,5%, principalement dans les particules solides de cacao, celle-ci n'affecte pas l'écoulement du chocolat. Cependant à une humidité très élevée les particules de sucre forment des grumeaux graveleux, et l'humidité à la surface de ces particules augmente la friction et la viscosité apparente. En effet d'après Beckett (2000), pour chaque 0,3% d'humidité supplémentaire dans le chocolat en fin du conchage, le fabricant doit ajouter un supplément de beurre de cacao de 1% pour corriger la viscosité, étant donné que le beurre de cacao est le composant le plus coûteux dans le chocolat, donc il est important que l'eau «libre» soit retirée autant que possible. Ainsi une humidité de 4 - 3% augmente nettement la viscosité et la contrainte seuil du chocolat [116].

- Taux de la matière grasse (teneur en beurre de cacao)

Le résultat obtenu lors de la mesure de la teneur en beurre de la masse a montré une conformité aux normes FCC (2000). Cette teneur est variable en fonction du type des grains (la variété de cacaoyer) et les conditions climatiques [117].

Ainsi les fèves provenant de cabosses immatures présentent une teneur en beurre nettement plus faible que la normale [118].

Des études récentes de Do et *al.* (2007) ont montré qu'un chocolat formulé avec du cacao solide de haute teneur en matières grasses contient moins de graisses libres ce qui influe sur la viscosité du chocolat à l'état fondu, étant donné que seul la matière grasse libre contribue à l'aptitude de l'écoulement du chocolat.

- La finesse

Ce caractère n'est pas intéressant pour le premier plan d'expérience car cette masse passe par la broyeuse ce qui rend cette dernière plus fine.

Mais dans le cas du deuxième plan d'expérience, la finesse de la masse a un rôle primordial, car cette dernière ne subit pas de broyage, elle est mélangée directement dans le dispositif pour être concher.

La finesse influe directement sur les propriétés rhéologiques et la microstructure du chocolat ainsi que sa texture [116], [120].

Selon Afoakwa et al (2007), la qualité rhéologique d'un chocolat noir dépend de la distribution des particules solides (la finesse). Ce paramètre influence aussi l'apparence du chocolat noir [121].

A noter que les fines particules solides, inférieurs à 5  $\mu\text{m}$ , influencent la viscosité et surtout la limite d'écoulement dans des mauvais sens, puisqu'elles les augmentent. Il est donc nécessaire d'utiliser en chocolaterie des masses les plus pauvres possible en fines particules [122].

#### b) Le beurre de cacao

Les résultats des analyses physicochimiques du beurre de cacao sont représentés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2: Résultats des analyses physico-chimiques de beurre de cacao.

	Point de fusion (°C)	L'acidité (%)	L'indice de peroxyde (meq / Kg)
Résultat	33	1,97	1,2
Norme FCC (2002)	30 - 35	0,5 – 1,75	< 2

#### ▪ L'indice de peroxyde

Les premiers produits formés par oxydation sont les peroxydes ou les hydroperoxydes qui évoluent ensuite vers des structures plus stables : produits volatils et produits non volatils. L'indice de peroxyde est un critère très utile et d'une sensibilité satisfaisante pour apprécier les premières étapes d'une détérioration oxydative [123].

Dans notre cas l'indice de peroxyde est situé dans la norme car nous avons utilisé un beurre frais, issu juste après le pressage de la masse.

#### ▪ Point de fusion

Le point de fusion de beurre de cacao utilisé dans les préparations est conforme aux normes FCC (2000). Le point de fusion est lié au génotype de la

plante et à la pureté du beurre de cacao. Ce point ne doit pas être supérieur à 43°C pour une graisse alimentaire, car elle serait mal digérée [124].

D'après Ghotra *et al.* (2002) les graisses et les huiles contenant des acides gras saturés à longues chaînes ont des points de fusions plus élevés que les acides gras polyinsaturés ou à courte chaînes. Le point de fusion obtenu est en relation directe avec la composition chimique en acides gras de beurre de cacao.

Zhang *et al.* (2005) expliquent que l'estimation du point de fusion donne une idée sur le comportement rhéologique et n'est pas fonction de la cristallinité, car celle-ci peut être influencée par les additifs. Il est toutefois fortement dépendant de la composition du corps gras en acides gras et triglycérides.

Les huiles végétales montrent des points de fusions élevés après interestérisation, alors que les corps gras d'origine animale (comme le beurre) ne manifestent que de légères modifications. Ceci s'explique en partie par la distribution intra position des acides gras au sein des triglycérides. Dans les huiles végétales, les acides palmitique et stéarique sont distribués principalement sur les positions 1 et 3 (sur le carbone n°1 et n°3), pour former des triglycérides symétriques de type SUS (Saturated Unsaturated Saturated). Par ailleurs, les corps gras d'origine animale montrent des modèles de distribution différents car les acides gras saturés (palmitique et stéarique) sont distribués sur les trois positions *sn* du triglycéride et forment ainsi les deux isomères SUS et SSU [127].

- L'acidité

L'acidité est le pourcentage d'acides gras libres. Elle est exprimée conventionnellement selon la nature du corps gras en acide oléique pour la grande majorité des corps gras, palmitique pour l'huile de palme, ou laurique pour les graisses lauriques (coprah, palmiste) [123].

Le résultat obtenu représente le pourcentage en acide oléique toutefois ce dernier ne correspond pas à la norme. Cette acidité est représentative de l'altération hydraulique du beurre qui se développe dans le fruit (fève de cacao), occasionné par la fragilité génétique de certaines variétés mais aussi, par l'influence de certaines précautions prises lors de la récolte ou bien le stockage.

En chocolaterie ; le conchage élimine Une partie de cette acidité représentée par les acides volatils.

Il faut se rappeler que le beurre utilisé est un beurre naturel qui n'a subi aucun traitement de désacidification ou neutralisation.

Selon De Ginestel (2003) et Gunstone et *al.* (1992), il existe deux méthodes pour abaisser l'acidité des beurres provenant des fèves très acides ayant été conservées à l'humidité : la distillation et la neutralisation ;

La distillation est un procédé physique qui consiste à distiller une partie des acides gras libre dans un dispositif bien adapté.

La neutralisation est un procédé chimique qui consiste à former des savons de sodium avec les acides gras libres. Le coupage des beurres neutralisés par des beurres acides permet d'obtention des beurres d'acidité acceptable.

c) La finesse de sucre pré-broyé

Le sucre pré-broyé utilisé a une finesse de 55% c.à.d. que 45% des particules de sucre ont une taille supérieure à 75 $\mu$ m.

Ce paramètre est très intéressant dans le deuxième plan d'expérience car dans le cas présent la pâte de chocolat ne passe pas par la broyeuse, de ce fait les démentions de sucre ne changent pas pendant le procès.

Dans le premier plan d'expérience et après le pétrissage, la pâte de chocolat passe par la broyeuse afin de réduire la taille du sucre et l'amener à une finesse comprise entre 15-35  $\mu$ m [115], [130].

La finesse comme nous l'avons cité déjà a une influence sur la texture et l'apparence du chocolat noir [119], [131].

d) La farine d'orge torréfié

Les résultats de la caractérisation physico-chimique de farine d'orge torréfié utilisée dans la formulation au niveau du deuxième plan d'expérience sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 4.3: Caractérisation physico-chimique de la farine d'orge torréfié

	La finesse (%)	Humidité (%)	Les protéines (%)	Les lipides (%)	Les cendres (%)	Les fibres (%)
Résultats	65,8	7	7,87	2,4	1,46	4,24

En comparant ces résultats avec la composition de la poudre de cacao, cette dernière contient à peu près 3% d'humidité, 12 à 25% de lipide, 18 à 22% des protéines et 40% de glucides dont 11% de glucides assimilables. La finesse de la poudre de cacao doit être à 85% < 75  $\mu\text{m}$  [132].

## 4.2. Plan d'expérience n°1

### 4.2.1. Etude rhéologique

Les courbes rhéologiques d'écoulement et de viscosité, traçant respectivement la contrainte de cisaillement et la viscosité en fonction de taux de cisaillement . En ce qui concerne le modèle rhéologique du chocolat noir, nous avons trouvé que le modèle de Casson est le plus adapté pour le chocolat, ceci après la comparaison des coefficients de corrélation. Ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_p^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}$$

Avec :

$\tau$  : La contrainte de cisaillement (Pa) ;

$\tau_c$ : La contrainte seuil (Pa) ;

$\eta_p$ : viscosité plastique de Casson (Pa.s) ;

$\dot{\gamma}$  : Le taux de cisaillement (s<sup>-1</sup>).

Ce modèle est souvent le plus utilisé pour la caractérisation rhéologique du chocolat [133], [134], ainsi que c'est le modèle recommandé par l'OCCC [135].

Les courbes de viscosité ainsi que les courbes de l'écoulement des différentes préparations sont représentées dans les figures ci-dessous :

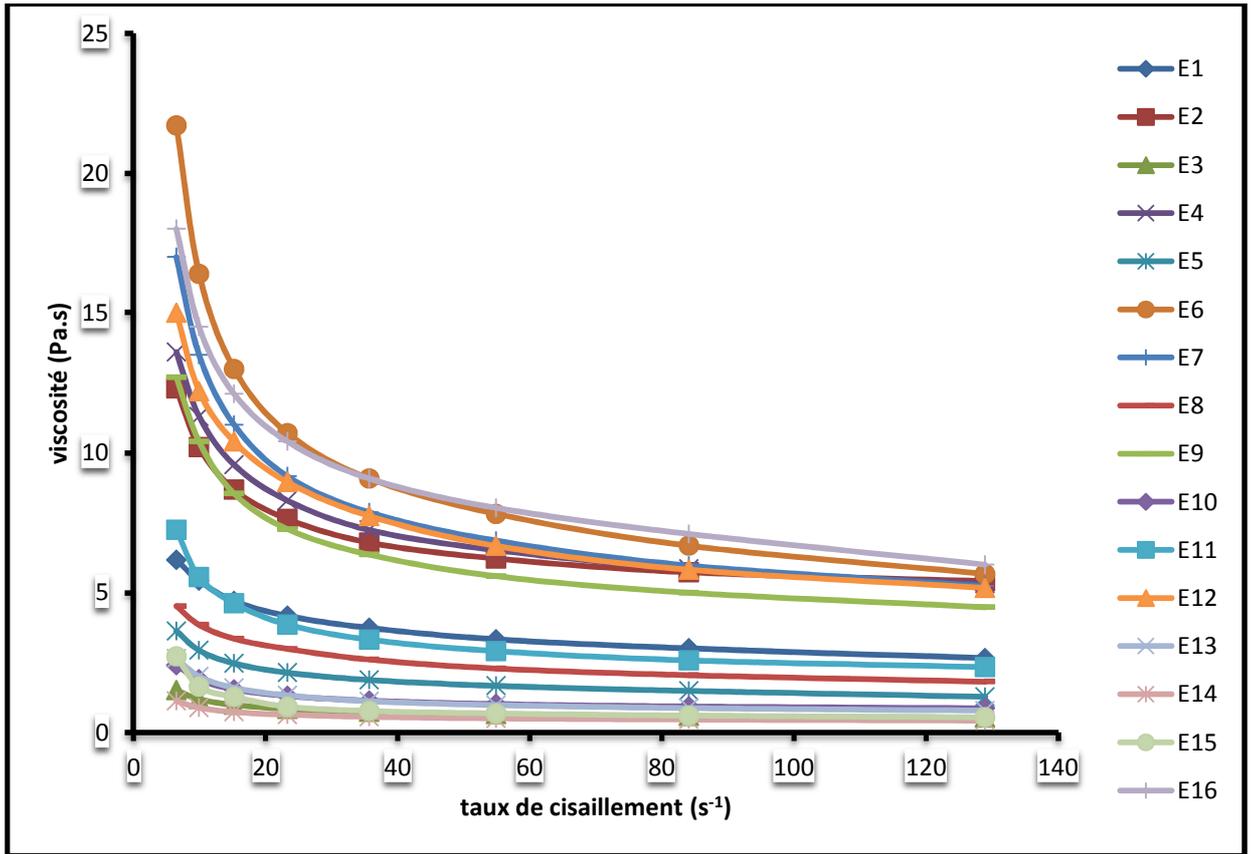


Figure 4.1 : courbes de viscosité de l'ensemble des essais.

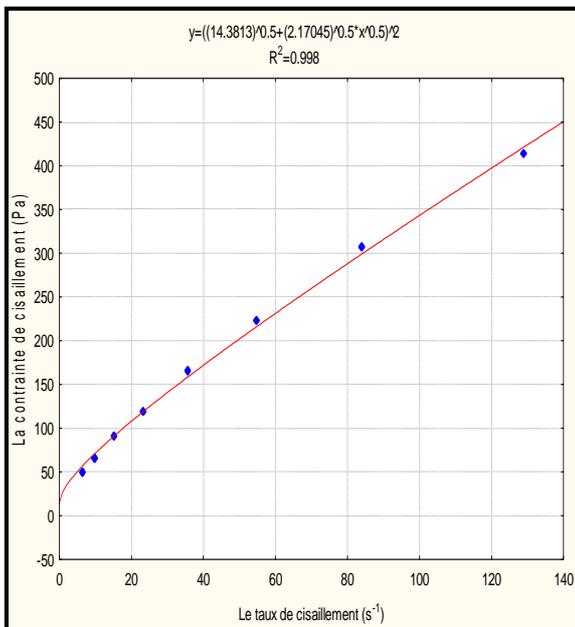


Figure 4.2: Courbe d'écoulement de l'essai E1 ajustée selon le modèle de Casson.

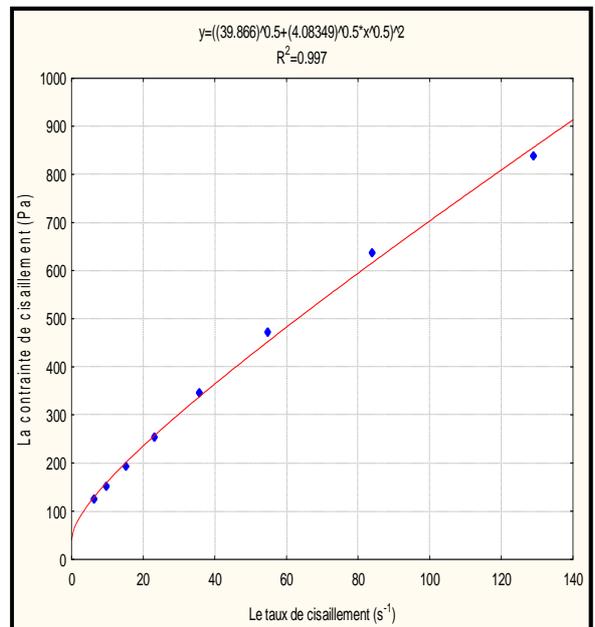


Figure 4.3: Courbe d'écoulement de l'essai E2 ajustée selon le modèle de Casson

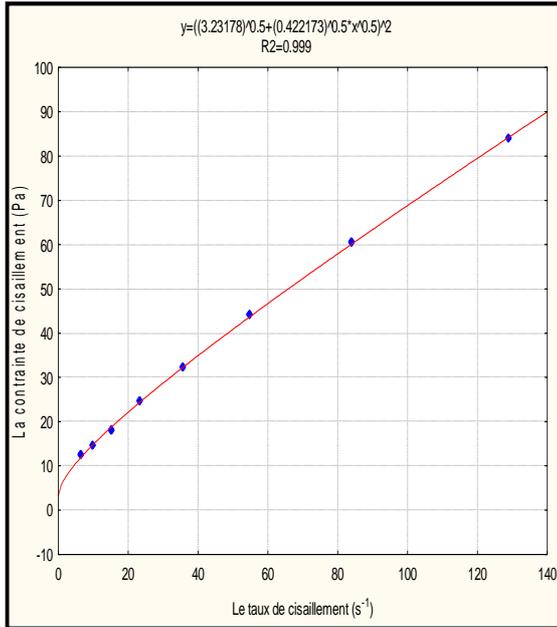


Figure 4.4: Courbe d'écoulement de l'essai E3 ajustée selon le modèle de Casson.

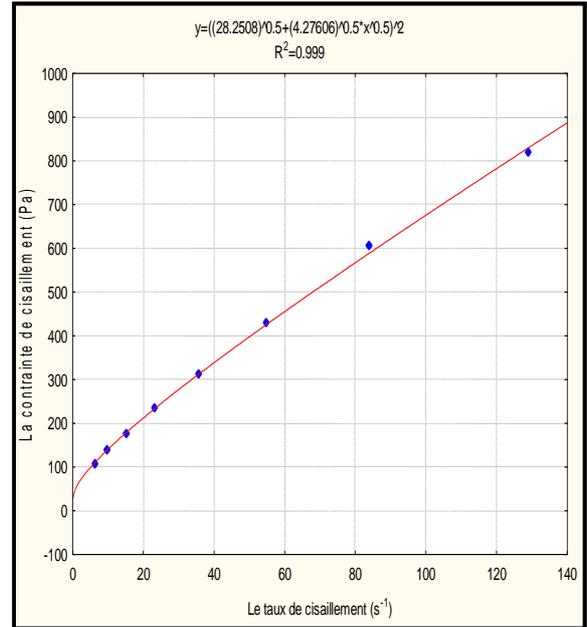


Figure 4.5: Courbe d'écoulement de l'essai E4 ajustée selon le modèle de Casson.

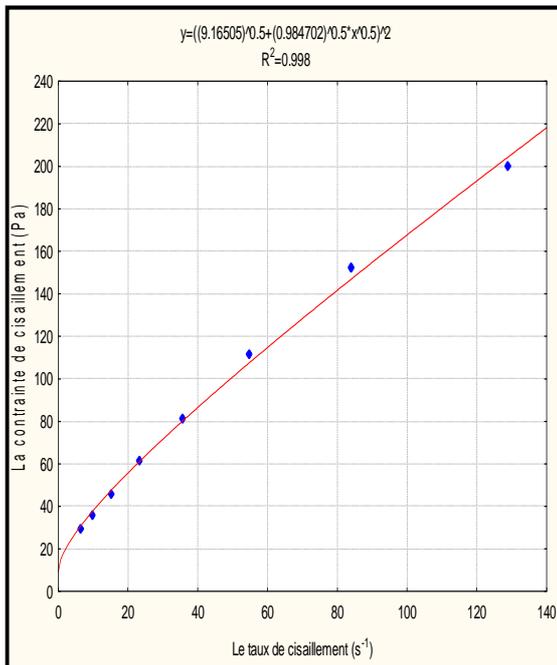


Figure 4.6: Courbe d'écoulement de l'essai E5 ajustée selon le modèle de Casson.

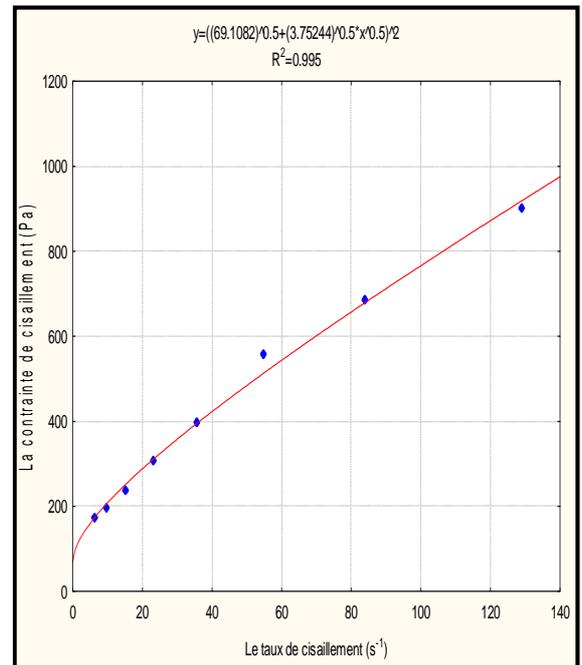


Figure 4.7: Courbe d'écoulement de l'essai E6 ajustée selon le modèle de Casson.

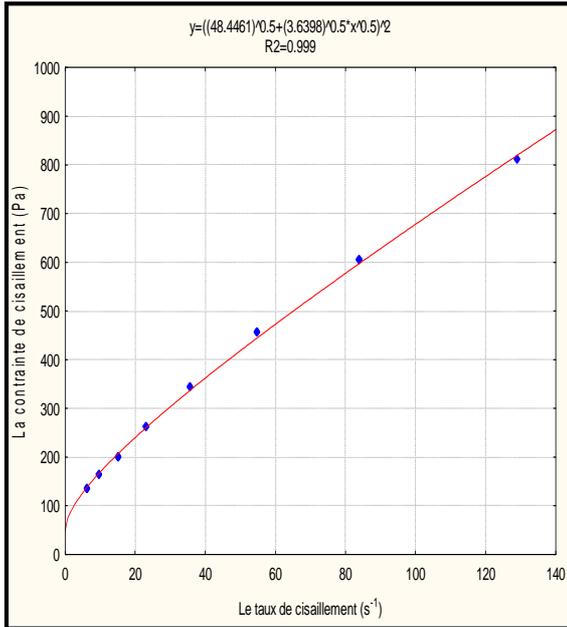


Figure 4.8: Courbe d'écoulement de l'essai E7 ajustée selon le modèle de Casson.

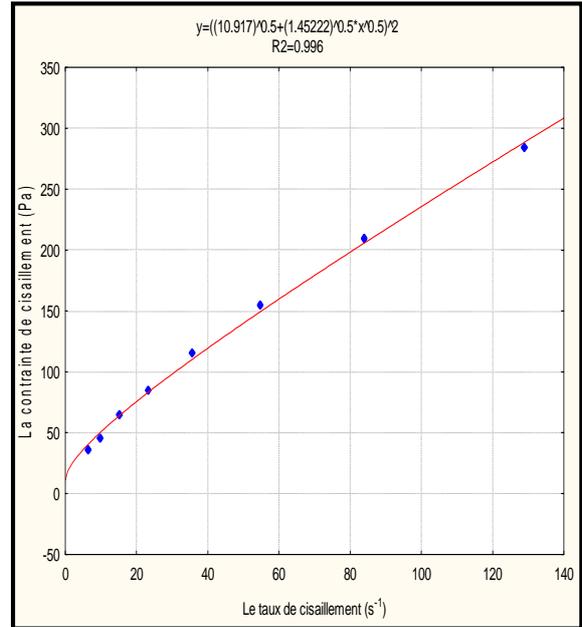


Figure 4.9: Courbe d'écoulement de l'essai E8 ajustée selon le modèle de Casson.

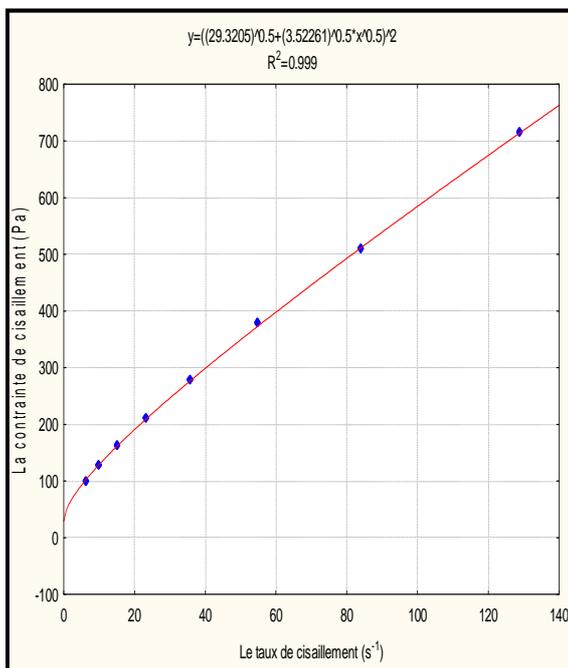


Figure 4.10: Courbe d'écoulement de l'essai E9 ajustée selon le modèle de Casson.

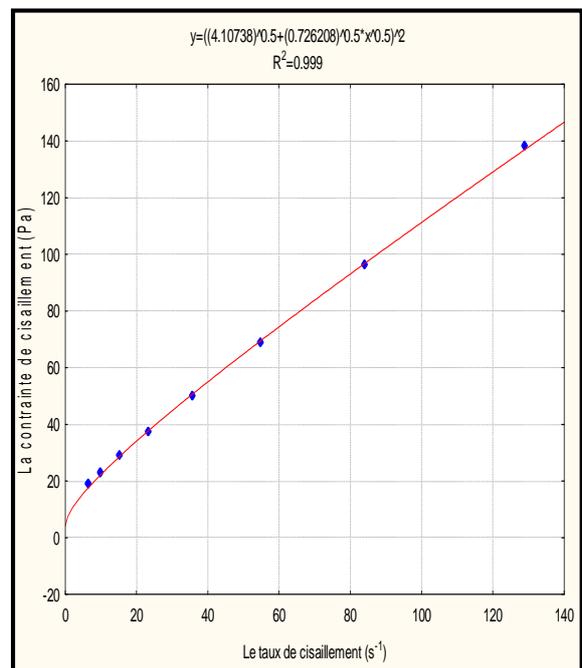


Figure 4.11: Courbe d'écoulement de l'essai E10 ajustée selon le modèle de Casson.

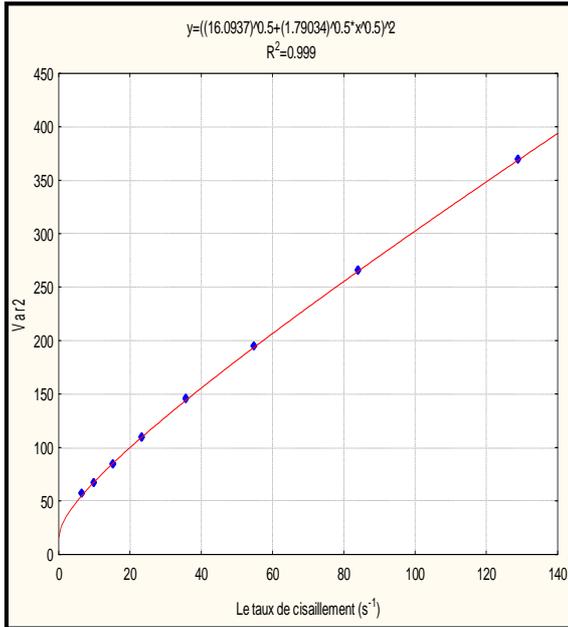


Figure 4.12: Courbe d'écoulement de l'essai E11 ajustée selon le modèle de Casson.

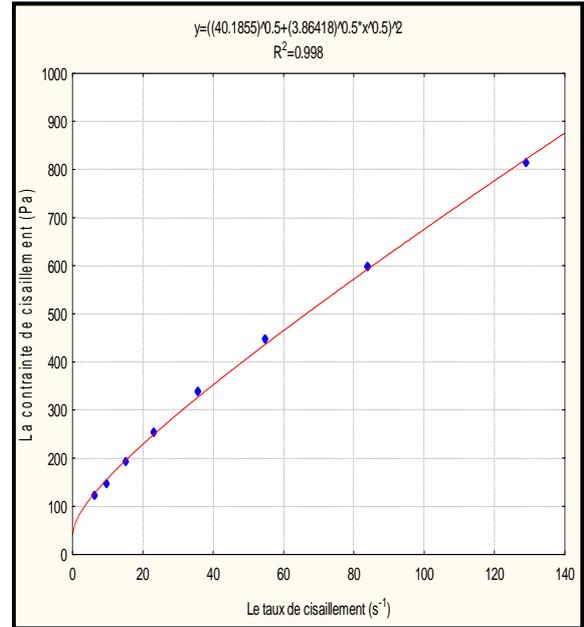


Figure 4.13: Courbe d'écoulement de l'essai E12 ajustée selon le modèle de Casson.

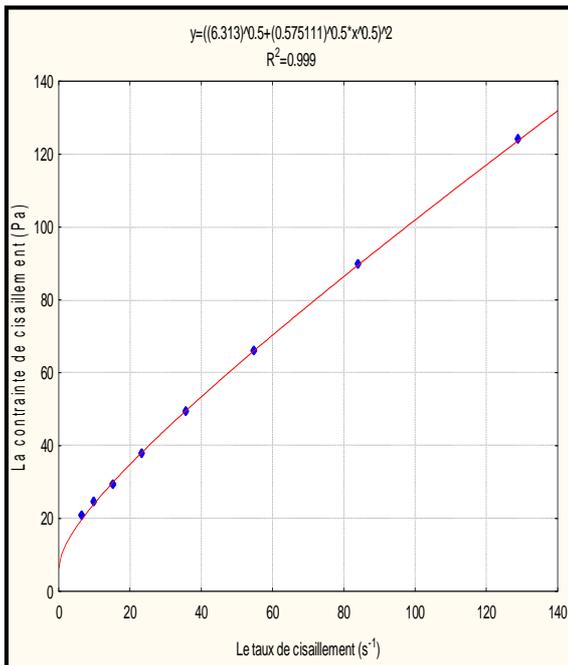


Figure 4.14: Courbe d'écoulement de l'essai E13 ajustée selon le modèle de Casson.

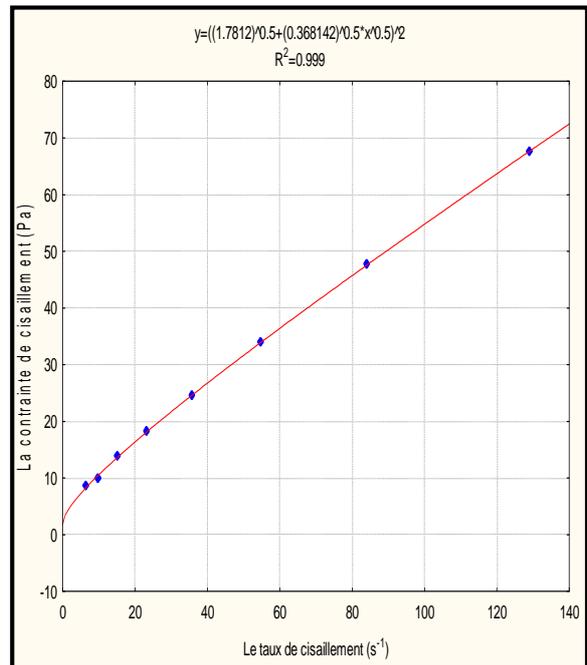


Figure 4.15: Courbe d'écoulement de l'essai E14 ajustée selon le modèle de Casson.

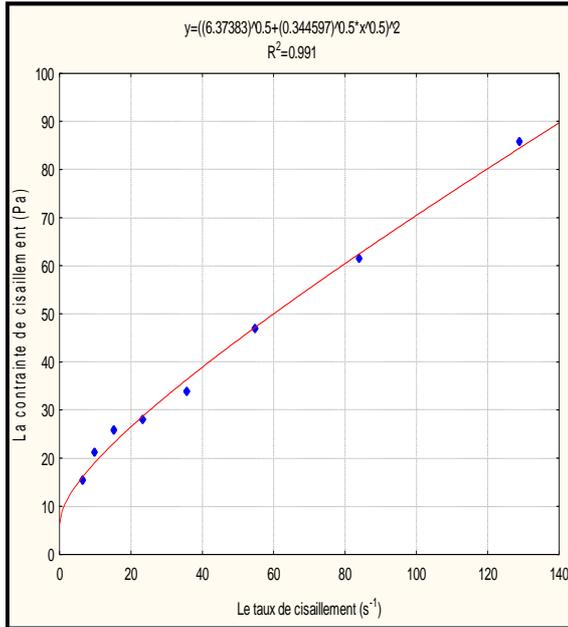


Figure 4.16: Courbe d'écoulement de l'essai E15 ajustée selon le modèle de Casson.

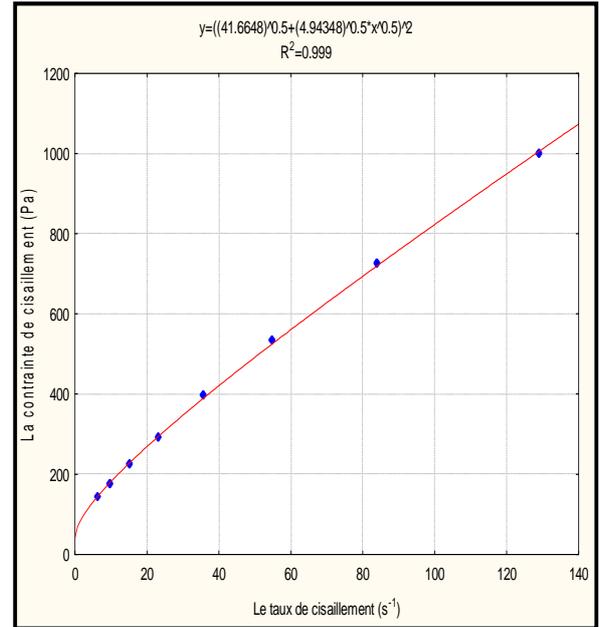


Figure 4.17: Courbe d'écoulement de l'essai E16 ajustée selon le modèle de Casson.

Les courbes de viscosité illustrent pour l'ensemble des essais formulés, une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement, montrant ainsi un écoulement non newtonien. Ces courbes exposent bien leurs comportements qui sont non newtonien, ce qui veut dire que notre produit possède à la fois les propriétés visqueuses d'un liquide et les propriétés élastiques d'un solide. Ce sont donc des fluides réofluidifiants (pseudoplastiques).

D'après Voltz, et *al.* (1997), le chocolat liquide à un comportement non newtonien et son comportement rhéologique détermine les conditions de traitement adoptées industriellement. Le chocolat est une suspension concentrée, les particules de sucre et de cacao sont recouvertes d'une mince couche de phospholipides. A courte distance, il existe une interaction entre ces particules, formant une microstructure qui se rompt lorsque le cisaillement augmente. C'est ce phénomène qui est à l'origine du comportement réofluidifiant du chocolat. A notre connaissance il n'y a pas de théorie définissant la nature de ces interactions [137].

Dans notre cas ; pour un gradient de vitesse de  $6,46 \text{ s}^{-1}$  la viscosité se situe entre les valeurs 21,7 et 1,13 Pa.s, cette dernière diminue avec l'augmentation de gradient de vitesse pour atteindre des valeurs entre 5,67 et 0,428 Pa.s correspondant à un gradient de vitesse de  $127 \text{ s}^{-1}$  pour l'ensemble des essais. Ainsi on remarque que la rhéofluidité diminue avec la hausse de la concentration en beurre de cacao. Tout comme l'illustre l'essai E14 dont la contenance en beurre de cacao est de 30%, la viscosité passe de 1,13 à 0,423 Pa.s dans un intervalle de gradient de vitesse entre  $6,46-129 \text{ s}^{-1}$ , hors, dans le cas de l'essai E6 avec 2,9% de beurre de cacao la viscosité passe de 21,7 à 5,65 Pa.s dans le même intervalle de gradient de vitesse. Ce phénomène s'explique par la dilution de la suspension du chocolat par le beurre de cacao, ce qui augmente ainsi la fluidité de la suspension. Par ailleurs, le même phénomène est constaté avec l'ajout de la quantité de lécithine en comparant les essais E6, E4 et E2 contenant pratiquement les mêmes taux de beurre et de masse de cacao avec différent pourcentage en lécithine.

Les paramètres rhéologiques (contrainte seuil et viscosité de Casson) tirés des courbes d'écoulement des différents essais sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 4.4 : Paramètres rhéologiques pour chaque essai formulé.

Essai	La contrainte seuil (Pa)	La viscosité de Casson (Pa.s)	R <sup>2</sup>
E1	14,38	2,17	0,998
E2	39,86	4,08	0,997
E3	3,23	0,42	0,999
E4	28,25	4,27	0,999
E5	9,16	0,98	0,998
E6	69,1	3,75	0,995
E7	48,44	3,63	0,999
E8	10,91	1,45	0,996
E9	29,32	3,52	0,999
E10	4,1	0,72	0,999
E11	16,09	1,79	0,999

E12	40,18	3,86	0,998
E13	6,31	0,57	0,999
E14	1,78	0,36	0,999
E15	6,37	0,34	0,991
E16	41,66	4,94	0,999

En ce qui concerne le modèle théorique d'ajustement proposé (modèle de Casson), on remarque que les coefficients de corrélation  $R^2$  sont très proches de 1 pour toutes les formulations (voir Tableau 4.4). Ceci nous porte à conclure que le modèle de Casson est parfaitement adéquat.

#### 4.2.1.1. Modélisation des paramètres rhéologiques :

La modélisation mathématiques et sa vérification sont menées selon le schéma suivant :

- tests statistiques (test de validité) : le  $R^2$ , le  $R^2$  ajusté,
- calcul de coefficients du modèle,
- tracés des courbes de la variation de la réponse en fonction de chaque facteur.
- tracés de la variation des valeurs expérimentaux en fonction de valeurs prédites.

##### 4.2.1.1.1. Etablissement des modèles

Afin d'avoir les modèles et les coefficients de modélisation, les résultats obtenus seront introduits dans le logiciel Design Expert 7. Ces coefficients permettent d'établir les valeurs prédictives de la réponse à n'importe quelle formule. Les modèles mathématiques obtenus dans les deux réponses sont des modèles linéaires qui s'écrivent de la manière suivante :

$$\text{contrainte seuil (Pa)} = +0.86197x_1 - 0.82108x_2 - 19.02271x_3$$

$$\text{viscosité de Casson (Pa.s)} = +0.077032x_1 - 0.076092x_2 - 0.74397x_3$$

Où:

$x_1$  : La teneur en masse de cacao ;

$x_2$  : la teneur en berre de cacao ;

$x_3$  : la teneur en lécithine.

#### 4.2.1.1.2. Evaluation des modèles

Le model proposé est évalué par le calcul de  $R^2$  et  $R^2$  ajusté, ces dernier sont fournit par le meme logiciel. Le tableau ci-dessous donne la valeur de  $R^2$  et  $R^2$  ajusté pour chaque modele

Tableau 4.5: Les valeurs de  $R^2$  et  $R^2$  ajusté.

	contrainte seuil	Viscosité de Casson
$R^2$	0.7701	0 ,9197
$R^2$ ajusté	0.7347	0,9073

Les valeurs de  $R^2$  indiquent que les modèles illustrent correctement les résultats, et les valeurs de  $R^2$  ajusté confirment que les modèles représentent bien les résultats et que l'ajustement est acceptable. Les modèles sont donc bien ajustés, et seront déclarés globalement significatifs. Cet ajustement s'explique bien sur les courbes traçant les valeurs prédites en fonction des valeurs observées pour chaque réponse (figure 4.18).

#### 4.2.1.1.3. Tracés des courbes de la variation des réponses en fonctions de chaque facteur

Sur des graphiques on porte les valeurs des réponses (seuil d'écoulement et viscosité de Casson) en fonction de pourcentage massique de chaque ingrédient utilisé (masse, beurre de cacao et lécithine), comme montre les figures 4.20.

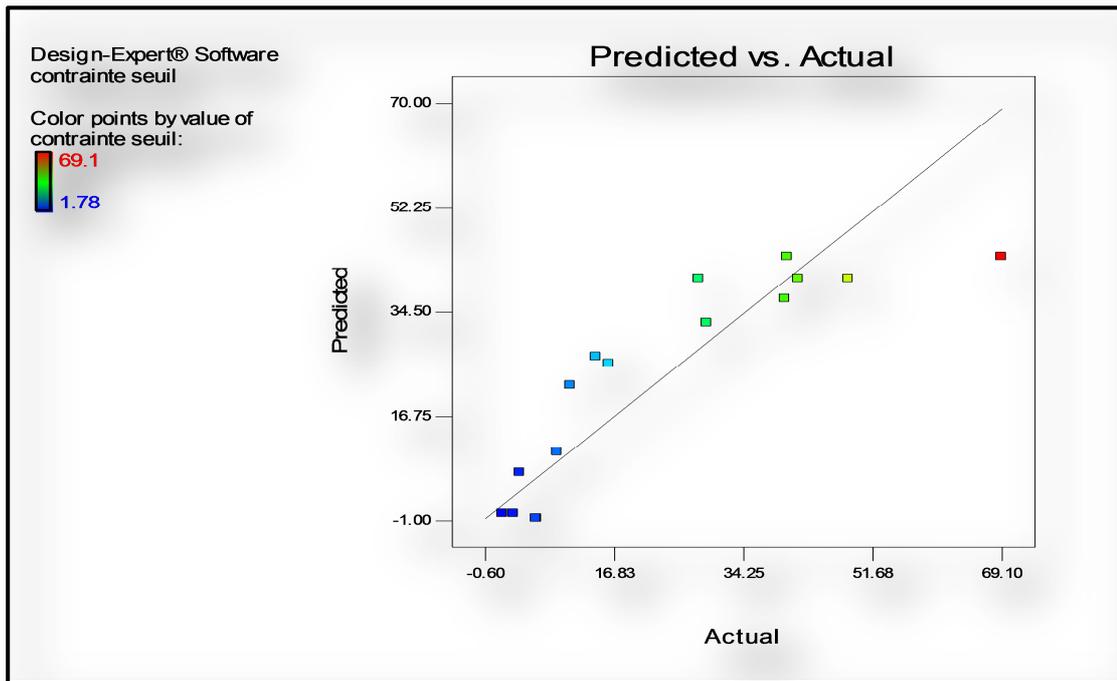


Figure 4.18: Variation des valeurs de la contrainte seuil prédites en fonction de ces valeurs observées.

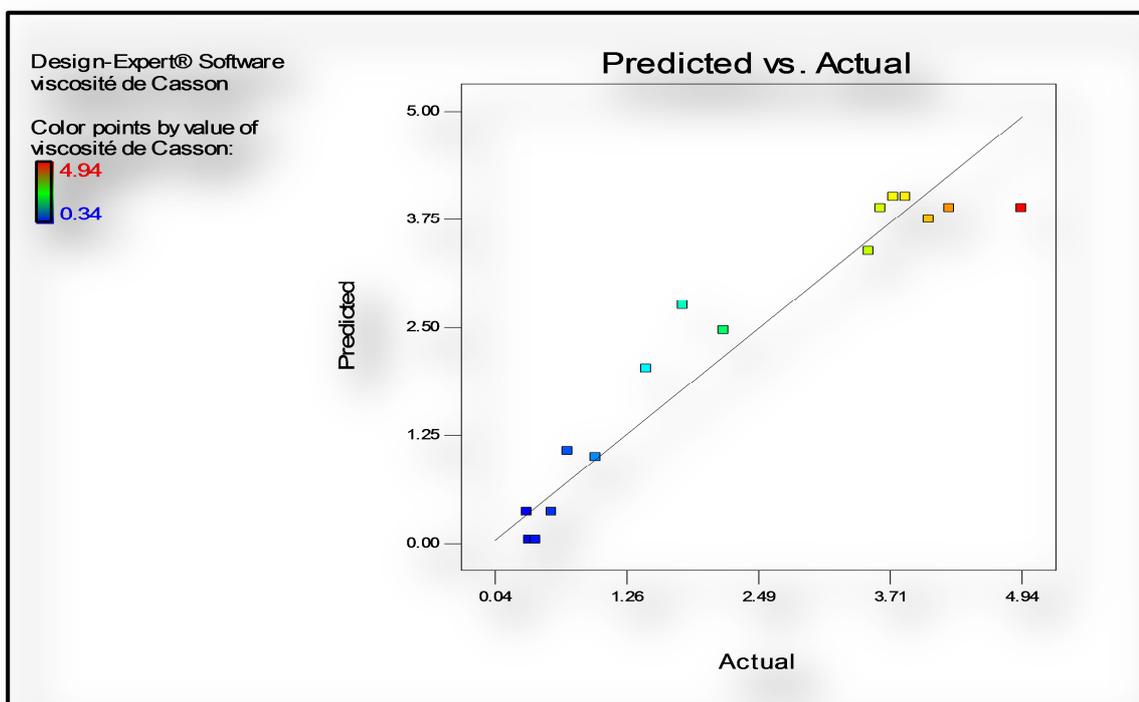


Figure 4.19: Variation des valeurs de la viscosité de Casson prédites en fonction de ces valeurs observées







Les valeurs des paramètres rhéologiques varient dans un intervalle compris entre 1,78 et 69,1Pa pour la contrainte seuil et entre 0,34 et 4,94 Pa.s pour la viscosité de Casson.

D'après les figures précédentes et les équations de modélisation, nous remarquons que la contrainte seuil et la viscosité de Casson augmentent tout en haussant le pourcentage massique de la masse de cacao. Ceci est dû à l'augmentation des particules solides qui affectent le comportement du chocolat. D'après Servais et al (2002), l'augmentation de concentration des particules solides provoque l'augmentation de la viscosité. Bouzas et Brown (1995) déclarent que l'augmentation du contenu en solides et les interactions entre particules en suspension ainsi que leurs propriétés interfaciales, affectent les caractéristiques rhéologiques de chocolat.

Une quantité élevée des particules solides conduit à la fois, à une augmentation de la contrainte seuil et de la viscosité de Casson, ceci dû à une plus grande interaction entre ces particules et le beurre de cacao [138].

Contrairement au beurre de cacao, en augmentant son pourcentage, ce dernier diminue la contrainte seuil et la viscosité de Casson. Sokmen et Gunes (2006), ont observé une diminution de la contrainte seuil de 0,617 Pa jusqu'à 0,01Pa et de la viscosité de Casson de 0,617Pa.s jusqu'à 0,001Pa.s, en variant le pourcentage de beurre de 0 à 20%. Beckett (2000), a expliqué que ce phénomène n'est pas surprenant où, la matière grasse facilite le déplacement des particules. La majeure partie de la matière grasse est une graisse libre, qui est en partie liée à la surface des particules. Cette dernière a un effet important sur la lubrification de l'écoulement quand il a lieu, d'où la diminution considérable de la viscosité plastique. Selon Beckett (2009), la surface des particules solides doit être enduite par la graisse pour les faire écouler. Sachant qu'à moindre excès de gras rajouté, le chocolat devient fortement visqueux et tend à fondre moins facilement, demeurant souvent dans la bouche avec une texture qui ressemble légèrement à l'argile.

La valeur de la contrainte seuil est plus prononcée par les forces entre les particules solides, qui sont à leur tour liées à la distance absolue entre eux, d'où l'effet moindre sur la contrainte seuil avec l'ajout de matière grasse. Ainsi en fixant

le pourcentage de lécithine à 0,5%, on peut tracer une surface de réponse à partir des équations de modélisation des deux réponses (figure 4.26 et 4.27).

Aussi, la lécithine possède un effet bien prononcé sur la contrainte seuil et la viscosité de Casson malgré sa faible quantité par rapport aux autres ingrédients. En effet, ces deux paramètres diminuent considérablement avec l'augmentation de pourcentage massique de la lécithine. Cet effet s'observe très bien dans les équations de modélisation de ces deux réponses où le pourcentage de la lécithine est multiplié par le coefficient (- 15,15303) pour la contrainte seuil et par (- 0,90506) pour la viscosité de Casson.

En raison de leur structure moléculaire spéciale, ces ingrédients tensio-actifs abaissent la tension interfaciale entre la phase dispersée et continue, sans compter que la rhéologie est affectée par certain nombre de propriétés telles que la l'humidité, la température, et le tempérage [140], [141].

Selon Beckett (2000), Bueschelberger (2004), les phospholipides de la lécithine émigrent vers les surfaces des cristaux de sucre et agissent ainsi en tant que lubrifiant réduisant de ce fait le frottement, la fermeté interne, la consistance, la cohésion et la viscosité. L'addition de lécithine change nettement la valeur de rendement et la viscosité plastique ainsi une quantité supplémentaire entre 0,1 et 0,3% réduit nettement la viscosité de chocolat et augmente la tolérance des niveaux d'humidité les plus élevées. Plus de 0.5%, la valeur de rendement augmente tandis que la viscosité plastique continue à baisser [143-146].

Dans notre cas on peut pas voir l'effet de la lécithine au niveau des courbes traçant la variation de ces deux réponses en fonction de pourcentage de la lécithine (figure 4.22 et 4.25), ceci dû au taux de lécithine qui est négligeable par rapport au pourcentage de beurre et de masse de cacao. Toutefois cet effet devient bien claire en traçant une surface de réponse à partir des l'équations de modélisation tout en fixant le taux de beurre de cacao à 10% (figure 4.28 et 4.29).

En plus des paramètres de formulation, la cristallisation peut aussi affecter la rhéologie du chocolat [147-151]. En effet un sur tempérage provoque une diminution de la viscosité plastique.

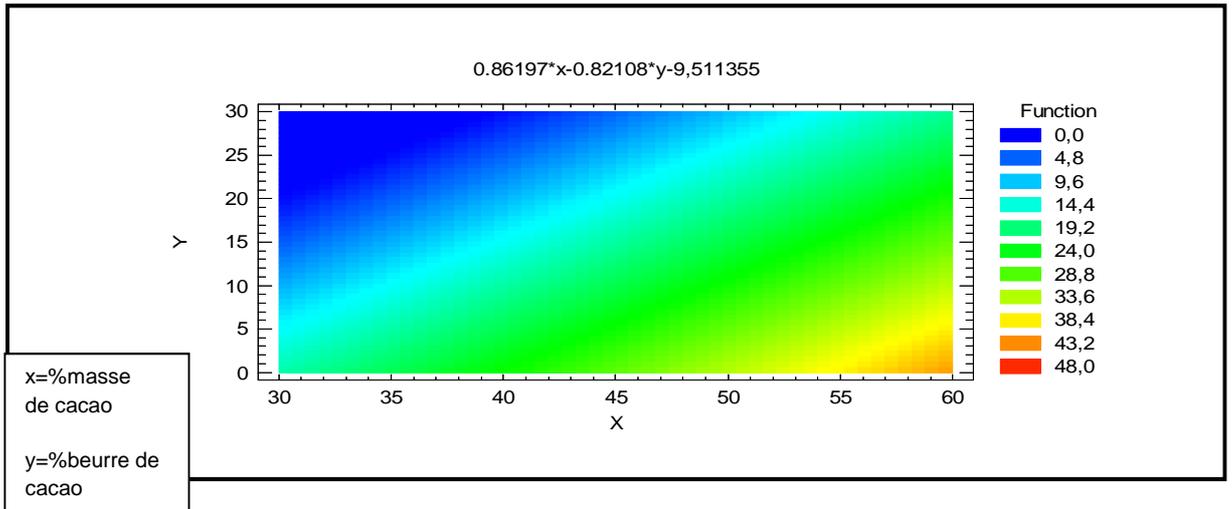


Figure 4.26: Surface de réponse tracée à partir de l'équation de modélisation de la contrainte seuil à un taux de lécithine fixé à 0,5%.

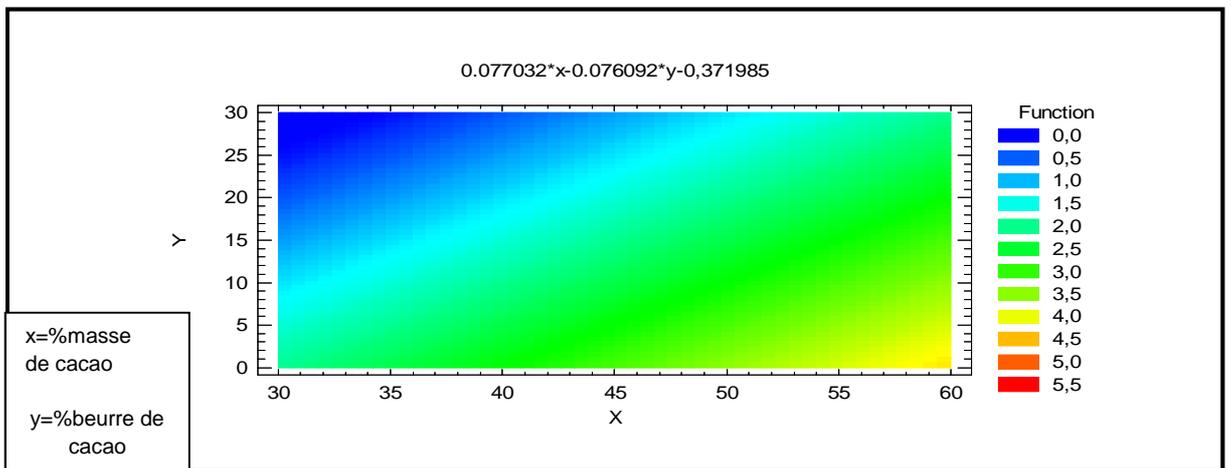


Figure 4.27: Surface de réponse tracée à partir de l'équation de modélisation de la viscosité de Casson à un taux de lécithine fixé à 0,5%.

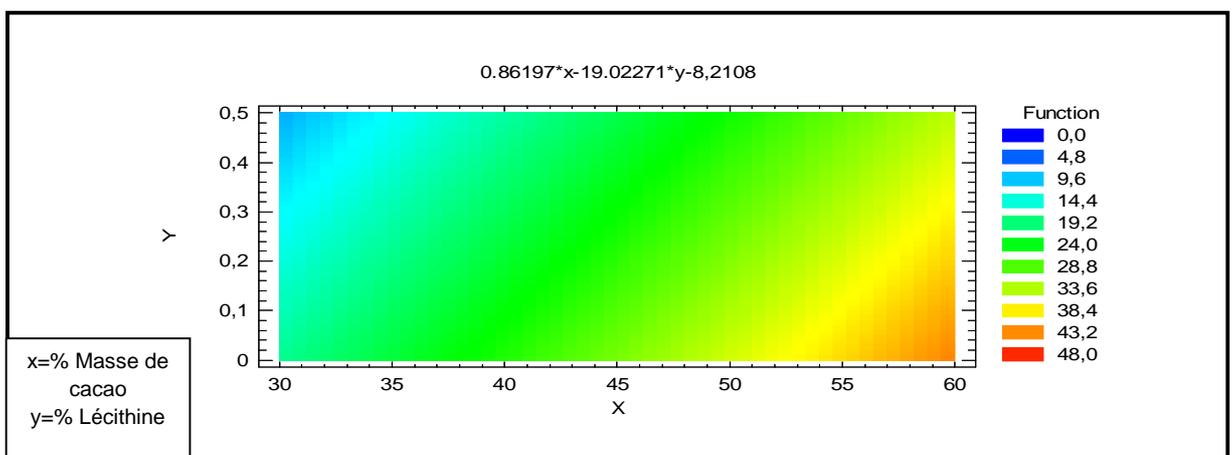


Figure 4.28: Surface de réponse tracée à partir de l'équation de modélisation de la contrainte seuil à un taux de beurre de cacao fixé à 10%.

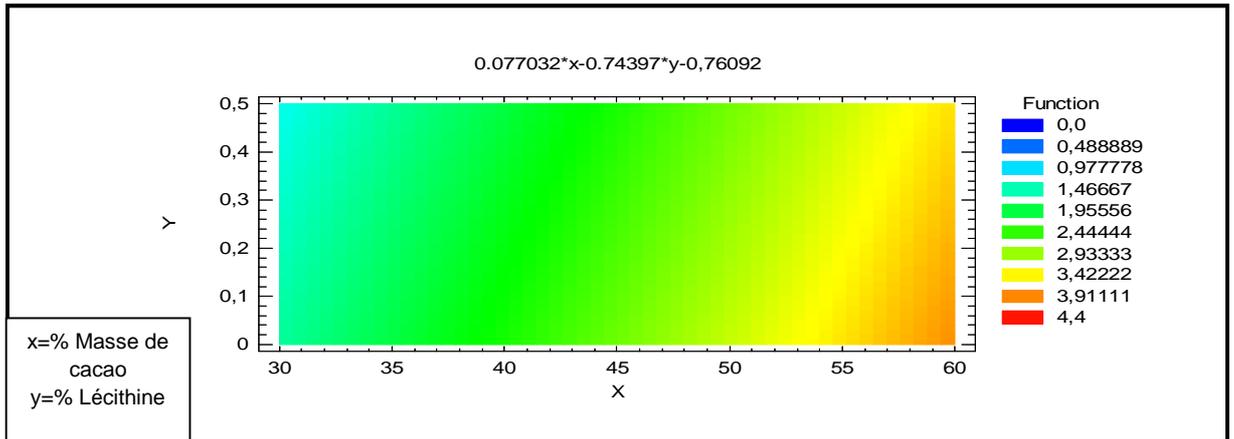


Figure 4.29: Surface de réponse tracée à partir de l'équation de modélisation de la viscosité de Casson à un taux de beurre de cacao fixé à 10%.

#### 4.2.2. Tests de pénétrabilité, flexion et compression :

Les résultats des tests de pénétrabilité, flexion et compression sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4.6: Résultats de pénétrabilité, flexion et compression pour chaque essai

Echantillon	Pénétrabilité (mm)	Force de Flexion (N)	Force de Compression (KN)
E1	35,33	495	3,74
E2	17	660	4,23
E3	85,66	300	3
E4	15,96	552	4,93
E5	24,66	545	3
E6	17,2	555	4,29
E7	15,66	550	4,88
E8	40	510	3,8
E9	18	565	4
E10	78	548	2,99
E11	39,33	610	3,79
E12	20,6	440	3,57
E13	43	390	3,14
E14	88,8	290	2,88
E15	80,33	399	3,16
E16	16	548	4,9

#### 4.2.2.1. Modélisation de la pénétrabilité, flexion et compression

##### 4.2.2.1.1. Etablissement et évaluation des modèles

Le tableau suivant résume les modèles et les équations de modélisation de chaque paramètre ainsi que les coefficients de corrélations :

Tableau 4.7: Modélisation de la pénétrabilité, flexion et compression.

	Pénétrabilité (mm)	Flexion (N)	Compression (KN)
Modèle	Linéaire	Quadratique	Quadratique
Equation	$+0,084687x_1+2,38697x_2+15,94536x_3$	$+6,97874x_1-18,47460x_2+1796,83734x_3+0,74797x_1x_2-24,69060x_1x_3-38,94453x_2x_3$	$+0,050694x_1+8,98322 \cdot 10^{-4} x_2-1233,94076x_3+4.19942 \cdot 10^{-4} x_1x_2+21,13575x_1x_3+21,11031x_2x_3$
R <sup>2</sup>	0.7466	0.8367	0.9296
R <sup>2</sup> ajusté	0.7077	0.7551	0.8943

$x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  représentent respectivement : La teneur en masse de cacao, teneur en berre de cacao, teneur en lécithine.

Les valeurs de R<sup>2</sup> et R<sup>2</sup> ajusté sont supérieures à 0,6 ce qui confirme la signification des modèles et que l'ajustement est acceptable, ainsi les figures ci-dessous traçants les courbes des valeurs prédites en fonction des valeurs observées pour chaque réponse explique bien cet ajustement.

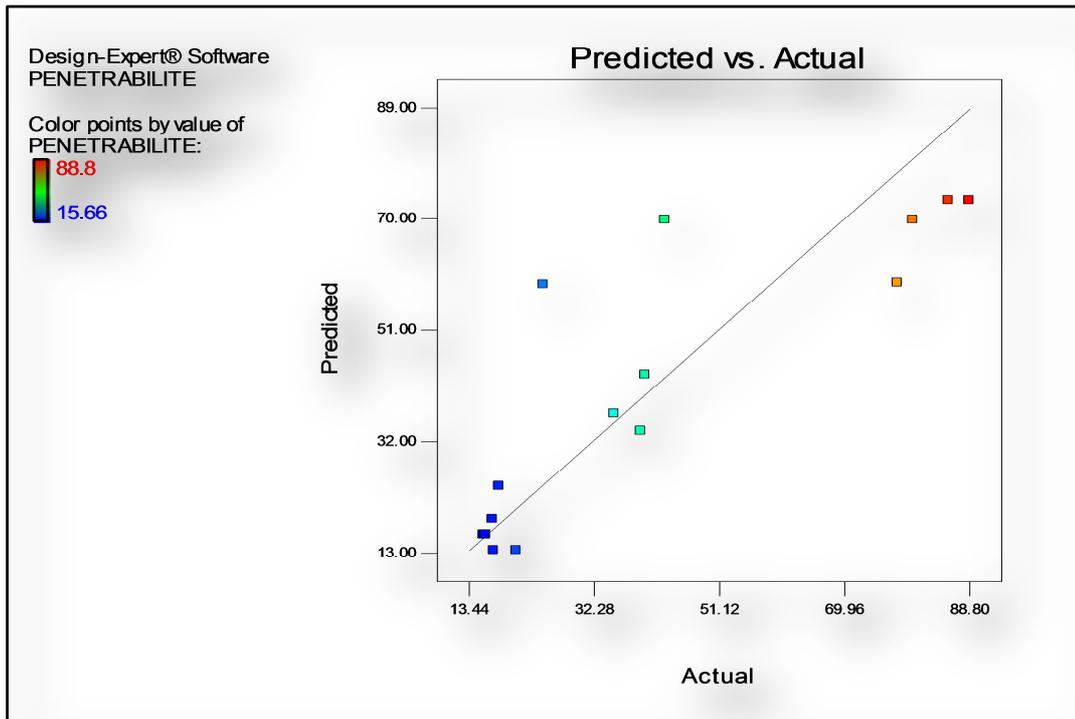


Figure 4.30: Variation des valeurs prédites de la pénétrabilité en fonction de ces valeurs observées

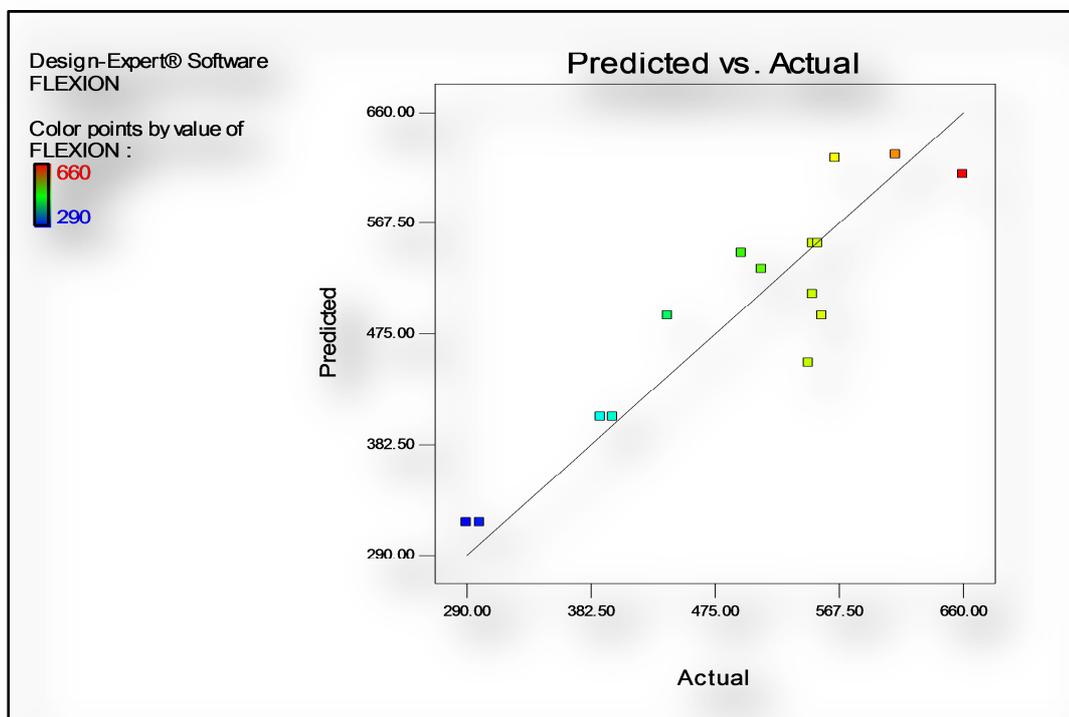


Figure 4.31: Variation des valeurs prédites de la force de flexion en fonction de ces valeurs observées.

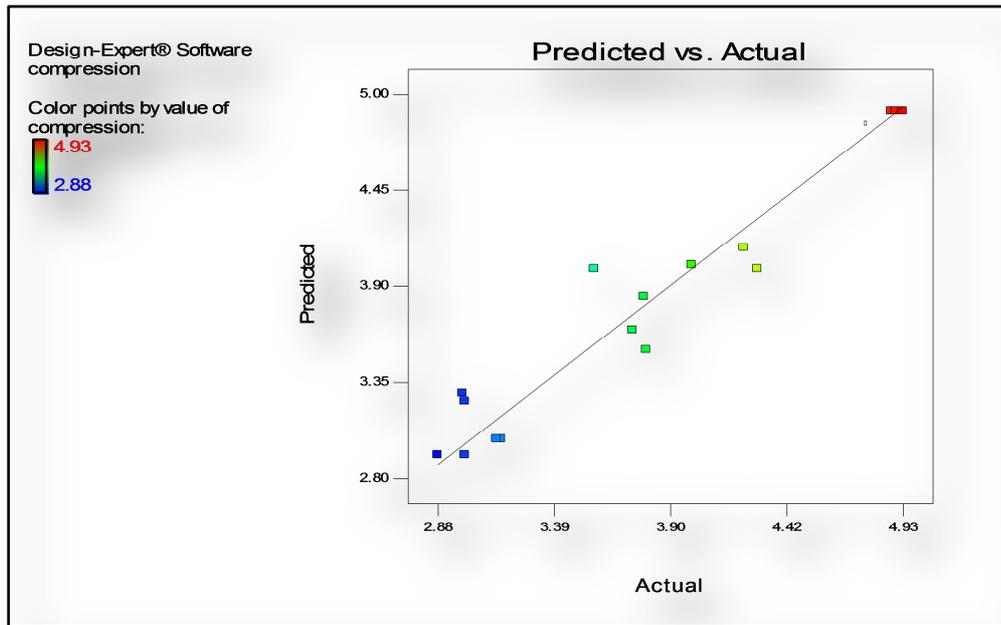


Figure 4.32: Variation des valeurs prédites de la force de compression en fonction de ces valeurs observées.

#### 4.2.2.1.2. Tracés des courbes de la variation des réponses en fonctions de chaque facteur

Le tracé de la variation des réponses en fonction de chaque ingrédient étudié est donné par les figures ci-dessous :

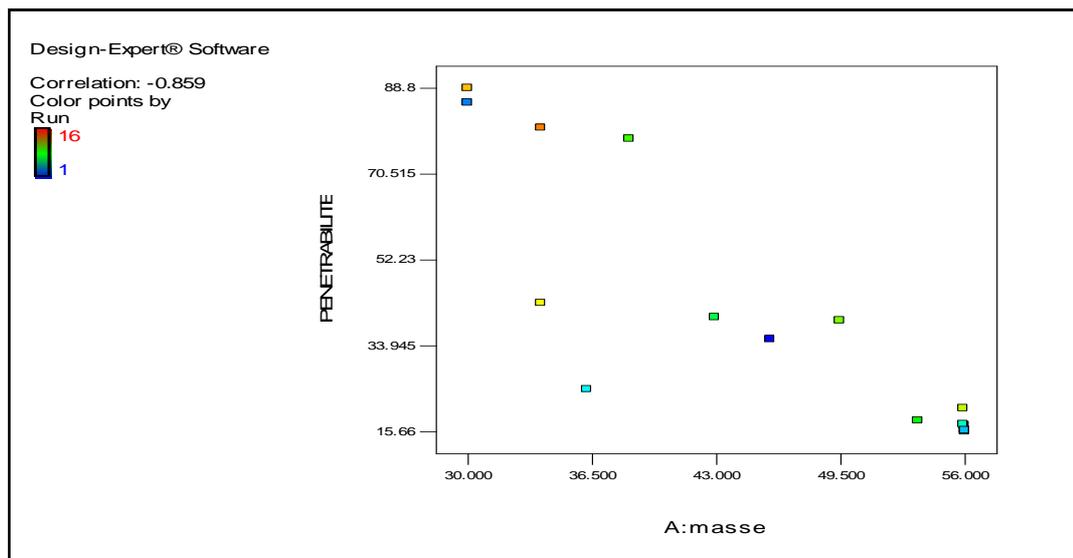


Figure 4.33: Variation de la pénétrabilité en fonction du pourcentage de la masse de cacao dans un chocolat noir.



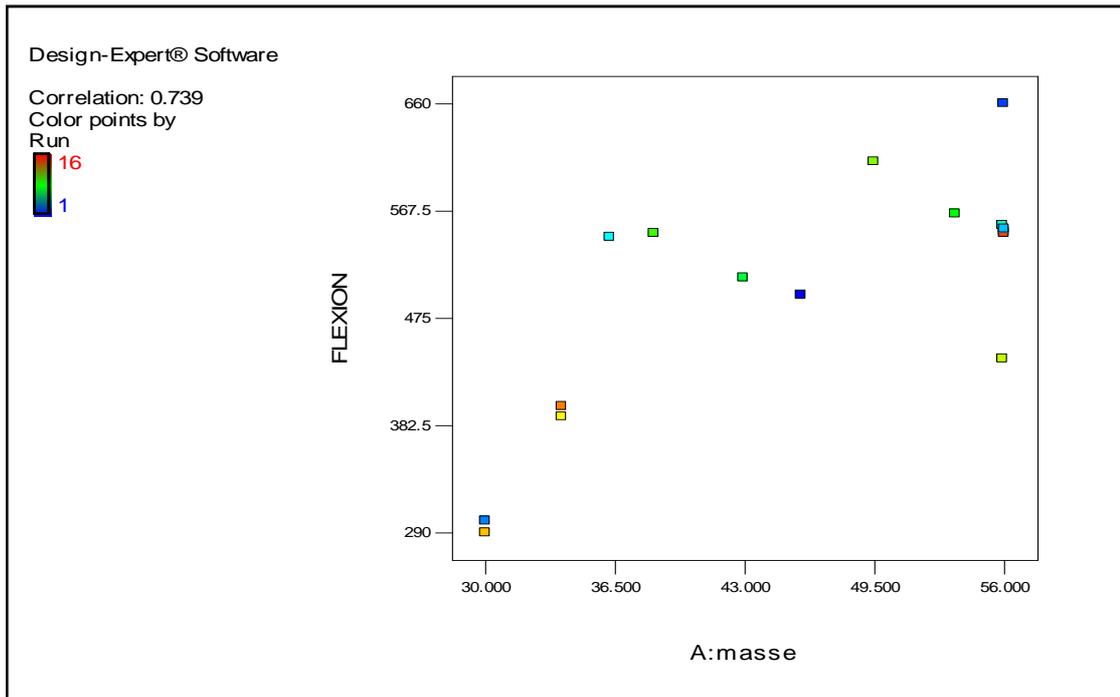


Figure 4.36: Variation de la force de flexion en fonction du pourcentage de la masse de cacao dans un chocolat noir.

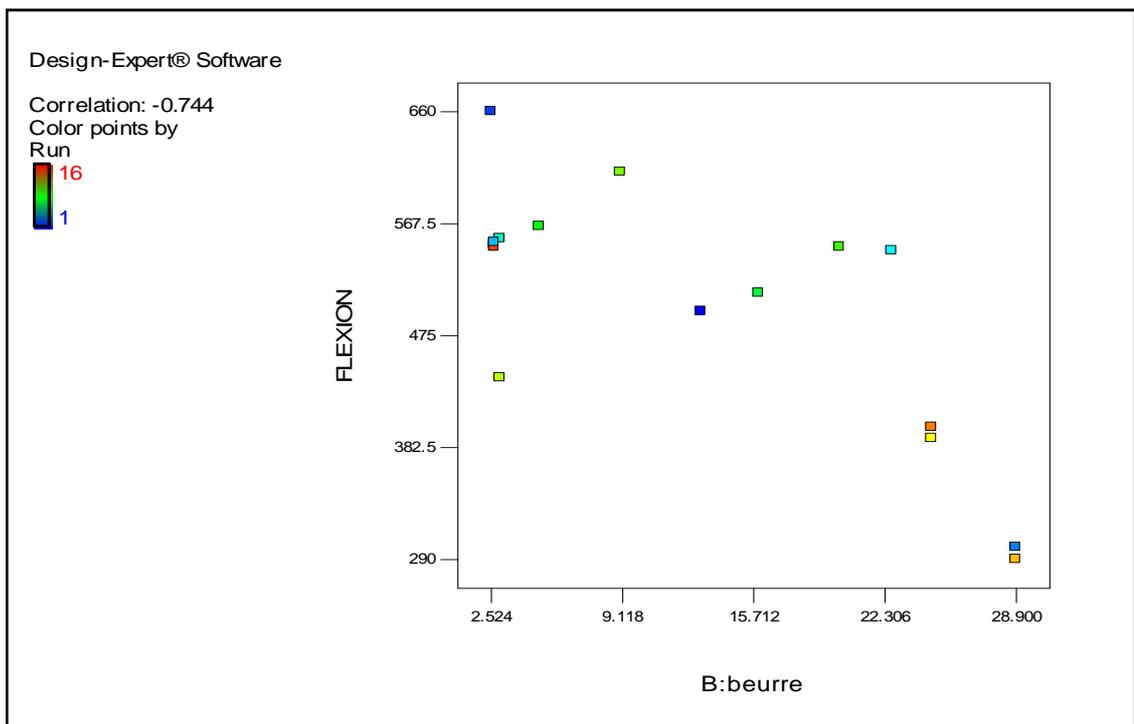


Figure 4.37: Variation de la force de flexion en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.

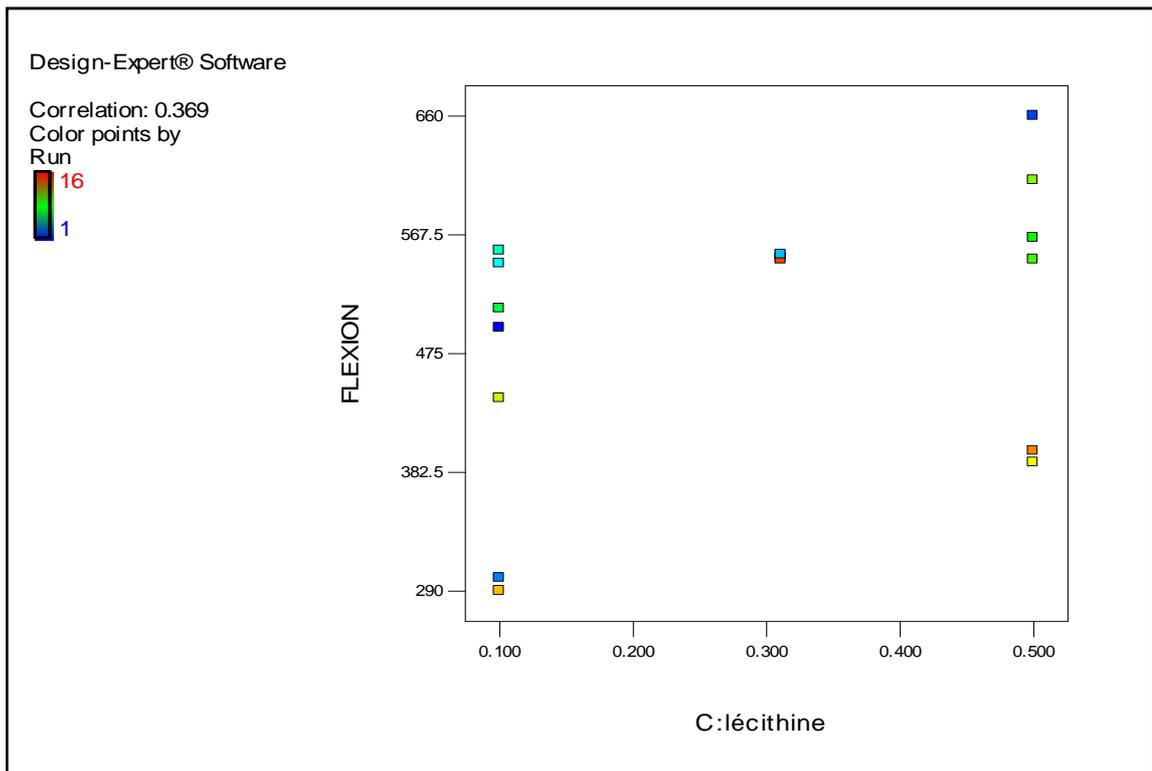


Figure 4.38: Variation de la force de flexion en fonction du pourcentage de la lécithine dans un chocolat noir.

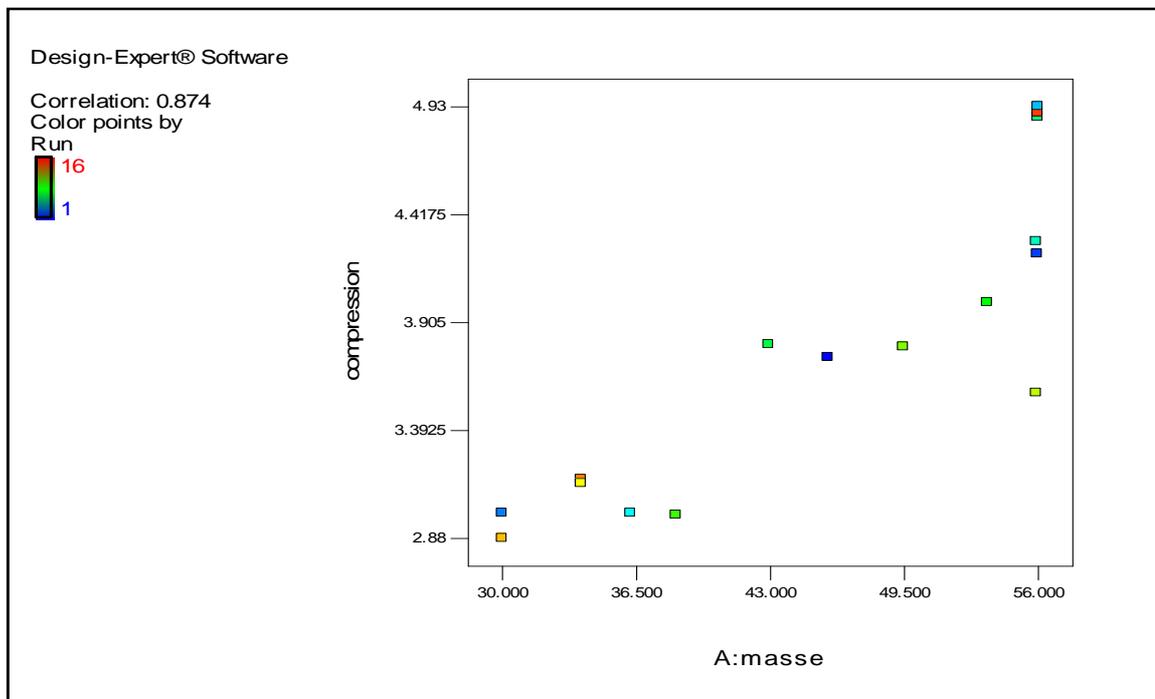


Figure 4.39: Variation de la force de compression en fonction du pourcentage de la masse de cacao dans un chocolat noir.

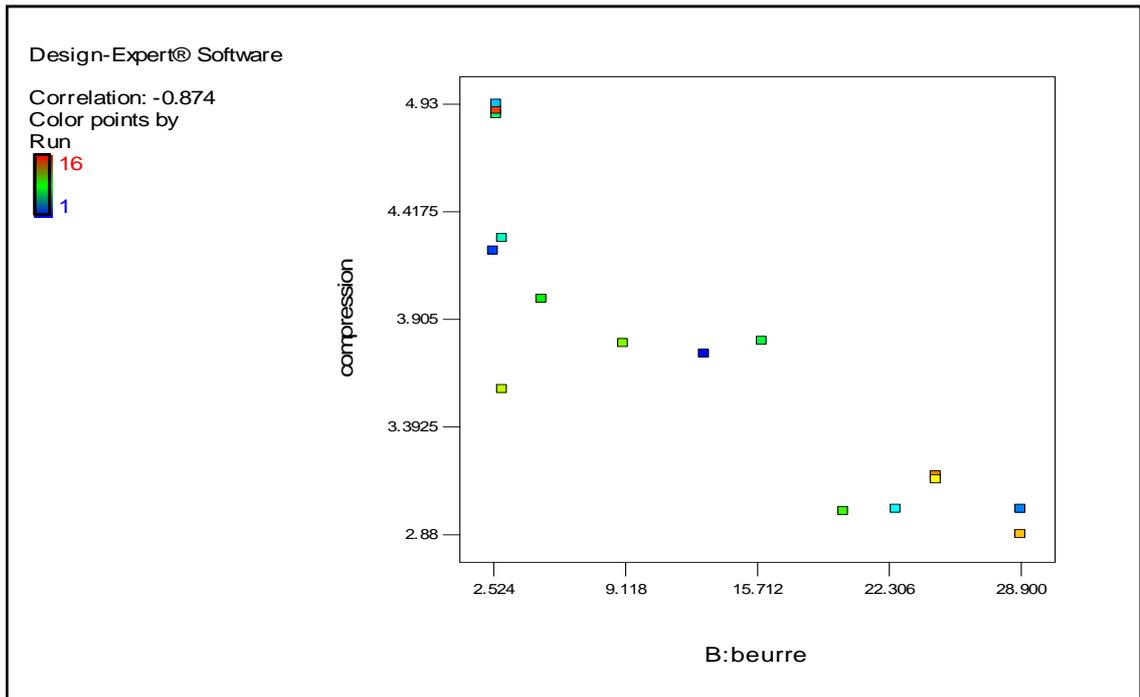


Figure 4.40: Variation de la force de compression en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.

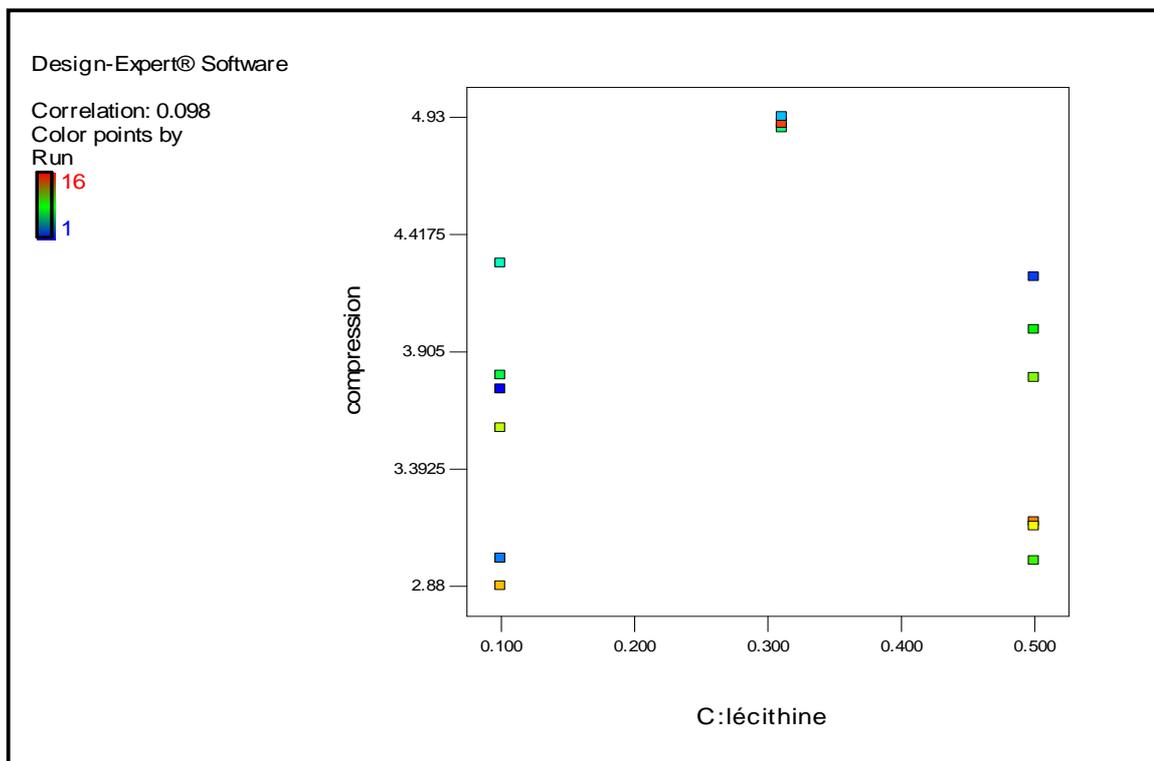


Figure 4.41: Variation de la force de compression en fonction du pourcentage de la lécithine dans un chocolat noir.

Les propriétés physiques et texturales sont importantes à étudier, ceci afin de pouvoir classer le produit d'un côté ; d'autre côté ces propriétés affectent le comportement de l'aliment pendant le traitement, le stockage, l'emballage, la manipulation et la consommation [152-154].

La texture du chocolat peut être également évaluée par des mesures instrumentales souvent jugés en tant que bons, efficaces et remplacent ou complètent objectivement les évaluations sensorielles [155], avec des corrélations statistiquement significatives [156-160].

Afin de compléter l'étude rhéologique de notre aliment et d'étudier sa texture nous allons procéder à l'étude de ces trois paramètres :

⇒ La description sensorielle de la force de compression est la douceur ou la fermeté [57], ainsi elle donne une idée sur la résistance de notre chocolat contre la force de compression appliquée par les molaires dans la bouche. D'après les résultats obtenus dans les figures 4.39, à 4.41 et l'équation de modélisation, on peut dire que la force de compression augmente avec la hausse de la teneur en masse de cacao ceci va accroître la teneur en particules solides, rendant le chocolat plus résistant à la compression. Contrairement au beurre de cacao et à la lécithine, ces deux composants diminuent la force de compression. Beckett (2000), a expliqué que la graisse remplit l'espaces ou les vides entre les particules solides du chocolat et réduit leur fermeté. Ce résultat se rapproche de celui cité par Afoakwa et *al.* (2008).

Il faut noter aussi que l'équation de modélisation de ce paramètre est de type quadratique, pour ce nous allons marquer une légère interaction entre : masse de cacao-beurre de cacao, et une forte interaction entre : masse de cacao-lécithine et beurre de cacao-lécithine.

⇒ Le test de pénétrabilité exprime la force de résistance du chocolat contre les canines. D'après les courbes illustrées dans les figures 4.33, à 4.35 et les coefficients de l'équation de modélisation propre à ce paramètre, la pénétrabilité du chocolat augmente avec l'augmentation de la teneur en beurre de cacao et diminue avec l'augmentation de la teneur en masse de cacao, ce à cause des particules solides de cacao qui empêchent l'aiguille de pénétromètre de franchir le chocolat. La lécithine aussi possède un effet considérable sur ce paramètre, ce

composant minuscule augmente fortement la pénétrabilité, ceci dû à son effet sur la fermeté du chocolat. Le modèle équationnel obtenu dans ce cas est linéaire ce qui signifie qu'il y a aucune interaction entre les composants de la formulation.

On remarque bien qu'il y a une forte corrélation entre la compression et la pénétrabilité ; un chocolat contenant une forte teneur en beurre de cacao et / ou en lécithine présente une fermeté faible, ce qui diminue sa résistance à la compression et augmente la pénétrabilité. Dans la bouche, ce chocolat est bien franchi par les canines, ainsi il résiste moins à la compression entre les molaires. Un phénomène contraire est constaté lors de l'augmentation de la teneur en masse de cacao.

Ces deux paramètres peuvent être influencés par d'autres facteurs comme la distribution des tailles des particules solides qui agit fortement sur la fermeté et la cohésion du chocolat. D'après le travail d'Afoakwa et *al.* (2008), la fermeté du chocolat diminue avec l'augmentation de la taille des particules solides. La qualité et l'état cristallin du beurre de cacao influence aussi sur ces paramètres [29].

⇒ La flexion, si on se réfère au consommateur du chocolat en tablette, se traduit par la casse sèche et sonore entre les doigts. L'industriel a une autre approche : il pense bien sûr à la satisfaction du consommateur qui veut que le chocolat soit rigide et cassant, mais il songe aussi aux problèmes de présentation et de stockage, il s'agit de la résistance mécanique au tassement et au frottement [162]. Dans notre étude on voit que cette force augmente avec l'augmentation de la teneur en masse de cacao et de lécithine, ainsi nous avons noté que cette force diminue toute en augmentant la teneur en beurre de cacao avec la présence d'une forte interaction entre : masse de cacao-lécithine et beurre de cacao-lécithine, et une faible interaction entre : masse-beurre de cacao et ce d'après le modèle quadratique de l'équation de modélisation.

#### 4.2.3. La couleur et l'apparence

Les indices de couleur de chaque formule sont donnés dans le tableau 4.8 ;

Tableau 4.8: Les indices de couleur ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  et  $h^\circ$ ) des formules préparées.

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^\circ$
E1	30,6	7,93	7,9	11,19	44,89
E2	34,97	9,48	10,2	13,92	47,09
E3	23	6,49	5,07	8,23	37,99
E4	35,2	9,55	10,1	13,9	46,6
E5	27,72	7,12	6,81	9,85	43,72
E6	33,98	9,51	10,22	13,96	47,06
E7	34,99	9,44	10	13,75	46,65
E8	28	7,84	7,67	10,96	44,37
E9	32	8,9	9,3	12,87	46,25
E10	25,7	7,43	6,98	10,19	43,21
E11	31,3	8,11	8,2	11,53	45,31
E12	33,85	9,47	10,11	13,85	46,9
E13	24	6,5	5,22	8,33	38,67
E14	23	6,52	5,12	8,29	38,14
E15	24,2	6,63	5,27	8,46	38,48
E16	34,6	9,56	10,32	14,06	47,18

#### 4.2.3.1. Modélisation des indices de couleur

##### 4.2.3.1.1. Etablissement et évaluation des modèles

Dans ce cas les indices de couleur concernés et qui seront modélisés sont : la luminance ( $L^*$ ), le chroma ( $C^*$ ) et l'angle de teinte ( $h^\circ$ ). Le tableau ci-dessous

donne les modèles d'équation pour chaque indice, les coefficients de modélisation, le  $R^2$  et le  $R^2$  ajusté.

Tableau 4.9: Modélisation des indices de couleur

	Les indices de couleur		
	$L^*$	$C^*$	$h^\circ$
Modèle	Linéaire	Linéaire	Quadratique
Equation	$+0.61447x_1+0.16914x_2$ $- 1.47830x_3$	$+0.24982x_1+0.026711x_2$ $-0.99602x_3$	$+0.78547x_1+0.096834x_2$ $-126.87643x_3+0.014254x_{12}+$ $2.19422x_{13}+1.98586x_{23}$
$R^2$	0.9736	0.9831	0.9621
$R^2$ ajusté	0.9695	0.9805	0.9431

$x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  représentent respectivement : la teneur en masse de cacao, en beurre de cacao et la teneur en lécithine.

Le  $R^2$  et  $R^2$  ajusté signifient que les modèles choisis expliquent bien les résultats, et que l'ajustement est satisfaisant. Donc ces modèles seront déclarés globalement significatifs. Cet ajustement apparaît au niveau des courbes traçant la variation des valeurs prédites en fonction des valeurs observées (figures 4.42), ces courbes montrent bien la concordance entre les valeurs observées et les valeurs calculées.

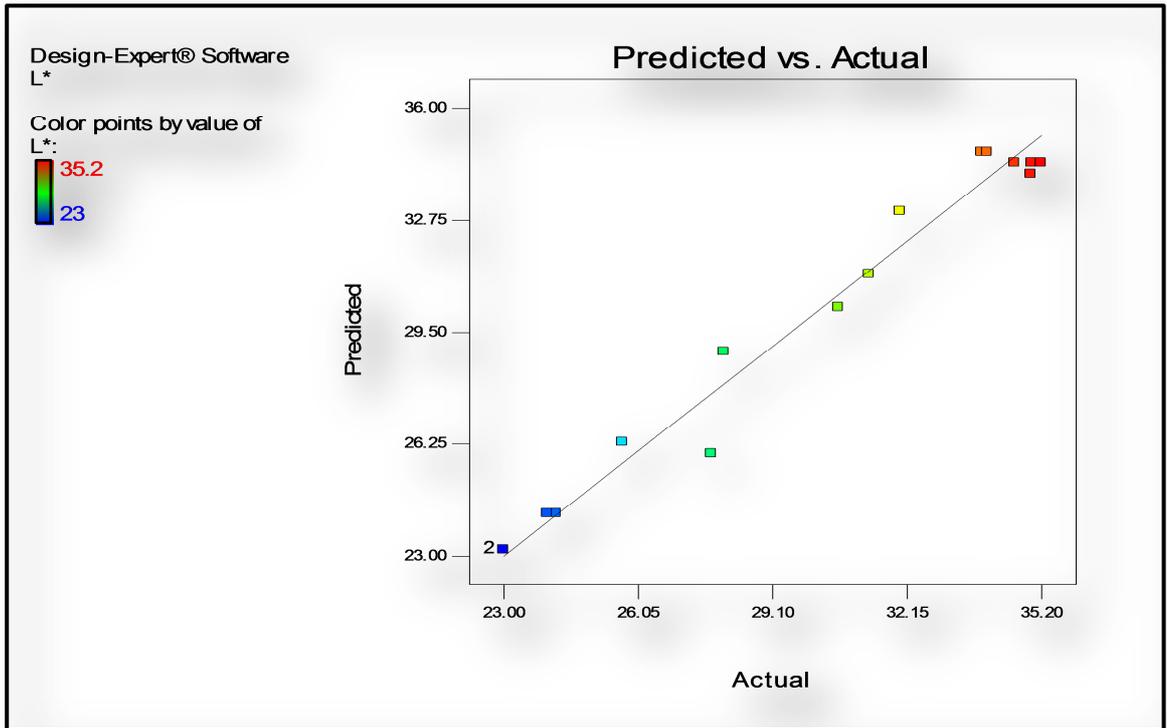


Figure 4.42: Variation des valeurs prédites de  $L^*$  en fonction de ces valeurs observées.

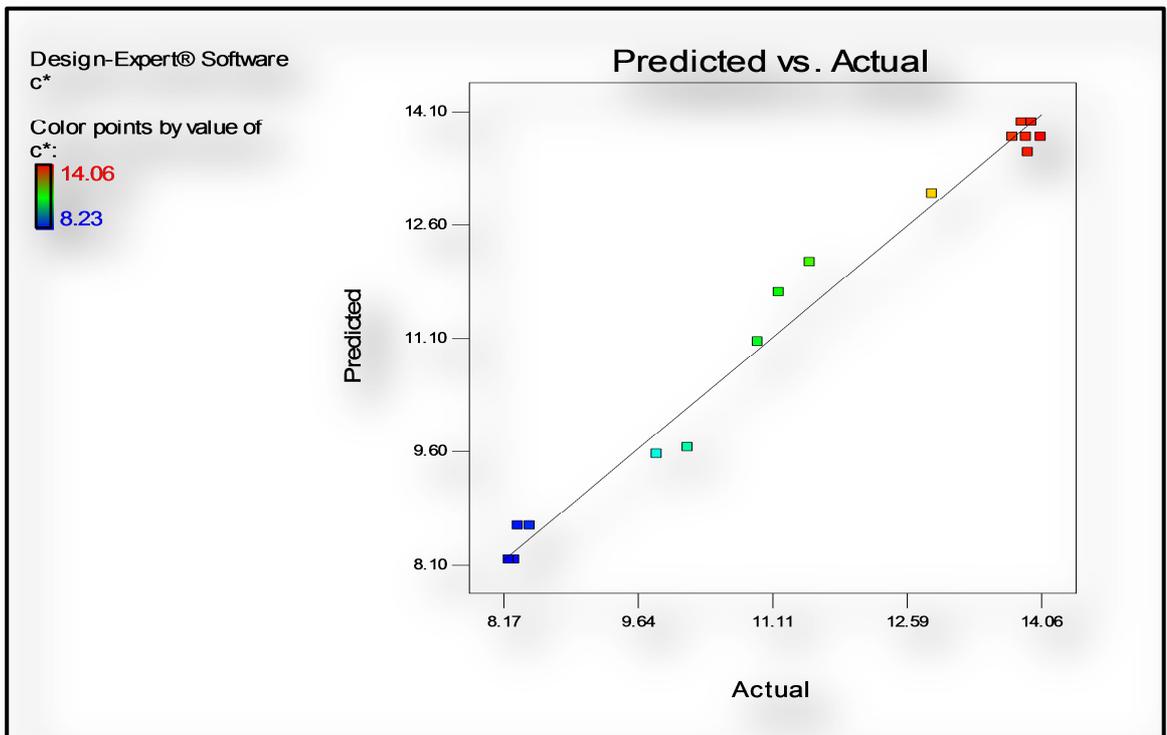


Figure 4.43: Variation des valeurs prédites de  $C^*$  en fonction de ces valeurs observées.

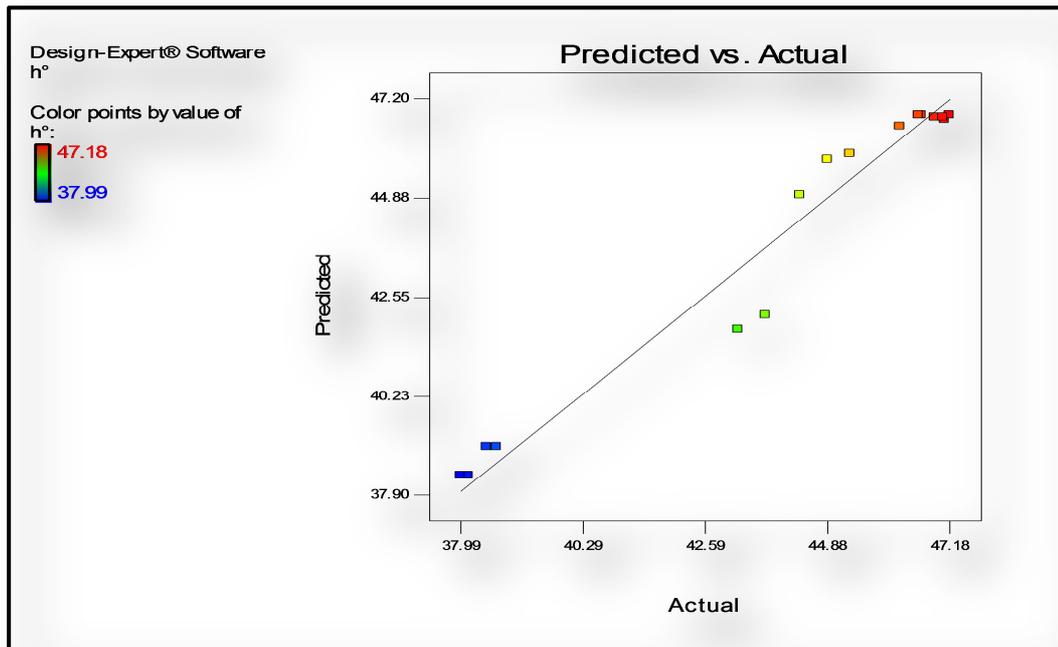


Figure 4.44: Variation des valeurs prédites de  $h^\circ$  en fonction de ces valeurs observées

#### 4.2.3.1.2. Tracés des courbes de la variation des réponses en fonctions de chaque facteur

Le tracé de la variation des réponses en fonction de chaque ingrédient étudié est donné par les figures suivantes :

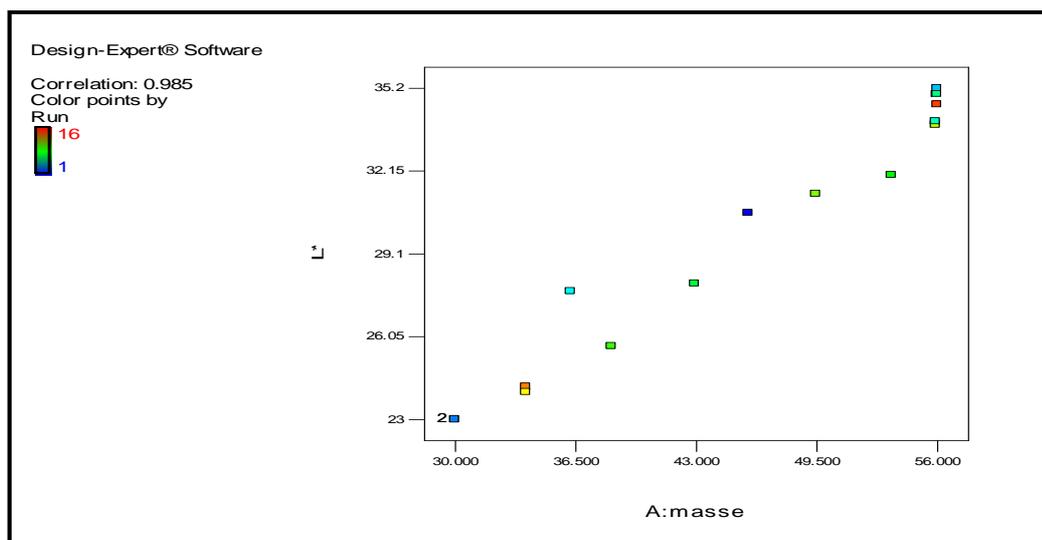


Figure 4.45: Variation de  $L^*$  en fonction du pourcentage de la masse de cacao dans un chocolat noir.

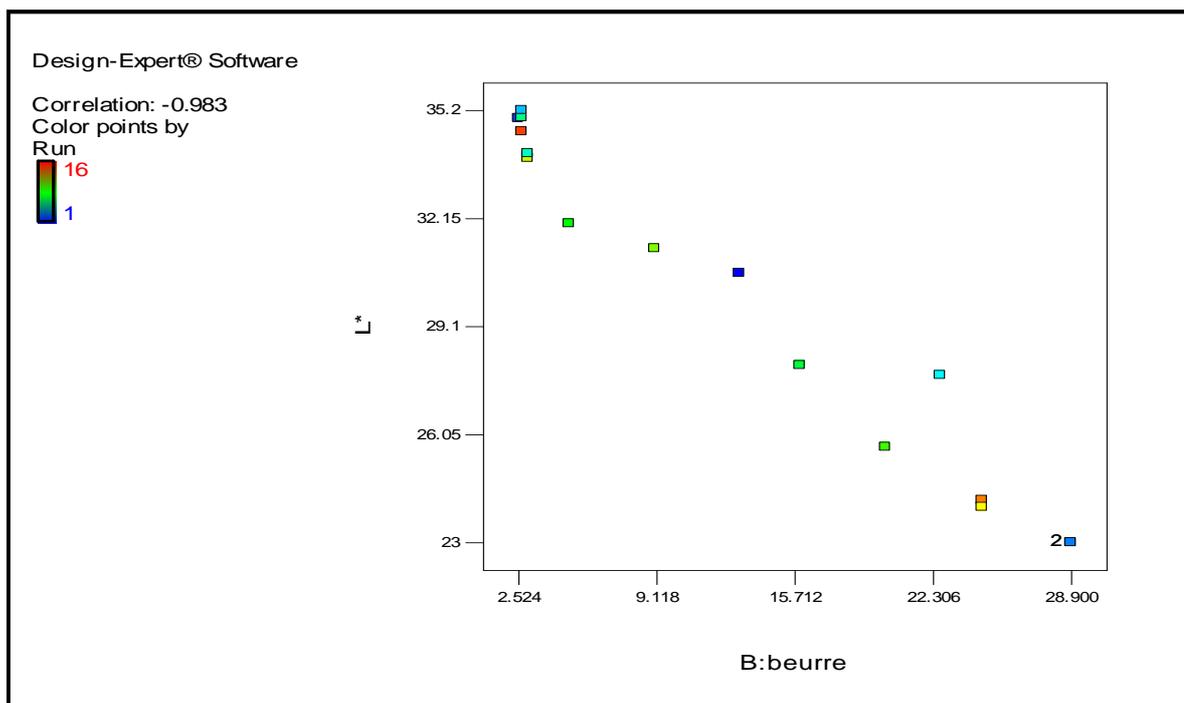


Figure 4.46: Variation de  $L^*$  en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.

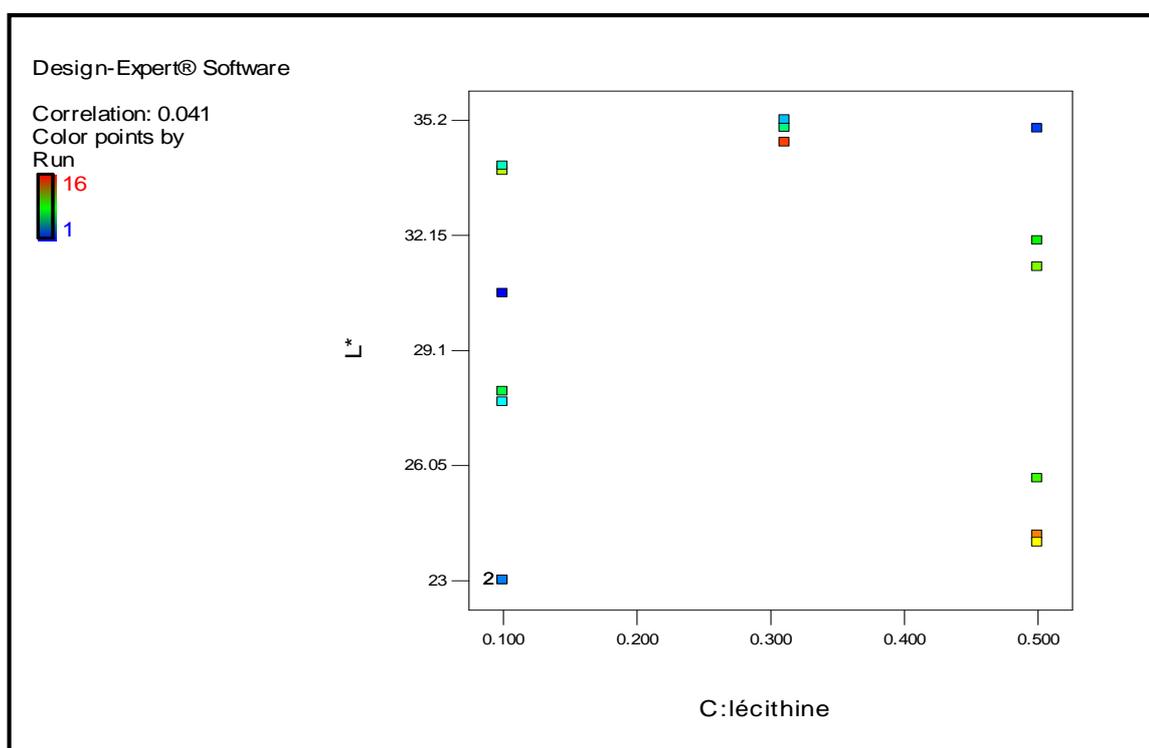


Figure 4.47: Variation de  $L^*$  en fonction du pourcentage de la lécithine dans un chocolat noir.







Bien que la perception de la texture soit un processus oral dynamique avant et pendant la mastication, les individus également perçoivent la texture par la vision [163-165], L'information visuelle caractérisant des objets, y compris le lustre, la couleur, la forme, la rugosité, la texture extérieure et la translucidité, est récapitulée dans des attributs d'aspect ou d'apparence . Briones et *al.* (2006) ont conclu que ceux-ci émergent des interactions complexes de la lumière incidente, des caractéristiques optiques et de la perception humaine.

Ces informations importantes peuvent être acquises des technologies modernes telles que la vision d'ordinateur, l'analyse calibrée de l'image de couleur et les modèles de CIELAB [155], [167-169].

Notre étude relève d'après les figures allant de 4.45 jusqu'à 4.53 et les coefficients des équations de modélisation, que l'ensemble des indices de couleur ( $L^*$ ,  $C^*$ ,  $h^\circ$ ) diminuent avec l'augmentation de la teneur en beurre de cacao, un effet contraire est signalé lors de l'augmentation de la teneur en masse de cacao. Ce résultat se rapproche de celui cité par Afoakwa et *al.* (2008). Contrairement au résultat des travaux d'Afoakwa et *al.* (2008), dont il a annoncé que la lécithine n'a aucun effet sur ces indices de couleur, on voit bien dans notre cas d'après les coefficients donnés par les équations de modélisation que la lécithine agit légèrement sur les indices de couleur. Ceci peut être dû à d'autres facteurs non contrôlés comme la distribution des tailles de particules solides.

Les équations de modélisation des indices  $L^*$  et  $C^*$  exposent un modèle linéaire et par conséquent une absence d'interaction entre les facteurs de modélisation. Un modèle quadratique a été donné pour le  $h^\circ$  avec une faible interaction entre : masse-beurre de cacao, et une forte interaction entre : masse de cacao-lécithine et beurre de cacao-lécithine.

La distribution des tailles des particules solides agit aussi sur la couleur, Hutchings (1994) a déclaré que  $L^*$ ,  $C^*$  et  $h^\circ$ , représentent respectivement la diffusion de réflectivité de la lumière des aliments , le degré de saturation et la tonalité de luminance, qui dépendent de la distribution des particules, de leurs absorption et des facteurs ou les coefficients de dispersion particulaires.

Une variation des dimensions des particules solides dans un chocolat influence les coefficients et l'aspect de dispersion de la lumière [121].

Afoakwa et al. (2008), ont annoncé que les chocolats présentant des particules plus fines (18-25  $\mu\text{m}$ ) ont des surfaces spécifiques plus grandes et plus d'interaction inter-particulaire, ces chocolats tendent à être plus denses et dispersent plus de lumière, apparaissent ainsi plus saturés que ceux avec (35-50  $\mu\text{m}$ ) présentant des particules plus grosses. Tel changement résulte dans les coefficients de dispersion les plus élevés avec des valeurs de  $L^*$  plus élevées dans le chocolat à particules fines. Par conséquent les augmentations des effets de saturation dans des suspensions rapportent des valeurs plus élevées de  $C^*$  et de  $h^\circ$ .

Donc un chocolat noir doit présenter une couleur la plus foncée que possible, pour avoir cette couleur plusieurs paramètres peuvent rentrer en jeu, il y a le rôle de la formulation, bien évidemment ; mais au-delà des proportions des divers ingrédients leurs caractéristique de couleur propres jouent énormément, par exemple certains fève (Java ou Madagascar) présentent une teinte claire [171]. La masse de cacao augmente la saturation et les indices de couleur mais il y a une limite de ce côté vu son influence sur la viscosité, par contre on peut remplacer une partie de la masse naturelle par de l'alcalinisée qui présente un couleur plus foncée ; mais l'effet particulier sur le goût est un facteur qui limite beaucoup cette possibilité. En fin de fabrication, la finesse de broyage joue aussi un rôle. Il faut considérer les particules de cacao comme un pigment. Aussi, la couleur est d'autant plus intense que cette matière est divisée : analogie avec le pouvoir couvrant des peintures. Mais il faut garder à l'esprit l'influence négative de la présence des trop fines particules sur la viscosité et la contrainte seuil ; et aussi les contraintes amenées par le matériel de broyage, débit des machines et usure. Par contre, et pour la raison inverse, un broyage moins poussé de sucre éclaircit moins le produit ; on a une incidence positive sur les caractéristiques rhéologique, mais on est limité par le seuil de perception des particules par la langue [171].

La cristallisation de beurre de cacao et la nature des cristaux formés ont aussi une influence sur la couleur et l'apparence du chocolat qui est dû à la dispersion de la lumière par des faisceaux de cristaux de graisse [172], [173]. Le processus de tempérage optimise la couleur tout en augmentant les coefficients de dispersion et par conséquent des valeurs plus élevée de  $L^*$  seront marquées [174], [175].

La couleur des aliments peut être affectée par de divers phénomènes optiques parmi eux la dispersion des particules et la morphologie extérieure [7].

#### 4.2.4. Optimisation :

Pour ce plan d'expérience nous allons procéder à une optimisation de type graphique d'une formule de chocolat noir en utilisant toujours le logiciel Design Expert 7. Cette optimisation est basée sur la création d'une zone ou « fenêtre » souhaitable pour une ou plusieurs réponses au niveau de domaine expérimental illustré dans la figure 4.54 ;

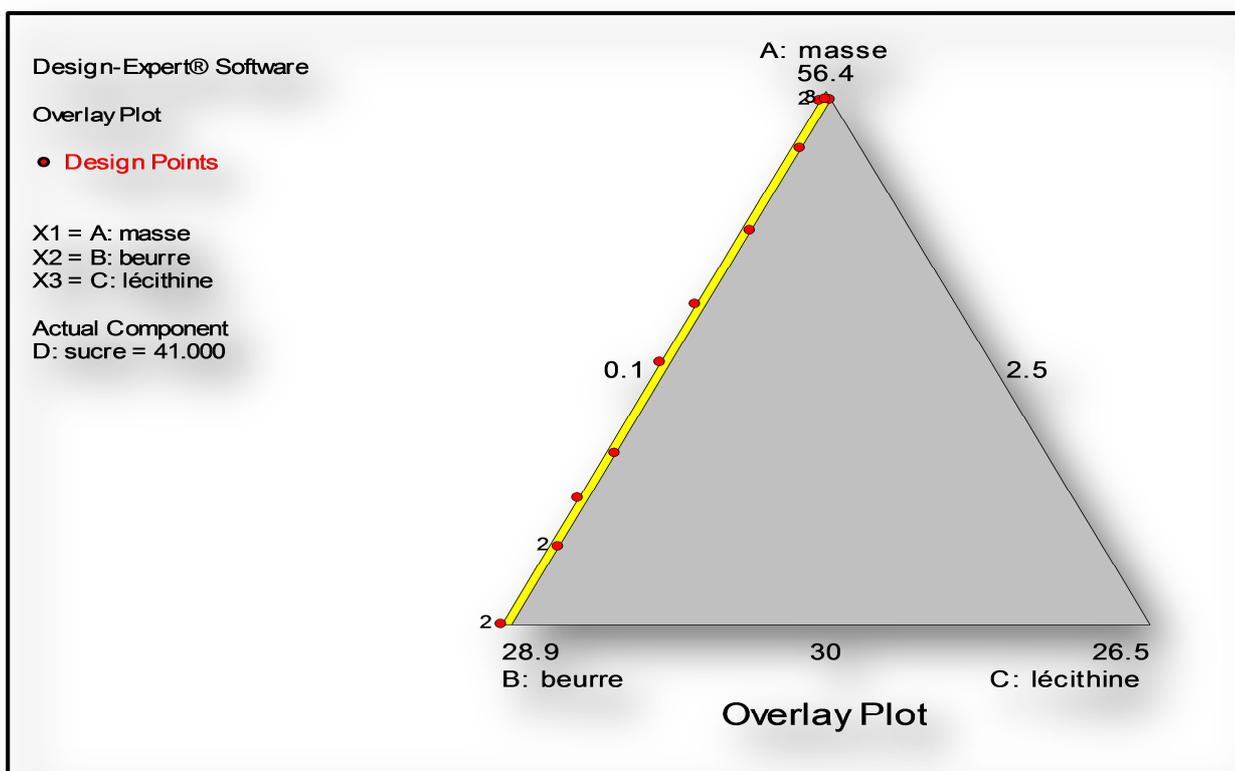


Figure 4.54: Domaine expérimental ainsi que la position des points de mélanges.

Les réponses choisies pour l'optimisation de notre formule sont la viscosité plastique et la contrainte seuil car ces réponses sont les plus contraignantes et représentent un caractère limitant. Ainsi, c'est un critère de qualité pour le chocolat qui subit un contrôle à la fin de conchage. En plus la rhéologie est imposée par les machines d'utilisation et de la mise en forme de chocolat.

Selon Sokmen et al. (2006) Les valeurs rapportées de la viscosité plastique de Casson et de la contrainte seuil pour un chocolat noir se situent respectivement dans des fourchettes de : 2,1 à 3,9 Pa.s, et de 4 à 32 Pa.

Après l'insertion de ces deux intervalles au niveau du logiciel, nous avons eu la zone souhaitable suivante (figure 4.55) :

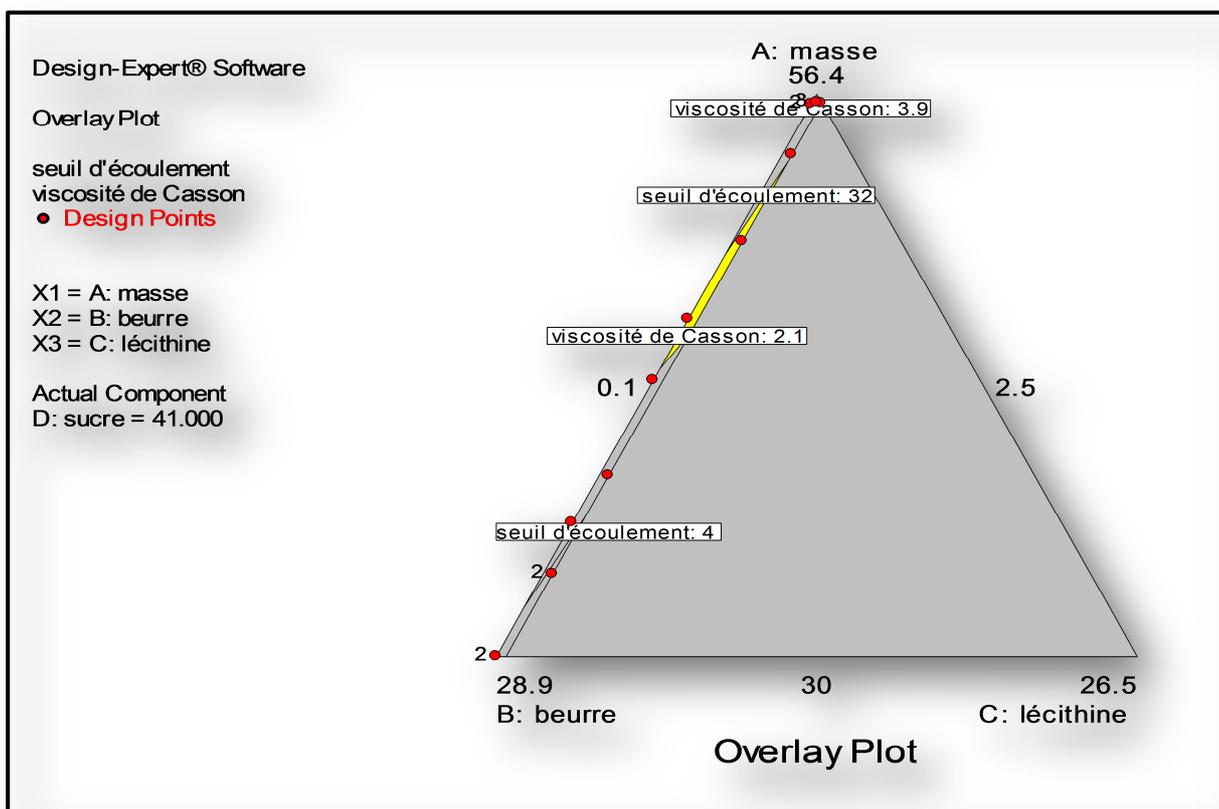


Figure 4.55: La zone souhaitable pour les intervalles de viscosité de Casson et de contrainte seuil choisis.

Les secteurs ombragés sur le domaine expérimental (figure 4.55) ne répondent pas aux critères de sélection. La couleur jaune « fenêtre » montre où on peut placer les composants pour répondre aux exigences sur les deux réponses.

Ainsi la figure 4.56 donne la formule sélectionnée et les valeurs de toutes les réponses étudiées.

Pour des raisons économiques nous allons essayer de trouver une formule avec un taux de lécithine de 0.5%, afin de diminuer le taux du beurre de cacao, vu son effet sur la viscosité et la contrainte seuil.

La formule choisie est constituée de 45,45% de masse de cacao, 13,07% de beurre de cacao et  $\approx 0,5\%$  de lécithine, présente une viscosité de casson de 2,1 Pa.s ; une contrainte seuil de 18,75Pa ; une pénétrabilité de 43,33 mm ; une force de compression de 3,70 KN et une force de flexion de 599,83 N. les indices de couleur  $L^*$ ,  $C^*$  et  $h^*$  sont respectivement 29,31 ; 11,16 ; 44,75.

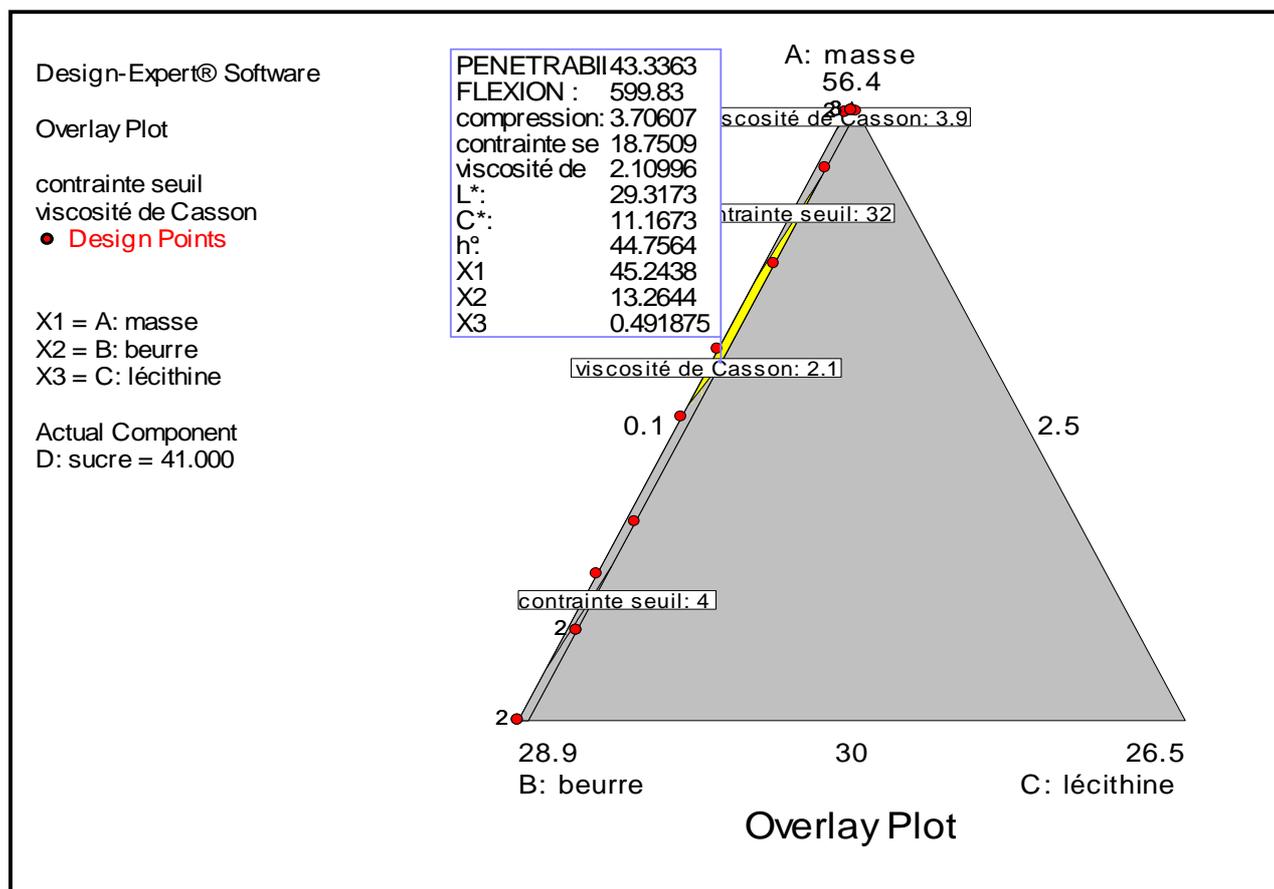


Figure 4.56: la formule sélectionnée et leurs critères.

Puisque les paramètres de préparation du chocolat dans le prochain plan d'expérience sont un peu spéciaux, la formule optimisée sera préparée à l'échelle de laboratoire dans un dispositif utilisé pour la préparation des formules de deuxième plan d'expérience et elle sera utilisée comme une formule de référence dans ce dernier plan.

### 4.3. Plan d'expérience n°2

#### 4.3.1. Etude rhéologique :

Les courbes de viscosité ainsi que les courbes d'écoulement des différentes formules réalisées ainsi que du témoin sont représentées dans les figures ci-dessous :

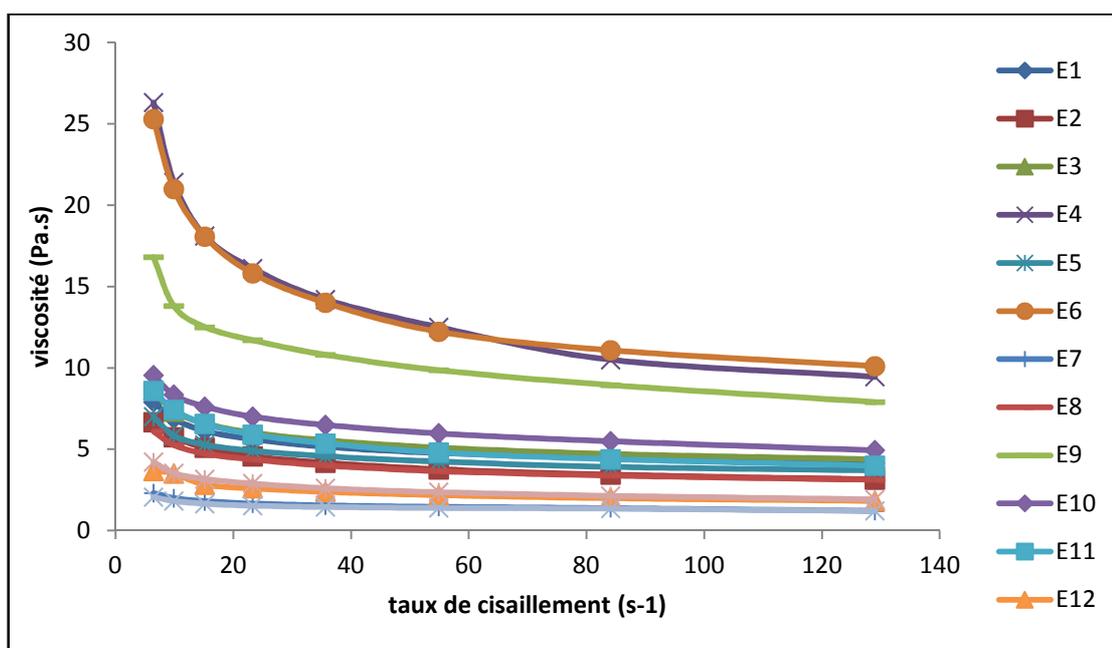


Figure 4.57 : Courbes de viscosité de l'ensemble des essais.

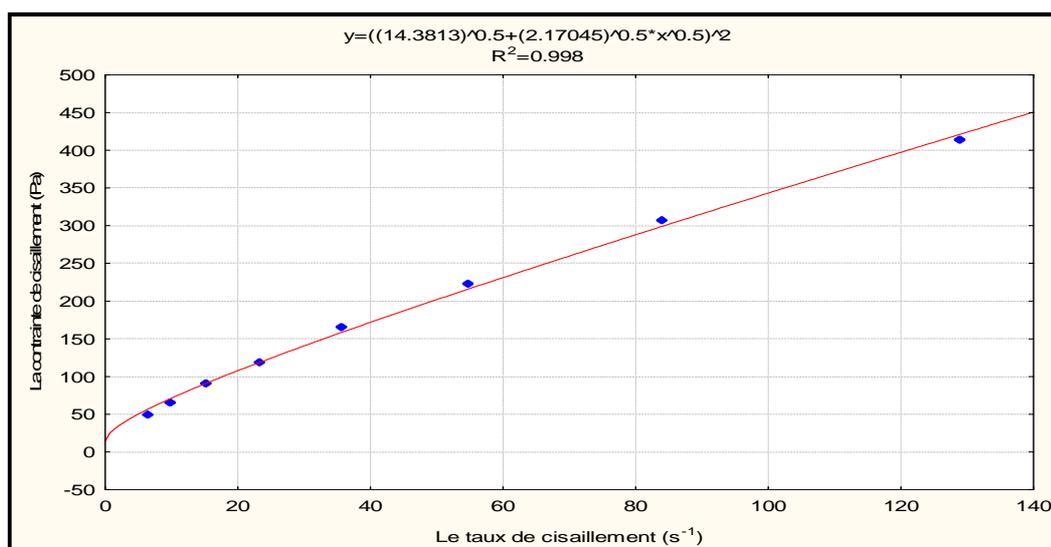


Figure 4.58: Courbe d'écoulement du témoin ajustée selon le modèle de Casson.

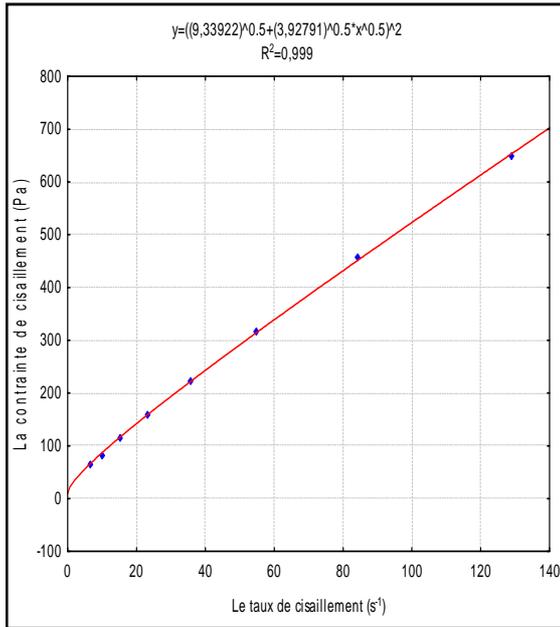


Figure 4.59: Courbe d'écoulement de l'essai E1 ajustée selon le modèle de Casson.

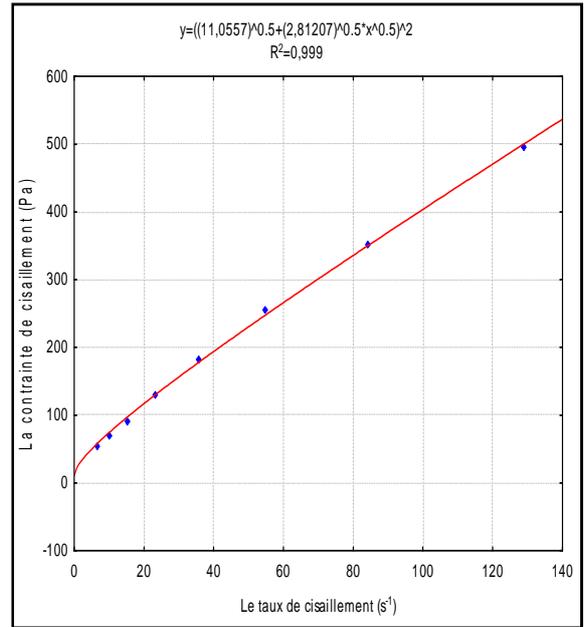


Figure 4.60: Courbe d'écoulement de l'essai E2 ajustée selon le modèle de Casson.

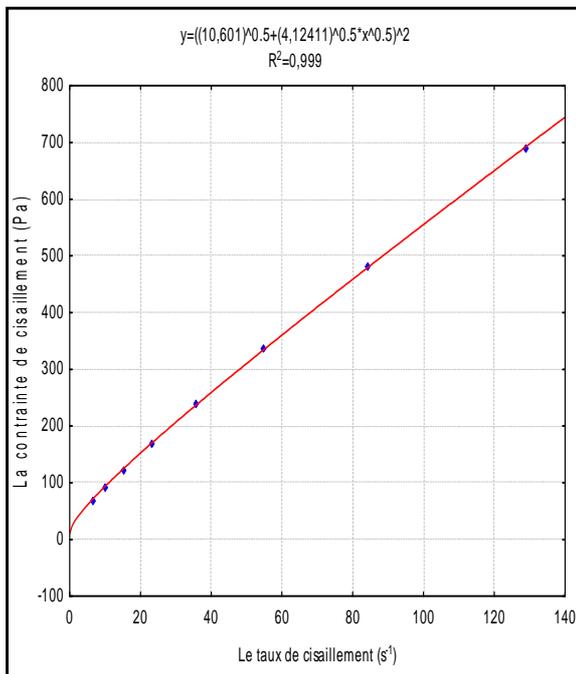


Figure 4.61: Courbe d'écoulement de l'essai E3 ajustée selon le modèle de Casson.

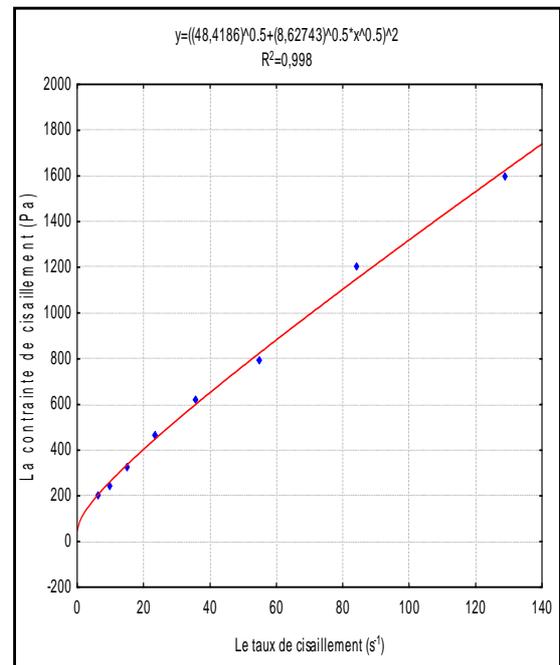


Figure 4.62: Courbe d'écoulement de l'essai E4 ajustée selon le modèle de Casson.

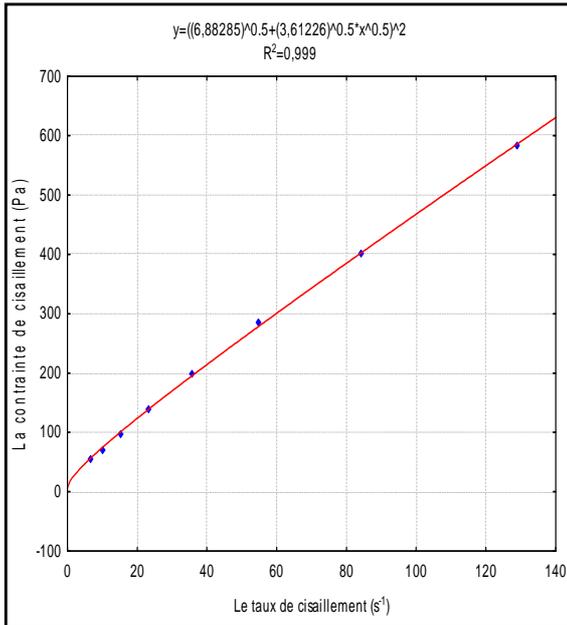


Figure 4.63: Courbe d'écoulement de l'essai E5 ajustée selon le modèle de Casson.

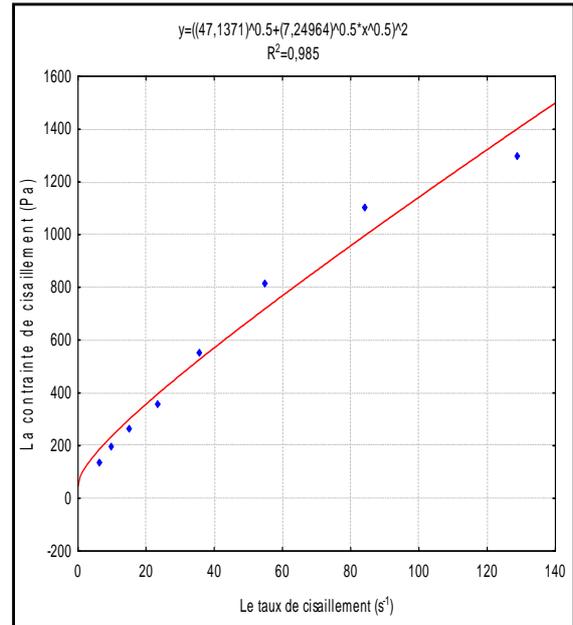


Figure 4.64: Courbe d'écoulement de l'essai E6 ajustée selon le modèle de Casson.

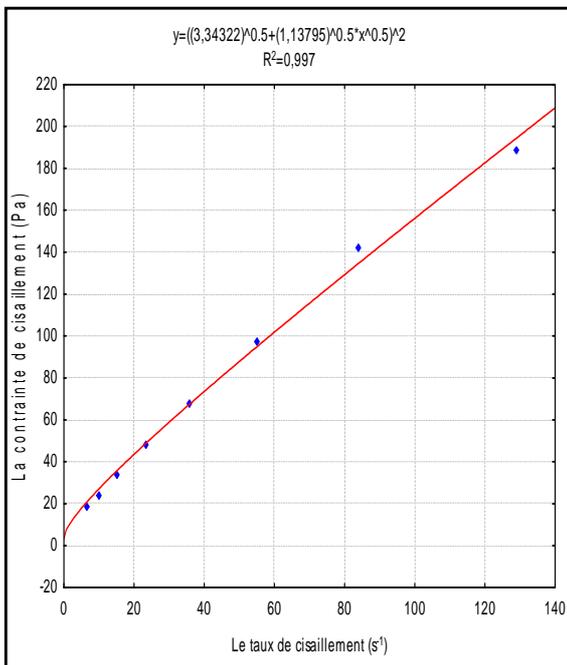


Figure 4.65: Courbe d'écoulement de l'essai E7 ajustée selon le modèle de Casson.

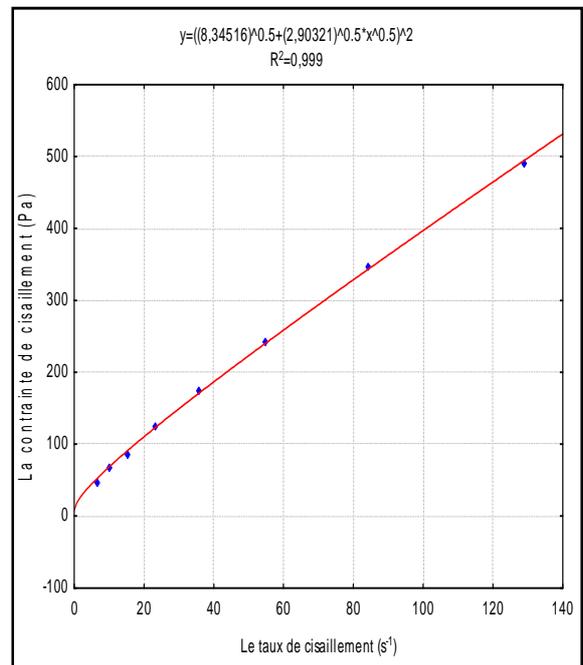


Figure 4.66: Courbe d'écoulement de l'essai E8 ajustée selon le modèle de Casson.

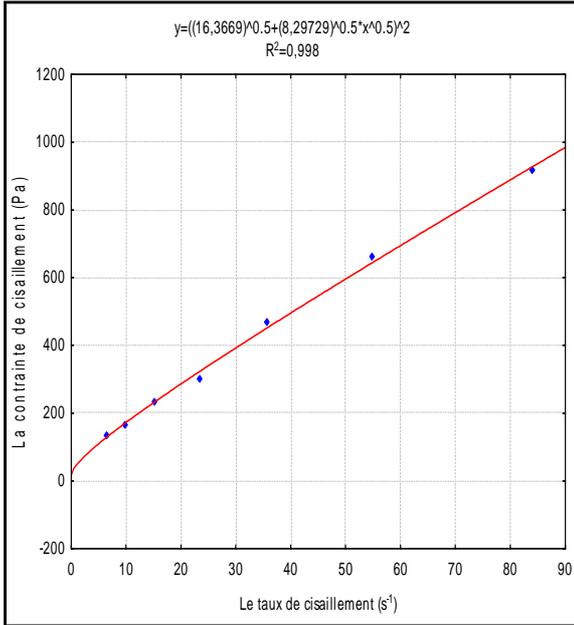


Figure 4.67: Courbe d'écoulement de l'essai E9 ajustée selon le modèle de Casson.

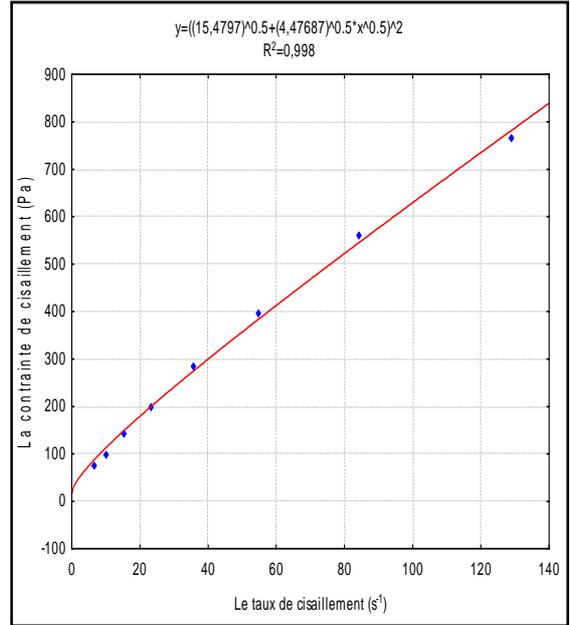


Figure 4.68: Courbe d'écoulement de l'essai E10 ajustée selon le modèle de Casson.

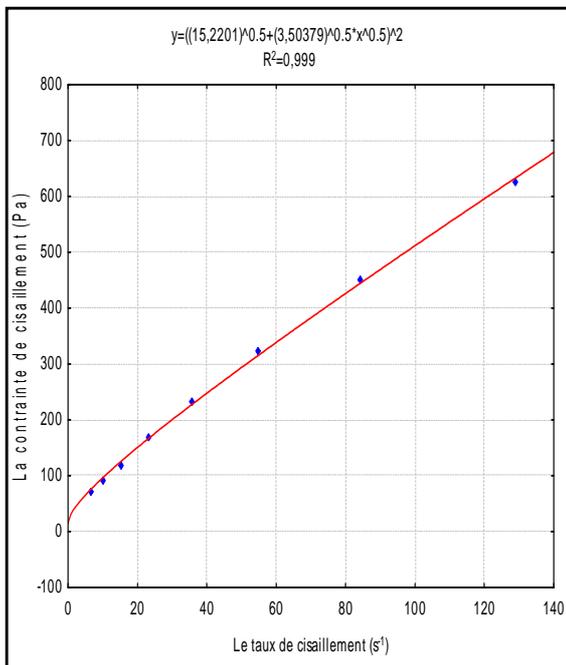


Figure 4.69: Courbe d'écoulement de l'essai E11 ajustée selon le modèle de Casson.

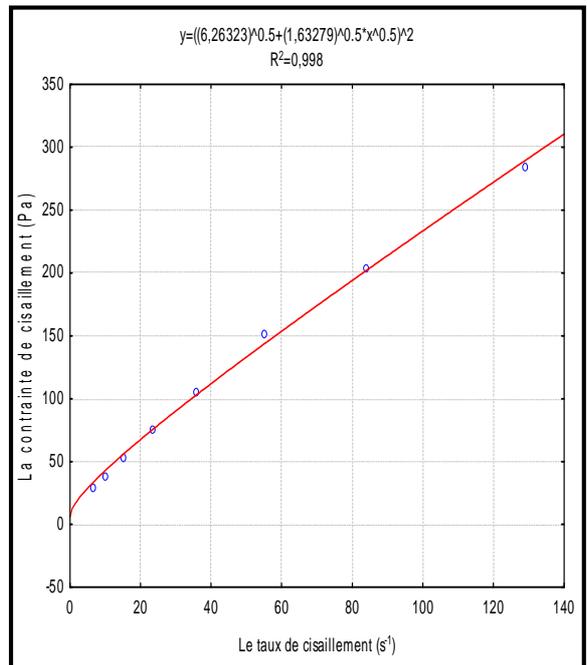


Figure 4.70: Courbe d'écoulement de l'essai E12 ajustée selon le modèle de Casson.

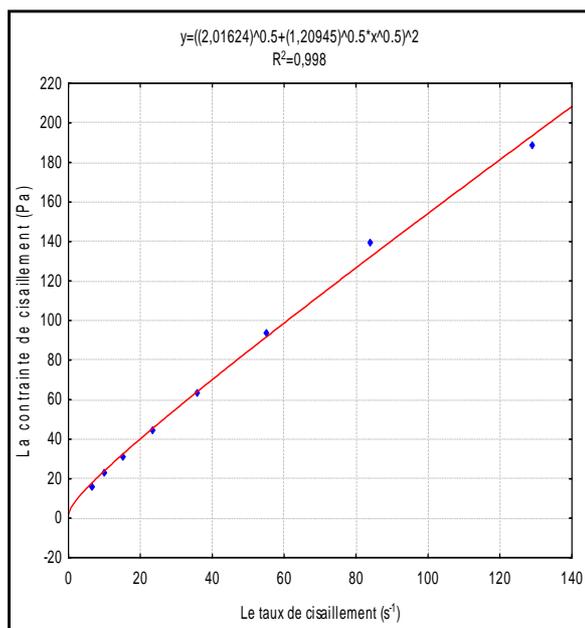


Figure 4.71: Courbe d'écoulement de l'essai E13 ajustée selon le modèle de Casson.

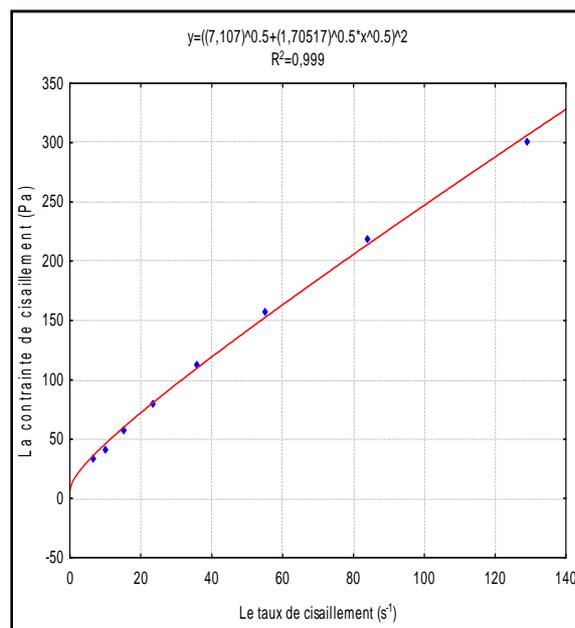


Figure 4.72: Courbe d'écoulement de l'essai E14 ajustée selon le modèle de Casson.

Les courbes rhéologiques de viscosité prouvent que l'addition de la farine d'orge torréfié ne change pas le comportement rhéofluidifiant du chocolat noir, et puis on voit que cette rhéofuidité augmente avec l'augmentation de taux de cette farine (E4, E5, E9, E10, E11), ce phénomène s'explique par l'augmentation de taux des particules solides en suspension.

Les courbes rhéologiques d'écoulement ont donné les paramètres rhéologiques illustrés dans le tableau 4.10. Selon les résultats obtenus on peut noter que le  $R^2$  est très proche de 1 pour tous les essais, ce qui traduit que le modèle de Casson est parfaitement adéquat et que l'addition de la farine d'orge torréfié n'a pas affecté le modèle rhéologique du chocolat noir.

Tableau 4.10 : Paramètres rhéologiques pour chaque essai formulé.

Essai	La contrainte seuil (Pa)	La viscosité de Casson (Pa.s)	$R^2$
Témoin	14,38	2,17	
E1	8,52	3,99	0,999
E2	9,85	2,89	0,999

E3	9,65	4,2	0,999
E4	43,95	8,88	0,997
E5	6,34	3,66	0,999
E6	43,95	8,88	0,979
E7	2,49	1,2	0,997
E8	7,29	2,98	0,999
E9	15,63	8,37	0,997
E10	11,84	4,75	0,997
E11	13,46	3,61	0,999
E12	4,87	1,73	0,997
E13	1,5	1,25	0,998
E14	5,89	1,78	0,998

Le témoin préparé avec la formule optimisée dans le premier plan d'expérience et dans les mêmes conditions (à l'échelle de laboratoire) que les autres essais, a donné une viscosité de 2,17 Pa.s. Cette viscosité est légèrement supérieure à la viscosité prédite (2,1 Pa.s) malgré la finesse des particules solides qui est un peu élevée, ceci est dû au conchage et ces paramètres. Le conchage contribue à la diminution de la viscosité plastique de chocolat et à la détermination de sa viscosité finale [176] [39]. Selon Vivar-Vera et *al.* (2008), un conchage à 60°C au lieu du 40°C, donne un produit moins visqueux et plus pseudoplastique, ce qui améliore les propriétés d'écoulement de chocolat noir. La viscosité donnée par le témoin sera notre référence pour l'optimisation.

#### 4.3.1.1. Modélisation des paramètres rhéologique

##### 4.3.1.1.1. Etablissement et évaluation des modèles

Le tableau suivant donne les modèles et l'équation pour chaque paramètre rhéologique ainsi que les coefficients de corrélation.

Tableau 4.11: Modélisation des paramètres rhéologiques.

	La contrainte seuil (Pa)	La viscosité de Casson (Pa.s)
Modèle	Cubique spéciale	Linéaire
Equation	$-2,93776x_1 -10,46230 x_2 -60,42231x_3$ $+0,43867x_1x_2 +1,99300 x_1x_3$ $+3,88329x_2x_3-0,11956 x_1x_2 x_3$	$+0,17710x_1 - 0,24728x_2 + 0,37662x_3$
R <sup>2</sup>	0,9840	0,8664
R <sup>2</sup> ajusté	0,9703	0,8421

Ou :

$x_1$  : masse de cacao

$x_2$  : beurre de cacao

$x_3$  : farine d'orge torréfié

Les R<sup>2</sup> et les R<sup>2</sup> ajusté des deux modèles donnés par le logiciel sont proche de 1 se qui signifié que les modèles expliquent bien les résultats (figures 4.74).

#### 4.3.1.1.2. Tracés des courbes de la variation des réponses en fonctions de chaque facteur et les courbes d'isoreponse :

Les modèles que nous avons déterminés précédemment nous permettent de tracer les courbes de réponses et les courbes d'isoreponses (figure 4.82)

Le tracé de la variation des réponses en fonction de chaque ingrédient est donné par les figures 4.76 :

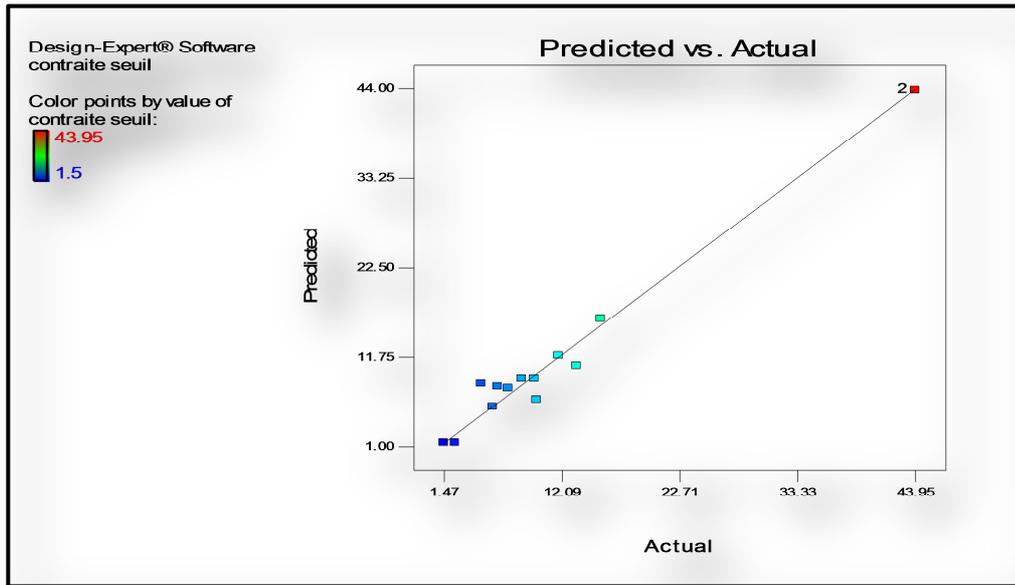


Figure 4.73: Variation des valeurs prédites de la contrainte seuil en fonction de ces valeurs observées.

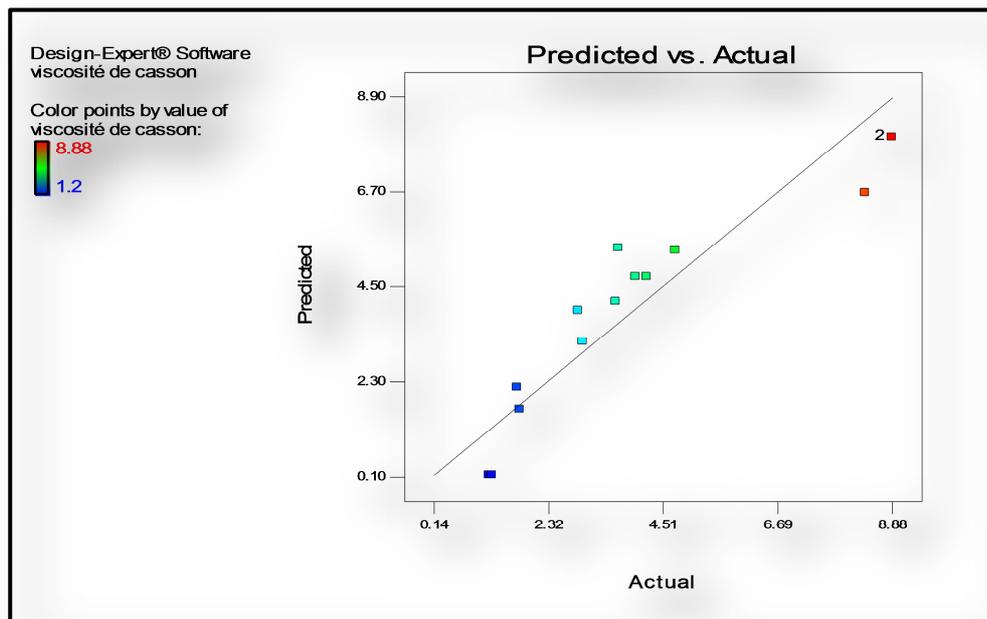


Figure 4.74: Variation des valeurs prédites de la viscosité de Casson en fonction de ces valeurs observées.

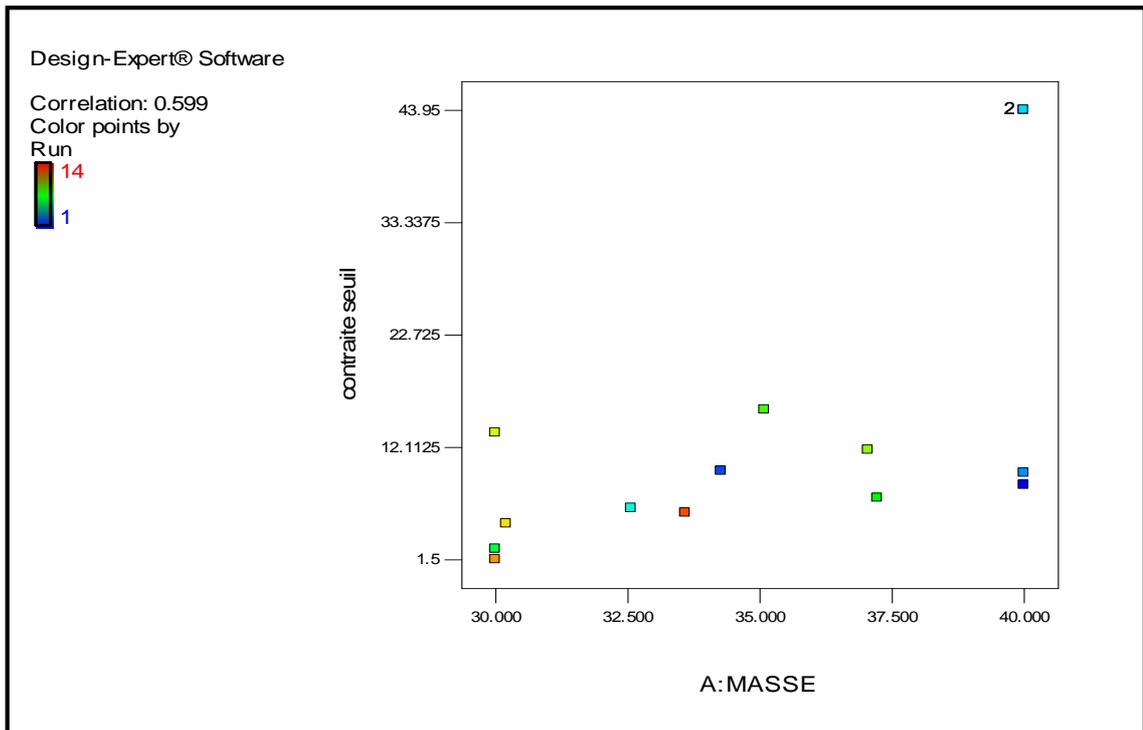


Figure 4.75: Variation de la contrainte seuil en fonction du pourcentage de la masse de cacao dans un chocolat noir.

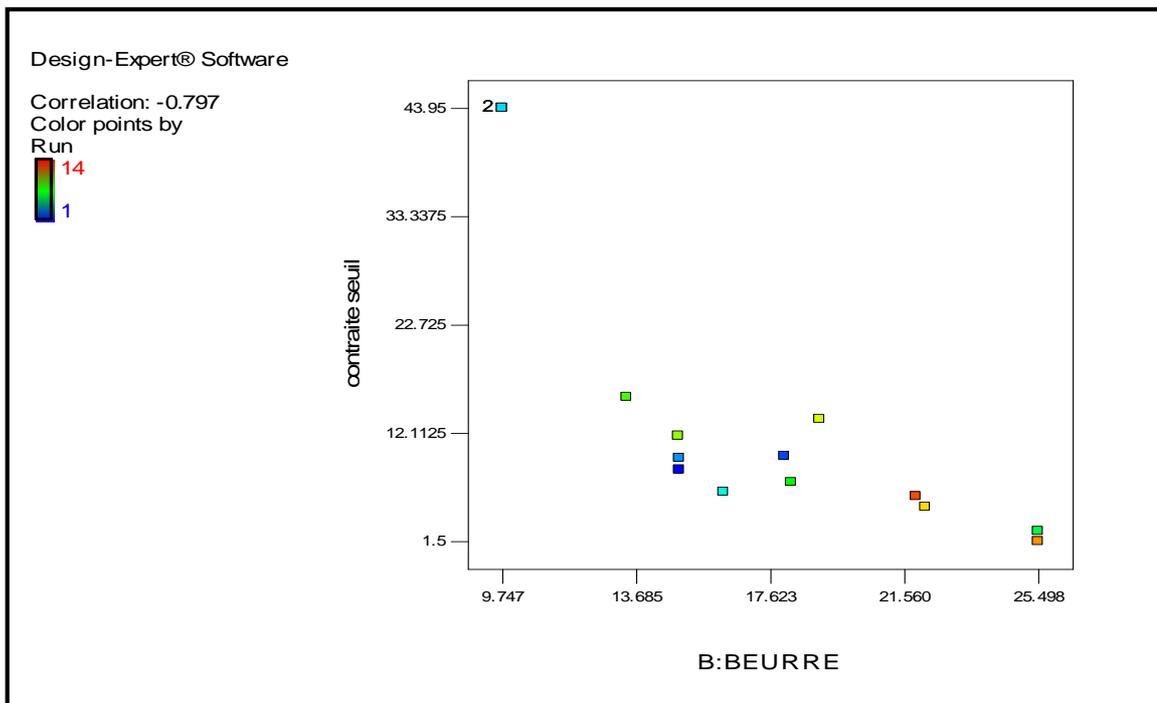


Figure 4.76: Variation de la contrainte seuil en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.

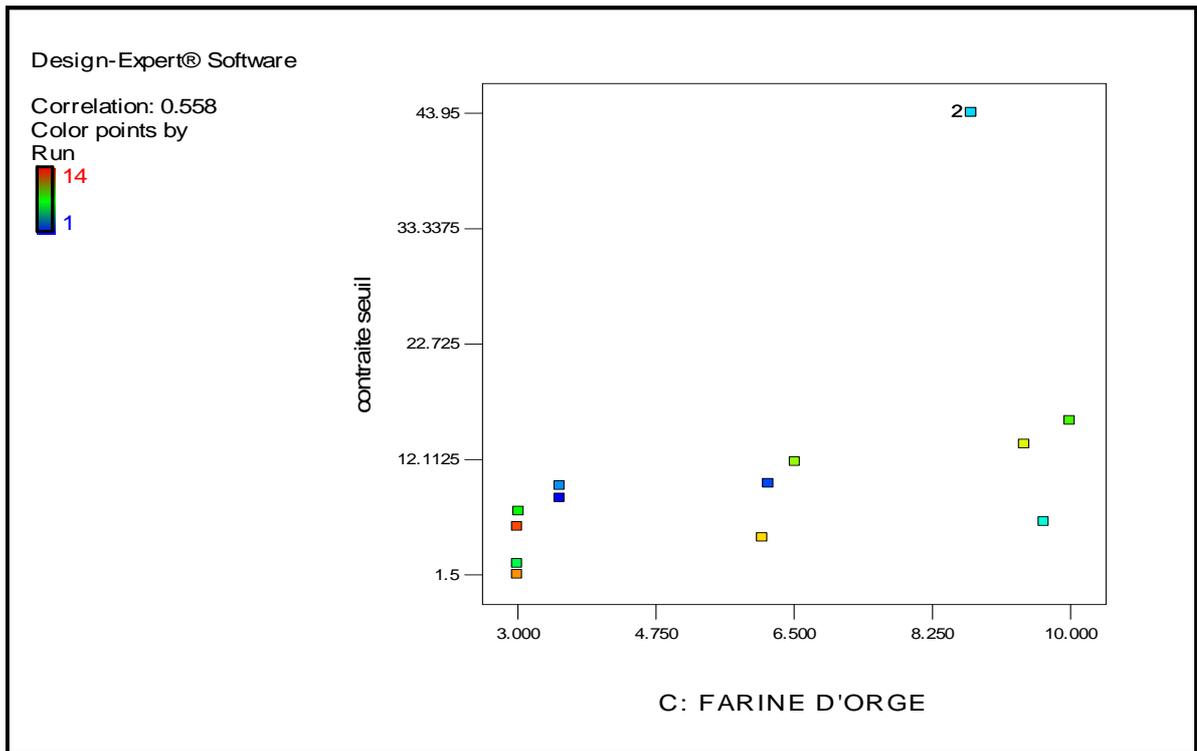


Figure 4.77: Variation de la contrainte seuil en fonction du pourcentage de la farine d'orge dans un chocolat noir.

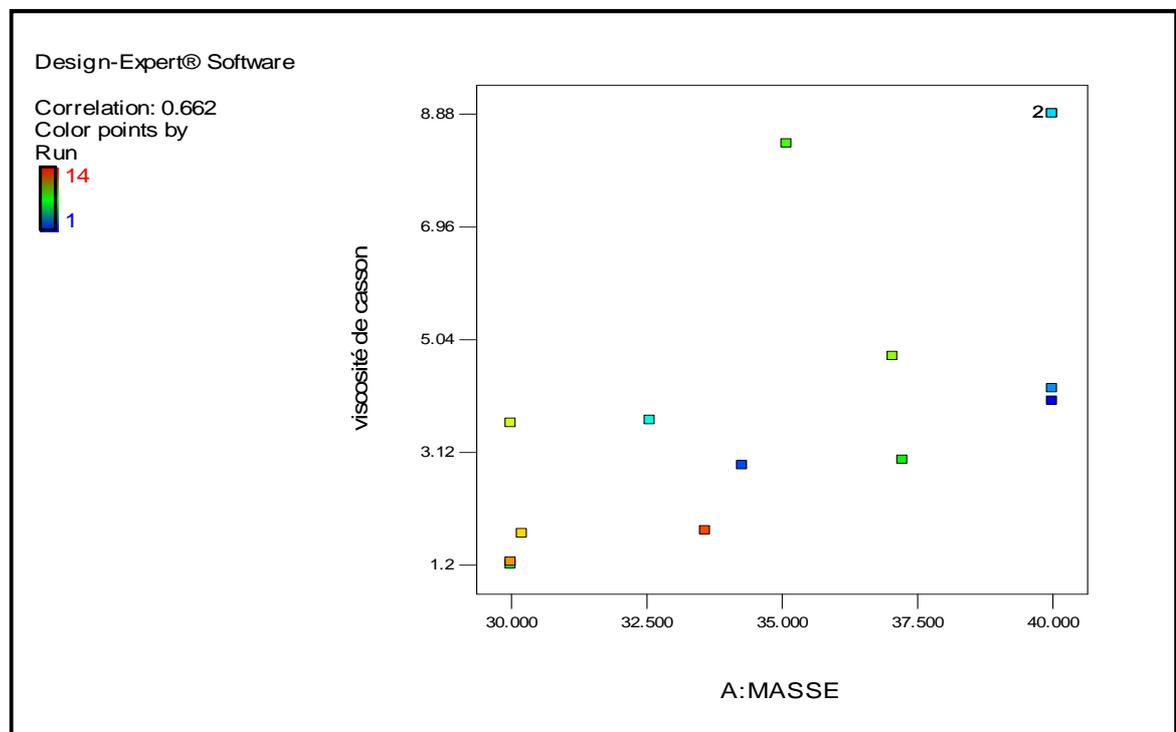


Figure 4.78: Variation de la viscosité de Casson en fonction du pourcentage de la masse de cacao dans un chocolat noir.

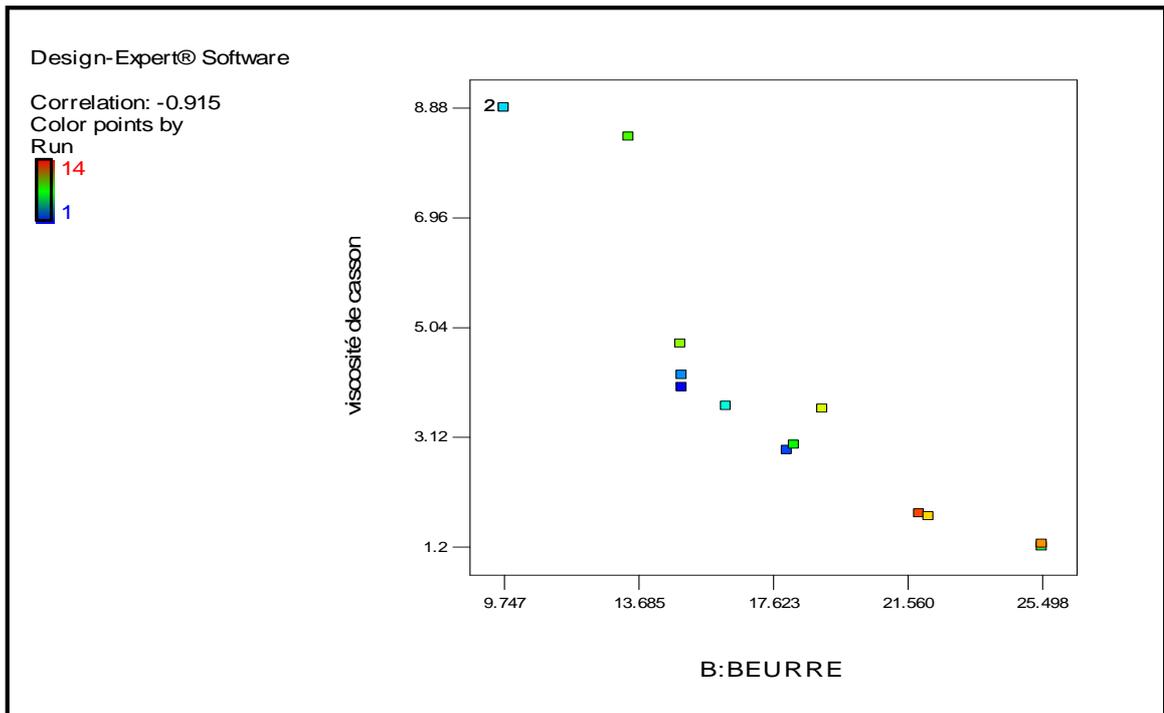


Figure 4.79: Variation de la viscosité de Casson en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.

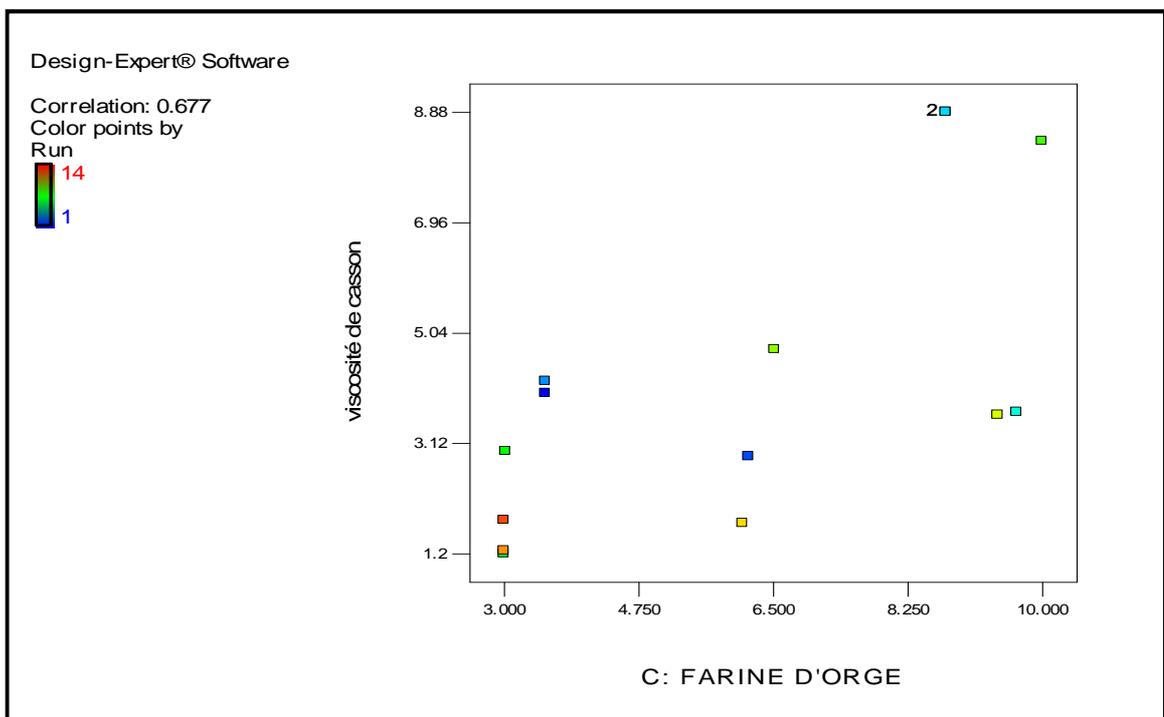


Figure 4.80: Variation de la viscosité de Casson en fonction du pourcentage du beurre de cacao dans un chocolat noir.

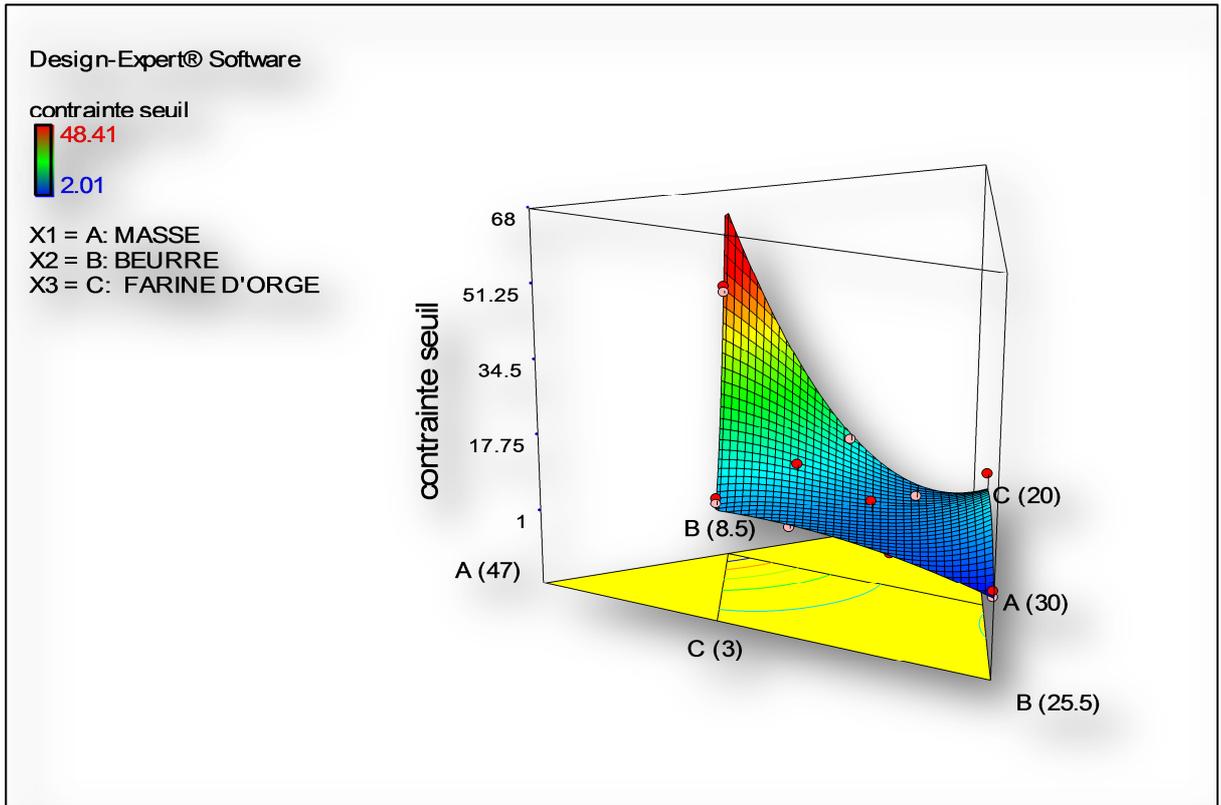


Figure 4.81: Courbes d'isoréponses de la contrainte seuil vue en 3D.

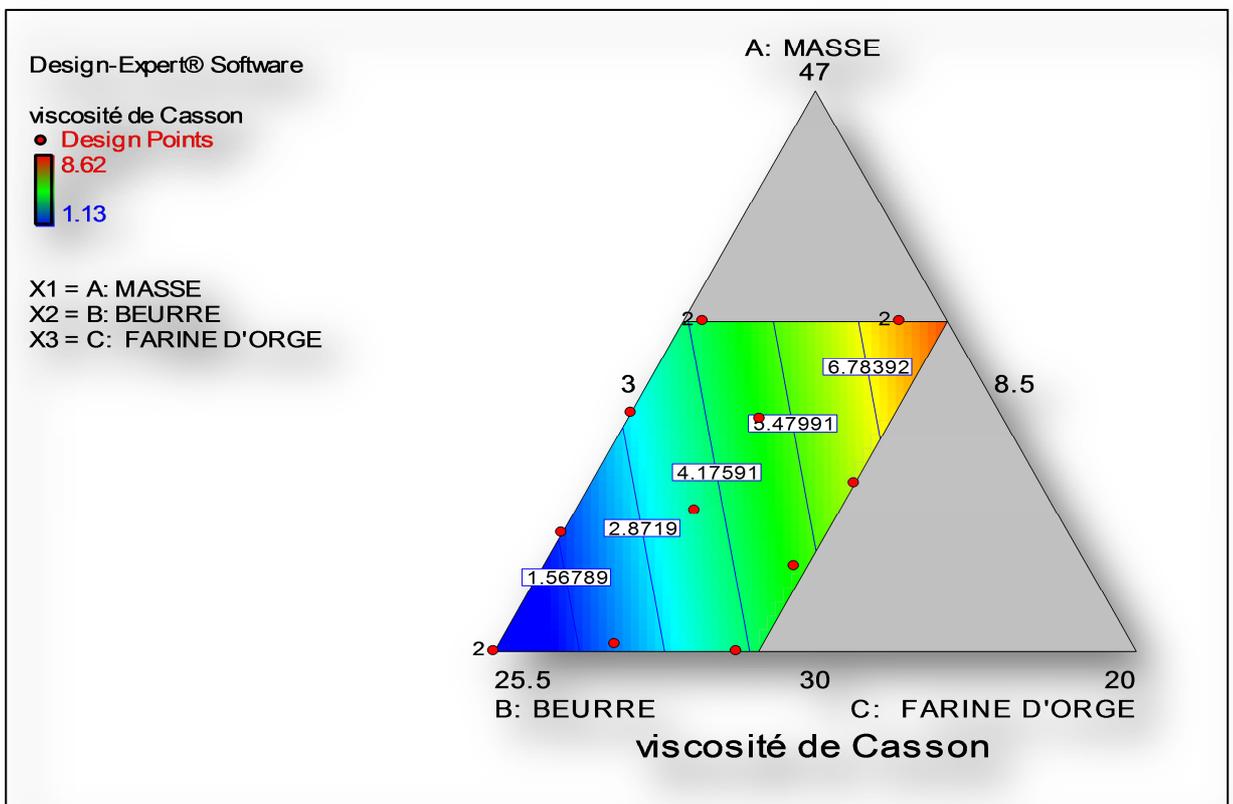


Figure 4.82: Courbes d'isoréponses de la viscosité de Casson vue en 2D.

La viscosité de Casson et la contrainte seuil ont marqué respectivement des valeurs dans les intervalles de 1,2 - 8,88 Pa.s et 1,5 - 43,95 Pa. Plusieurs essais ont présenté des valeurs de viscosité plastique proche à celle du témoin citant par exemple les essais E2, E12, E14.

Les courbes d'isoréponse et les graphes traçant la variation de la viscosité et de la contrainte seuil en fonction des pourcentages massiques des ingrédients montre que l'augmentation de taux d'addition de la farine d'orge dans le chocolat augmente considérablement les paramètres rhéologiques. Cet effet est dû à la fois au taux des particules solides en suspension qui augmente et à la composition de cette farine plus particulièrement à la protéine de cette farine.

#### 4.3.2. La couleur

Les indices de couleur son représenté dans le tableau suivant :

Tableau 4.12: les indices de couleur des formules préparées ainsi que du témoin.

	<b><i>L*</i></b>	<b><i>a*</i></b>	<b><i>b*</i></b>	<b><i>C*</i></b>	<b><i>h°</i></b>
<b>Témoin</b>	27,72	7,12	6,81	9,85	43,72
<b>E1</b>	28,19	6,62	6,71	9,42	45,38
<b>E2</b>	27,76	6,36	6,29	8,94	44,68
<b>E3</b>	28,21	6,59	6,66	9,36	45,3
<b>E4</b>	30,12	7,4	7,8	10,75	46,5
<b>E5</b>	27,98	6,46	6,48	9,14	45,08
<b>E6</b>	30,22	7,43	7,84	10,8	46,53
<b>E7</b>	26,6	5,4	5,09	7,42	43,3
<b>E8</b>	27,52	6,35	6,3	8,94	44,77
<b>E9</b>	29,14	6,82	6,99	9,76	45,7
<b>E10</b>	28,33	6,6	6,7	9,4	45,43
<b>E11</b>	27,42	6	5,77	8,32	43,88
<b>E12</b>	26,92	5,77	5,41	7,9	43,15
<b>E13</b>	26,79	5,57	5,11	7,55	42,53
<b>E14</b>	27,33	5,8	5,51	8	43,53

On constate que le témoin a marqué des valeurs des indices de couleur inférieurs à celle des prédites ( $L^* = 29,31$ ,  $C^* = 11,16$ ,  $h^\circ = 44,75$ ) ; ce à cause de la taille des particules solides qui est un peu plus élevée.

Concernant les valeurs des indices de couleur de l'ensemble des essais on voit bien qu'elles sont généralement proches aux valeurs de témoin.

#### 4.3.2.1. Modélisation des indices de couleur

##### 4.3.2.1.1. Etablissement et évaluation des modèles

Le tableau suivant donne les modèles adaptés pour chaque indice de couleur, les équations de modélisation, le  $R^2$  et le  $R^2$  ajusté :

Tableau 4.13 : modélisation des indices de couleur.

Les indices de couleur			
	$L^*$	$C^*$	$h^\circ$
Modèle	Quadratique	Quadratique	Linéaire
Equations	$+0,51293x_1 + 0,50960x_2$ $+0,59677x_3 - 3,39733 \cdot 10^{-3}$ $x_1x_2 + 6,74115 \cdot 10^{-3} x_1x_3$ $-0,018664x_2x_3$	$+0,18776x_1 + 0,034925x_2 -$ $0,045372x_3 + 6,00312 \cdot 10^{-4}$ $x_1x_2 + 9,50980 \cdot 10^{-3} x_1x_3$ $-3,07504 \cdot 10^{-3} x_2x_3$	$+0,84509x_1 + 0,58857x_2$ $+0,80176x_3$
$R^2$	0,9918	0,9942	0,9657
$R^2$ ajusté	0,9867	0,9905	0,9594

$x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  représentent respectivement : la teneur en masse de cacao, teneur en beurre de cacao et teneur en farine d'orge.

Les coefficients de corrélation  $R^2$  et  $R^2$  ajusté sont très proches de 1 se qui signifié que l'ajustement est acceptable (figure 4.84) et les modèles sont représentatifs.

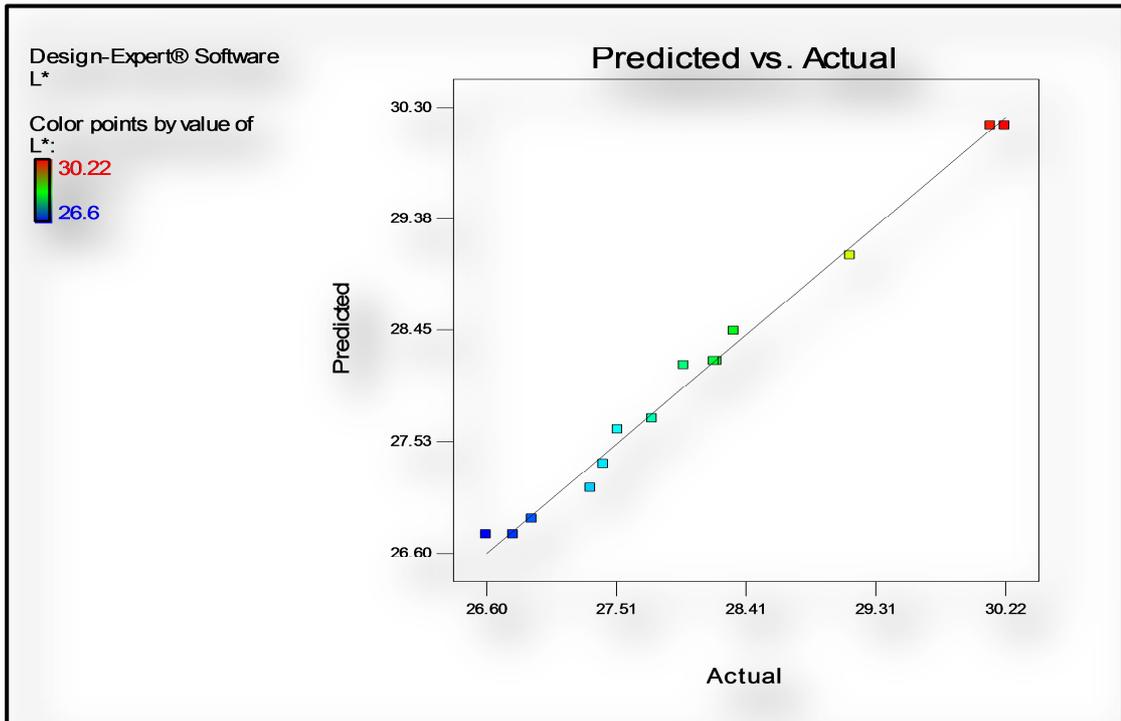


Figure 4.83: Variation des valeurs prédites de  $L^*$  en fonction de ces valeurs observées.

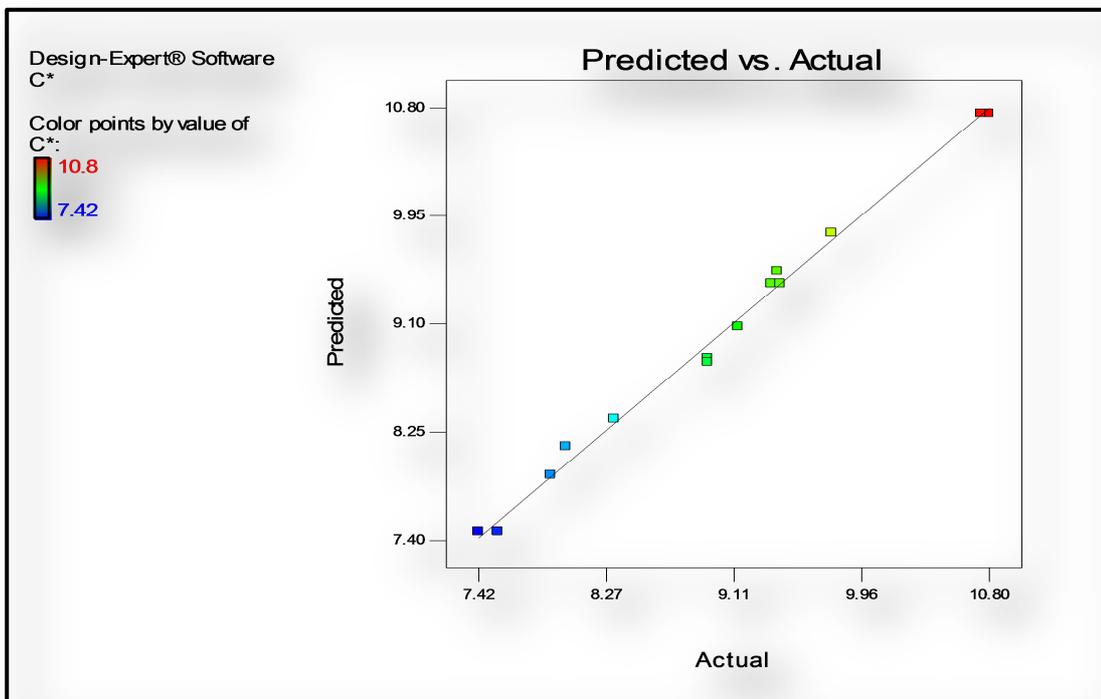


Figure 4.84: Variation des valeurs prédites de  $C^*$  en fonction de ces valeurs observées.

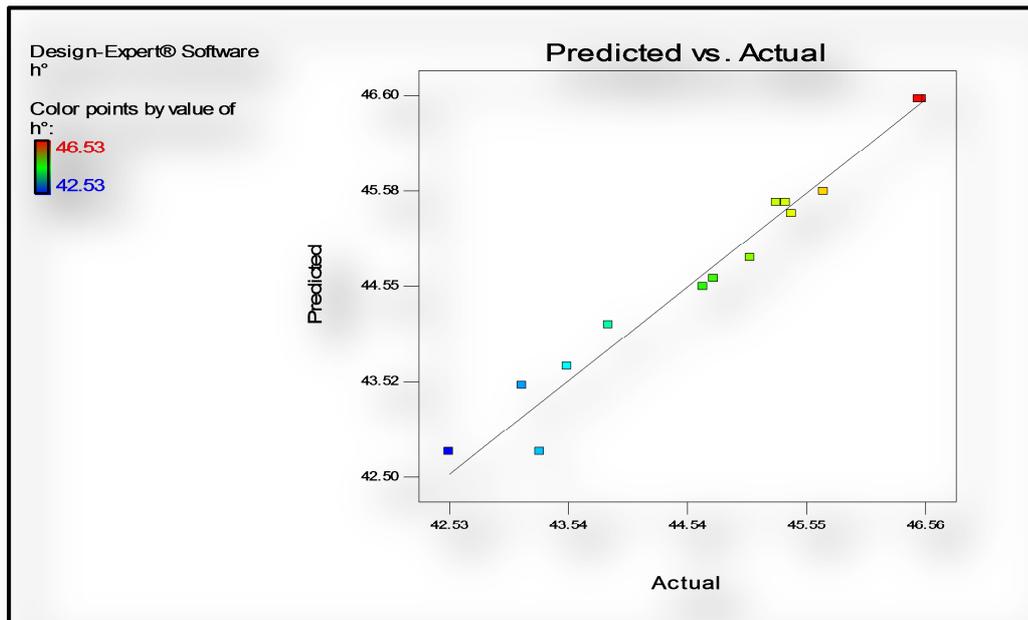


Figure 4.85: Variation des valeurs prédites de  $h^\circ$  en fonction de ces valeurs observées.

#### 4.3.2.1.2. Tracés des courbes de la variation des réponses en fonction de chaque facteur et les courbes d'isoréponse :

Le tracé de la variation des réponses en fonction de chaque ingrédient et des courbes d'isoréponse sont donnés par les figures ci-dessous:

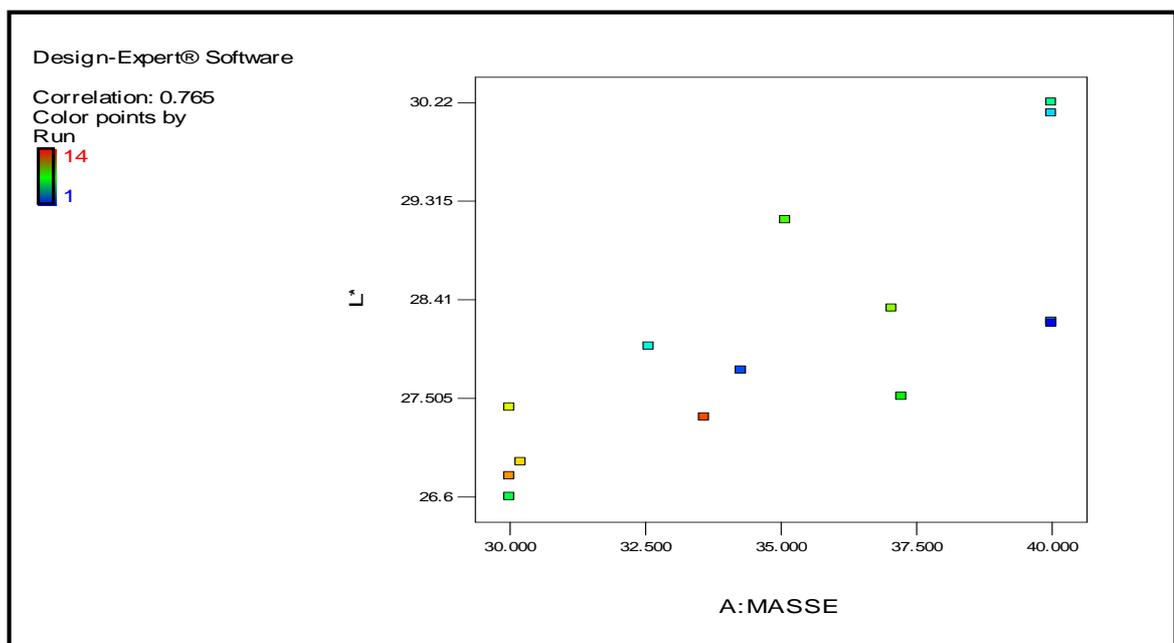


Figure 4.86: variation de  $L^*$  en fonction du pourcentage massique de la masse de cacao.

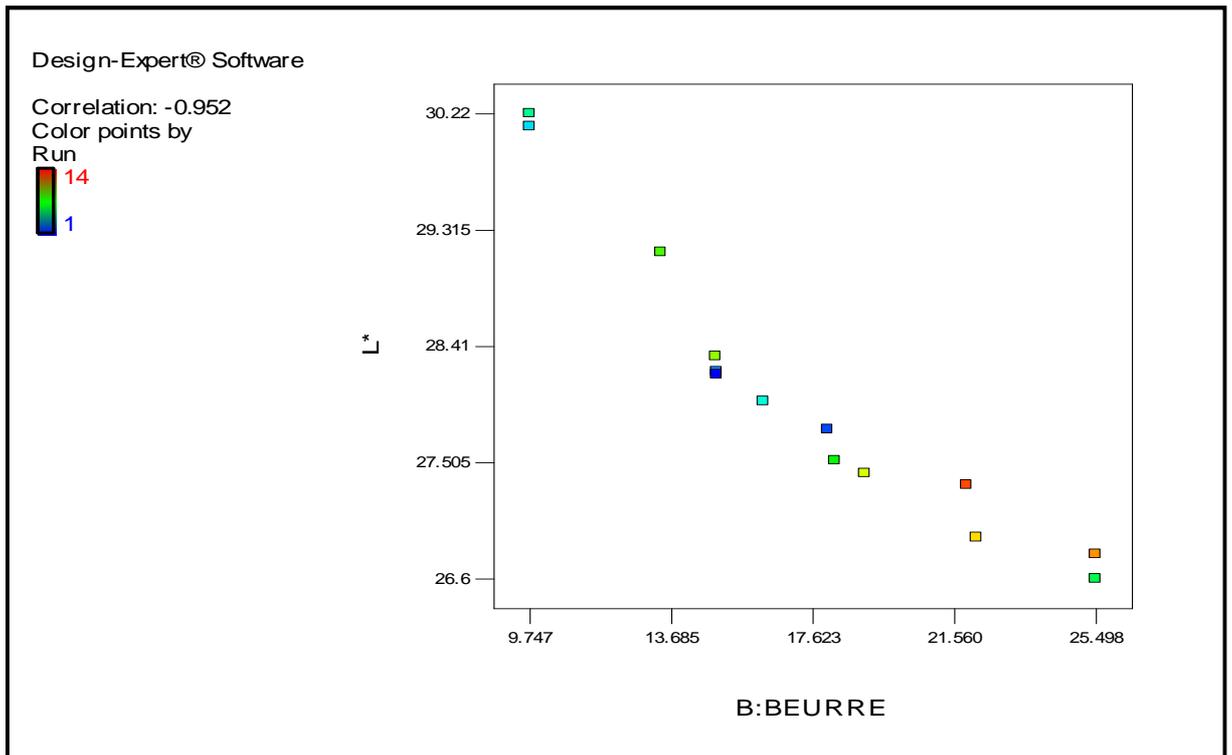


Figure 4.87: variation de  $L^*$  en fonction du pourcentage massique du beurre de cacao.

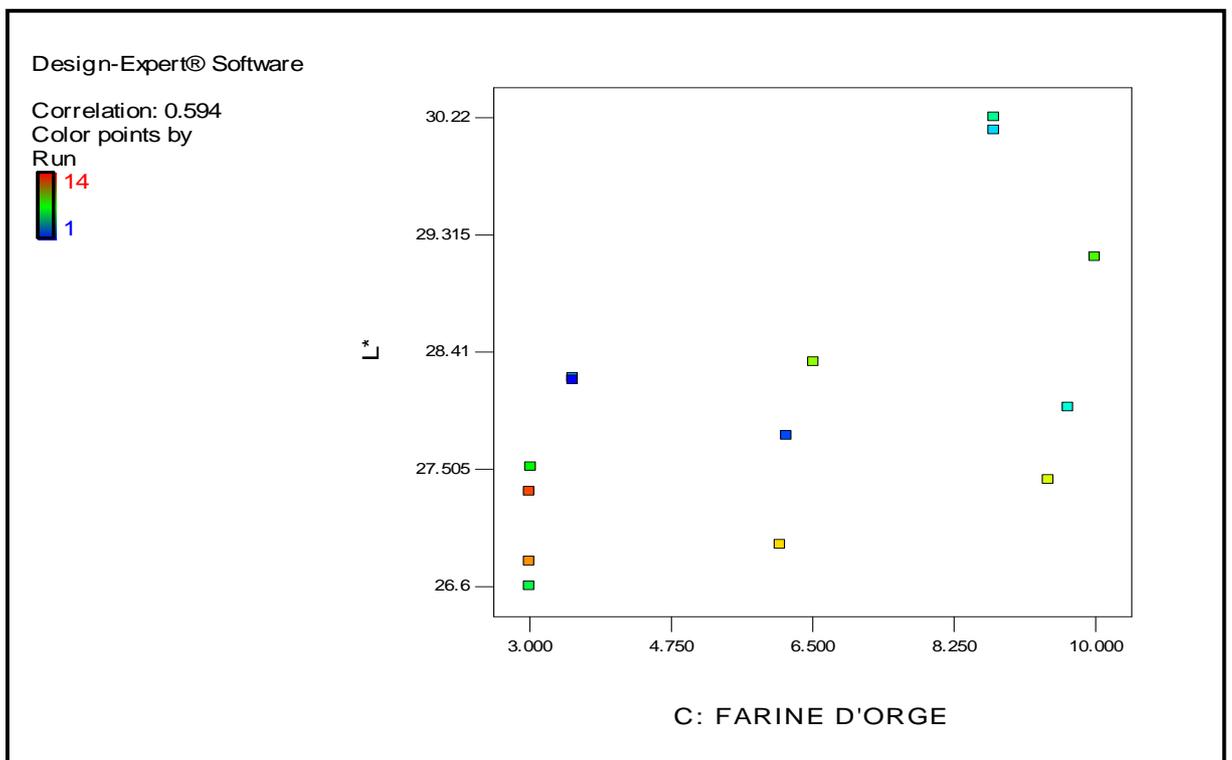


Figure 4.88: Variation de  $L^*$  en fonction du pourcentage massique de la farine d'orge.

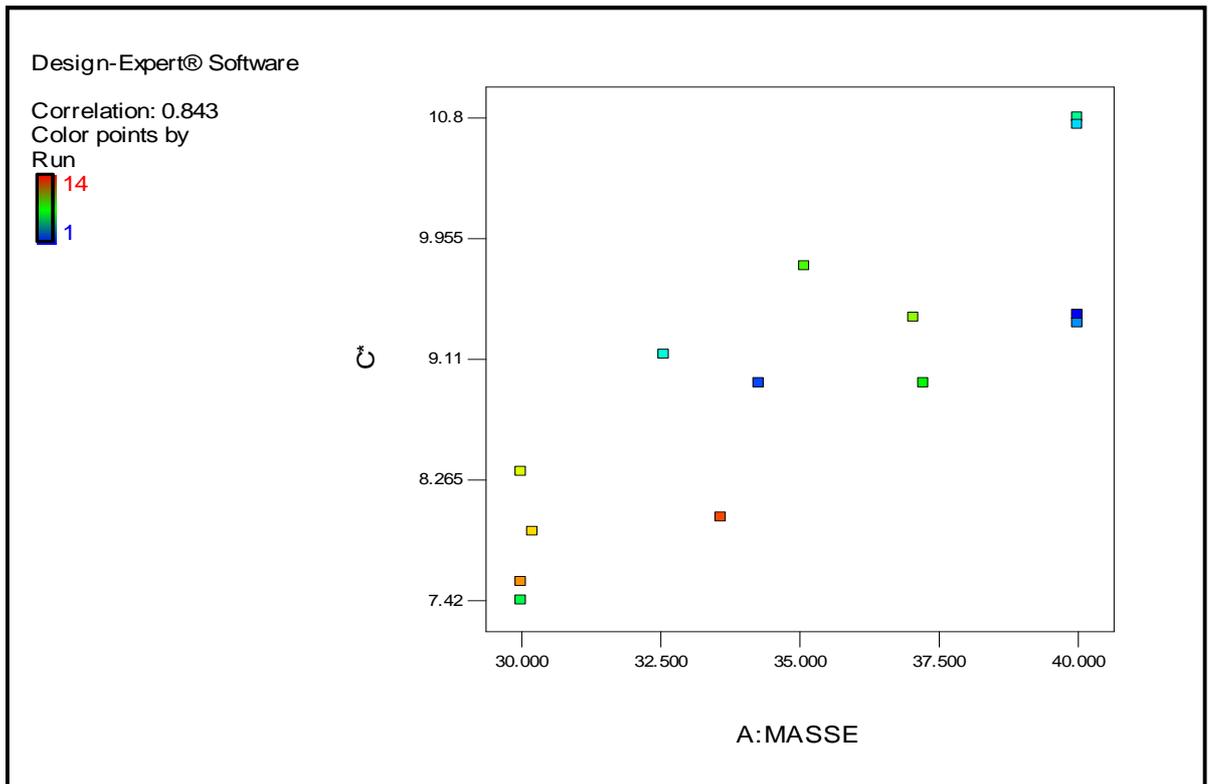


Figure 4.89: Variation de  $C^*$  en fonction du pourcentage massique de la masse de cacao.

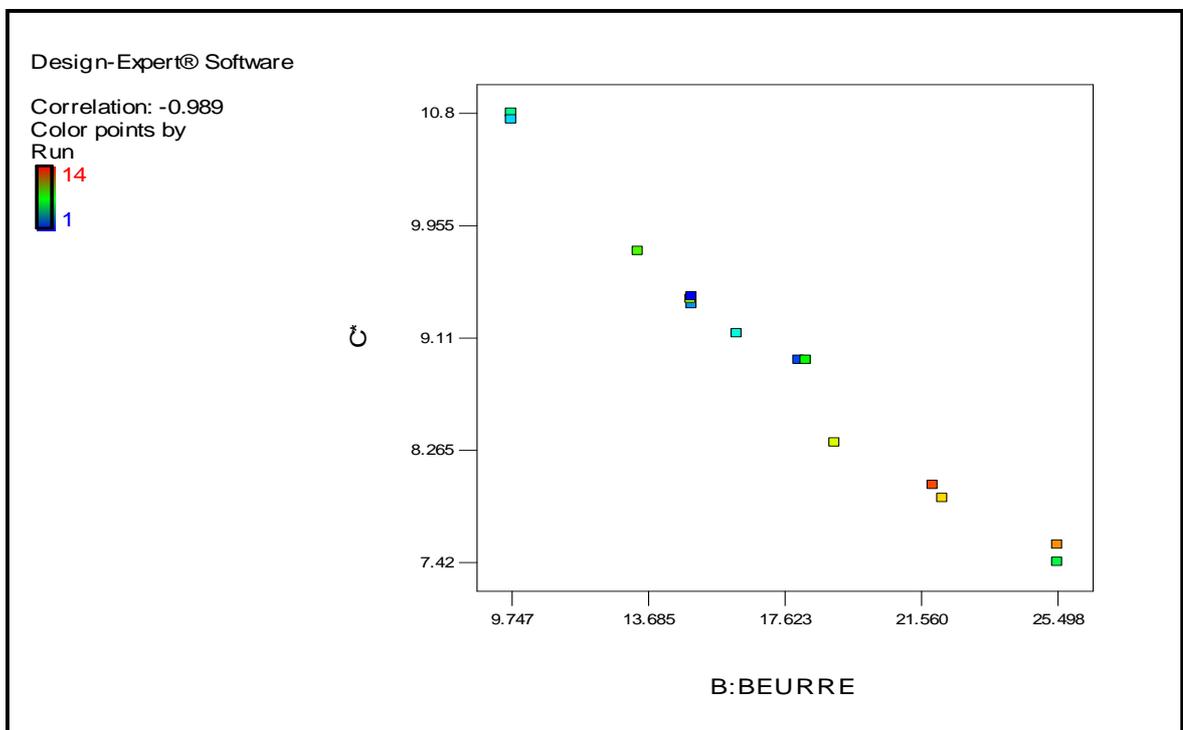


Figure 4.90: Variation de  $C^*$  en fonction du pourcentage massique du beurre de cacao.

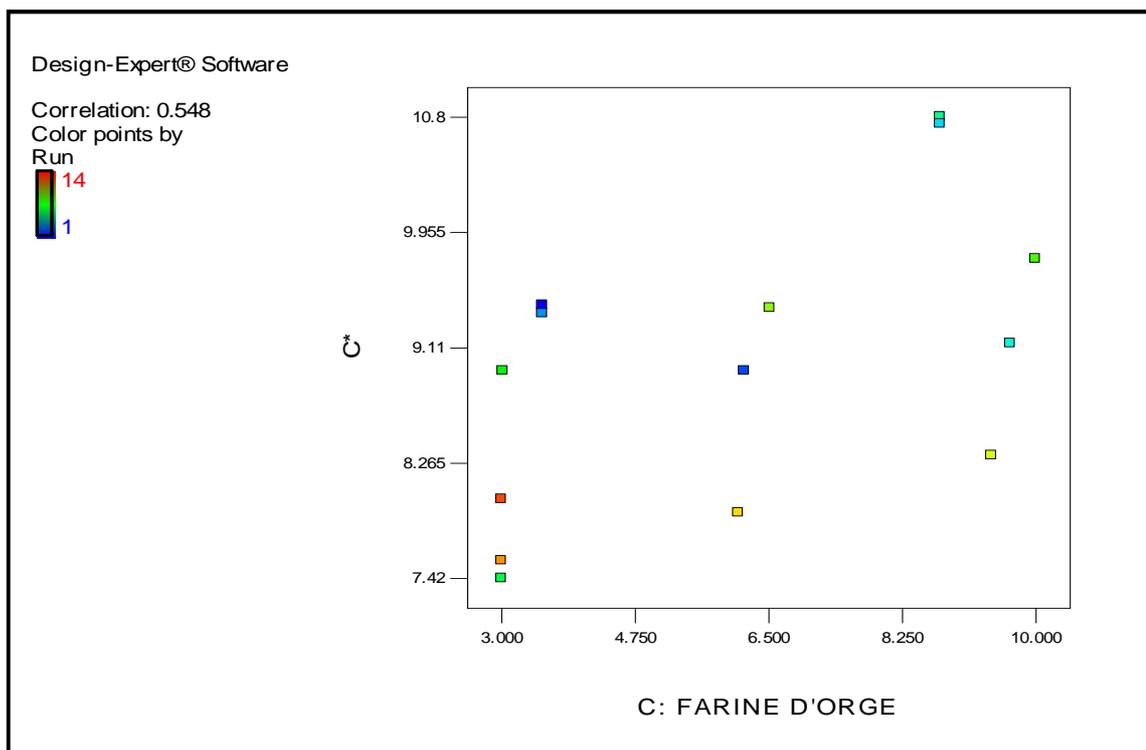


Figure 4.91: Variation de  $C^*$  en fonction du pourcentage massique de la farine d'orge

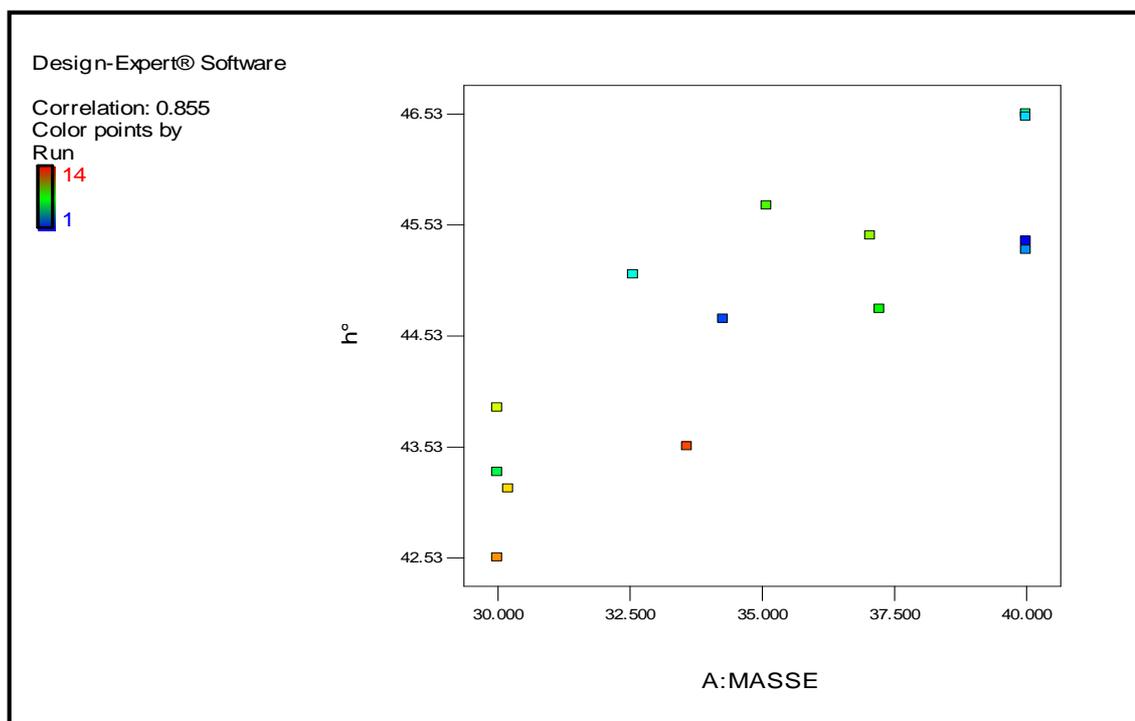


Figure 4.92: Variation de  $h^\circ$  en fonction du pourcentage massique de la masse de cacao.

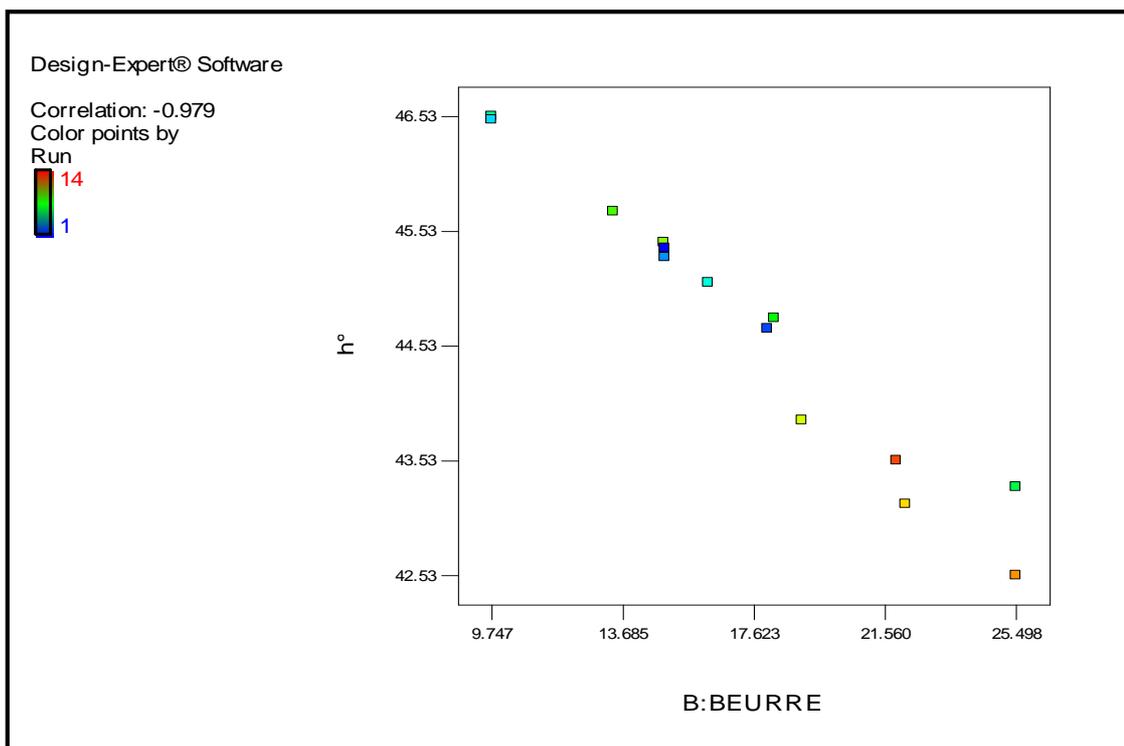


Figure 4.93: Variation de  $h^\circ$  en fonction du pourcentage massique du beurre de cacao.

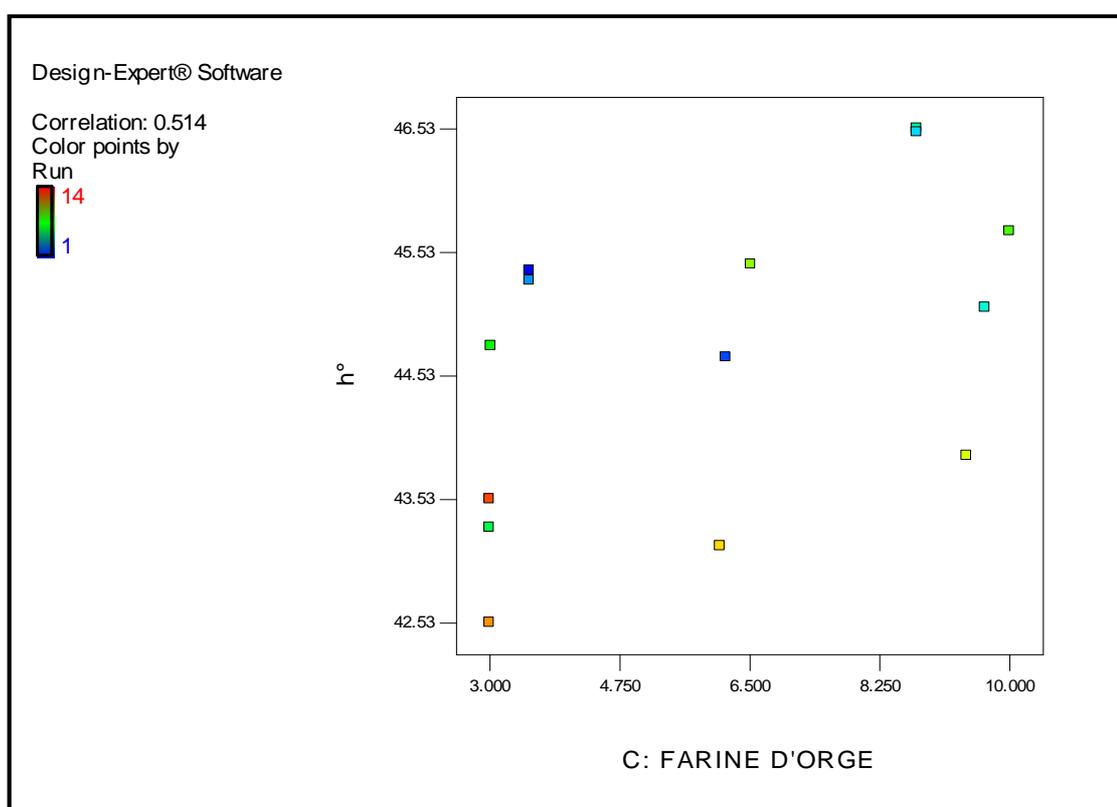


Figure 4.94: Variation de  $h^\circ$  en fonction du pourcentage massique de la farine d'orge.

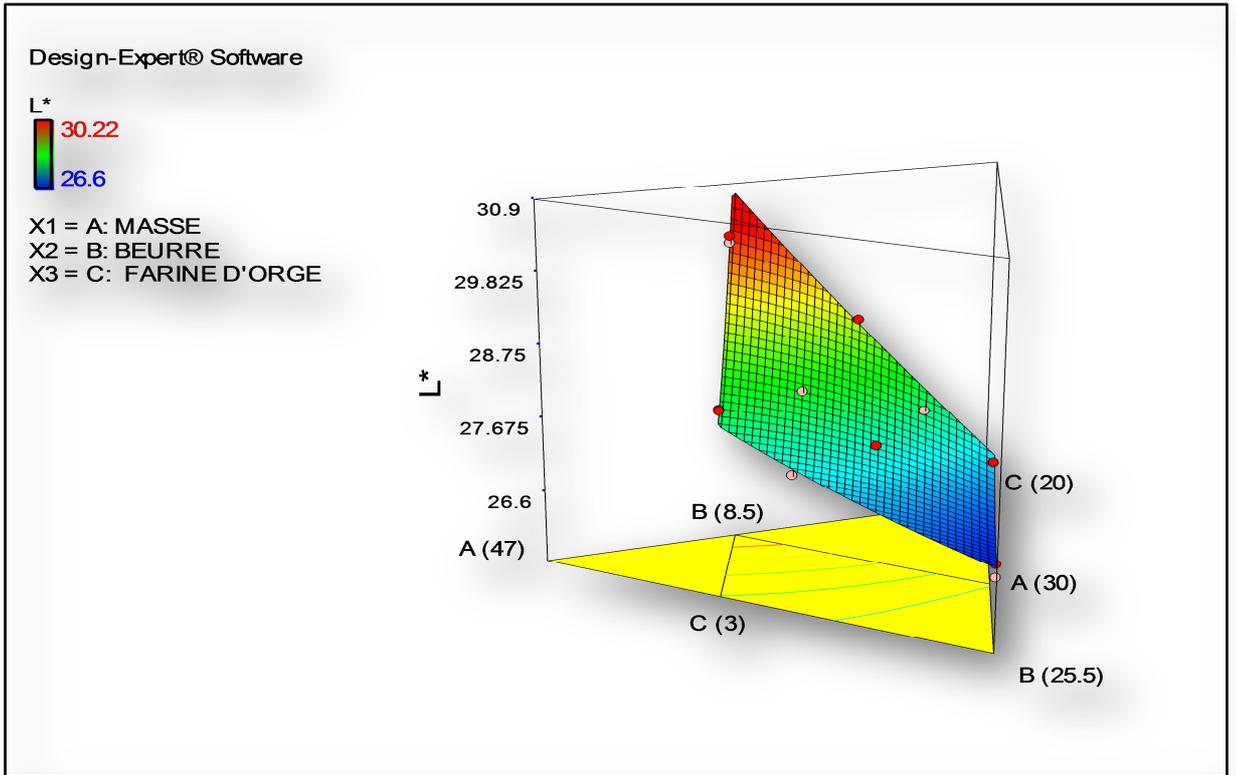


Figure 4.95: Courbes d'isoreponses de  $L^*$  vue en 3D.

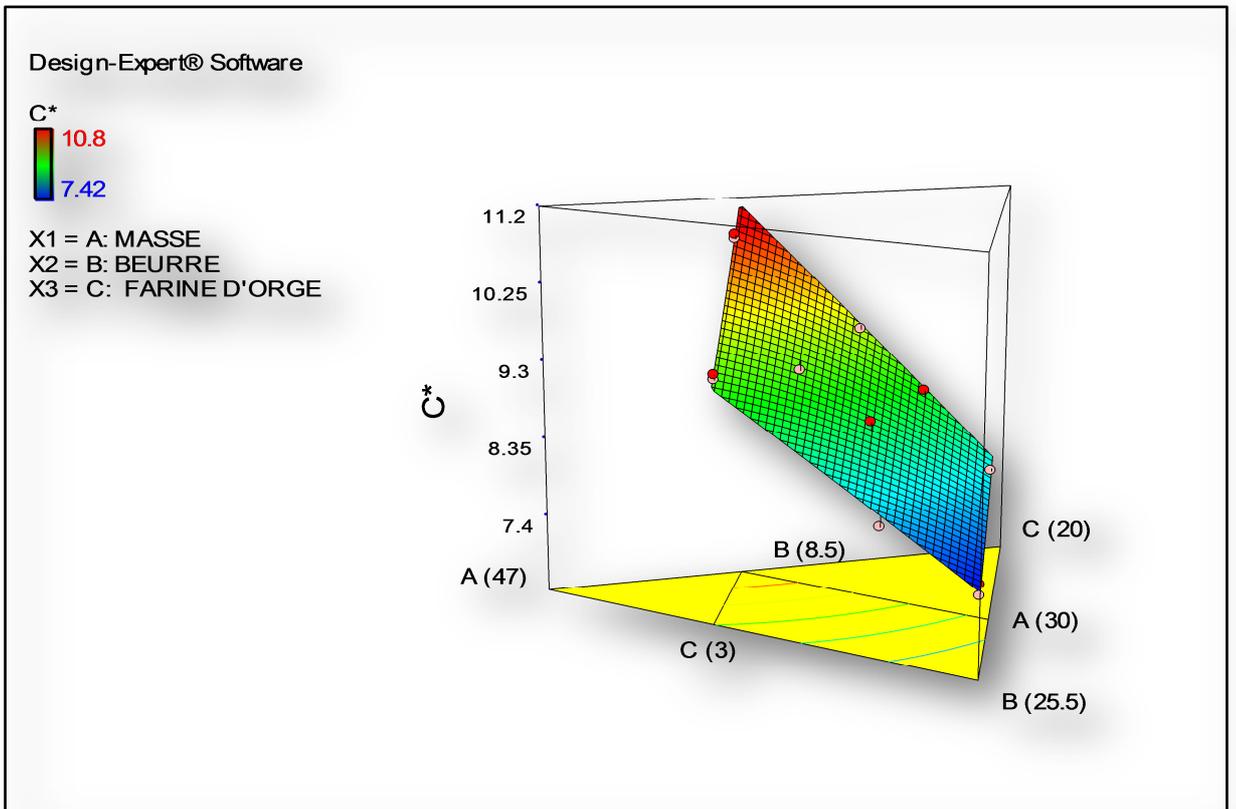


Figure 4.96: Courbes d'isoreponses de  $C^*$  vue en 3D.

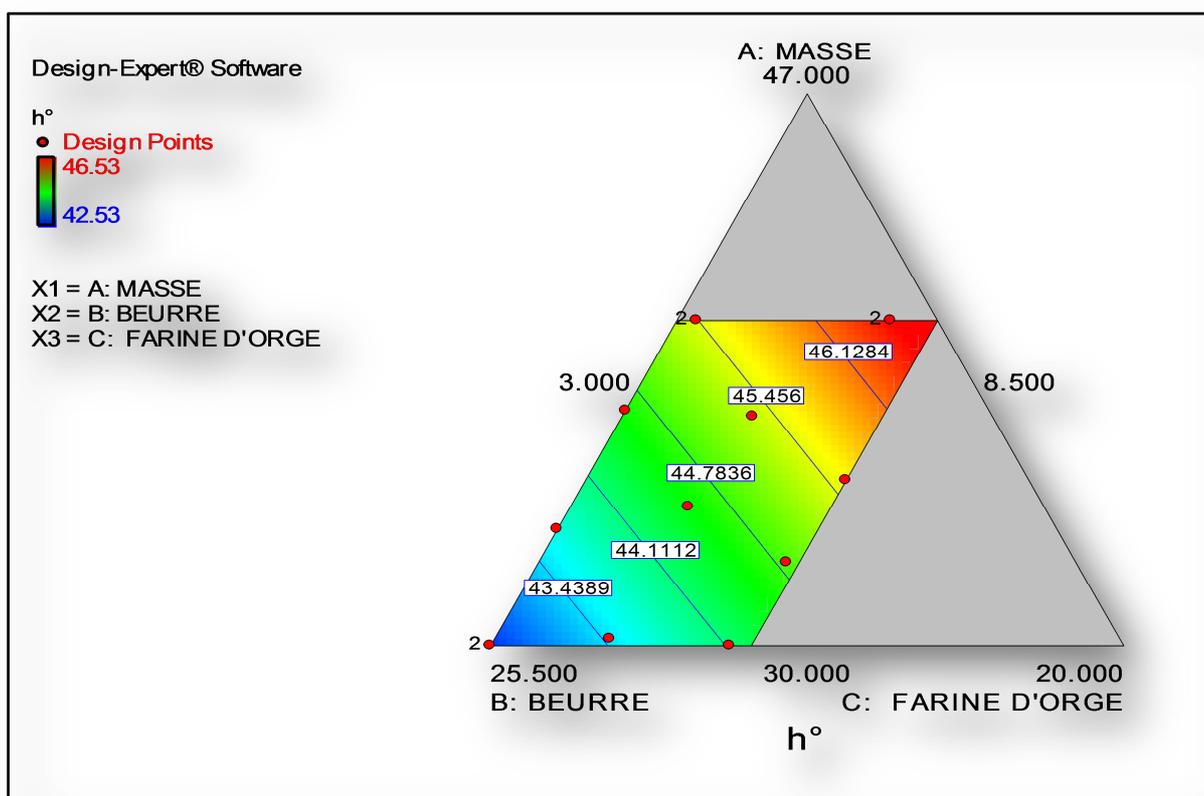


Figure 4.97: Courbes d'isoresponses de  $h^\circ$  vue en 2D.

La farine d'orge torréfié à un effet positif sur les indices de couleur ceci augmente bien la pigmentation de chocolat et présente presque les mêmes caractéristiques que la masse de cacao. L'augmentation de taux de cette farine augmente fortement la teinture de chocolat vu son effet de saturation et ça couleur, ainsi on peut conclure que cette farine présente les mêmes caractéristiques de couleur que la poudre de cacao naturelle.

#### 4.3.3. Test de dégustation

La comparaison des essais avec le témoin sur le plan de goût cacaoté et sucré a relevé les résultats illustrés dans le tableau 4.14.

##### 4.3.3.1. Modélisation des paramètres de test de dégustation

###### 4.3.3.1.1. Etablissement et évaluation des modèles

Le tableau 4.15 donne les modèles adaptés pour chaque paramètre, les équations de modélisation, le  $R^2$  et le  $R^2$  ajusté.

Tableau 4.14: Les paramètres du test de dégustation.

	Goût sucré	Goût cacaoté
<b>E1</b>	1	0
<b>E2</b>	4	-10
<b>E3</b>	1.23	0
<b>E4</b>	1.45	-14.22
<b>E5</b>	4.12	-14.98
<b>E6</b>	2	-13.88
<b>E7</b>	4.11	-4.33
<b>E8</b>	2.57	0
<b>E9</b>	3.11	-16.73
<b>E10</b>	2.4	-9.56
<b>E11</b>	5.12	-15.44
<b>E12</b>	4.33	-12.56
<b>E13</b>	4.01	-3.87
<b>E14</b>	4.08	-3

Tableau 4.15: Modélisation des paramètres du test de dégustation.

Paramètres du test de dégustation		
	Goût sucré	Goût cacaoté
Modèle	Spéciale cubique	Cubique
Equations	$-0,54975x_1 - 1,18649x_2 - 3.40731x_3$ $+0,062230x_1x_2 + 0,12773x_1x_3$ $+0,23723x_2x_3 - 7,08015 \cdot 10^{-3} x_1x_2x_3$	$+2,82670x_1 + 2,23863x_2 - 426,6403x_3$ $- 0,12619 x_1x_2 + 12,13173x_1x_3$ $+ 11,49858x_2x_3 - 0,15397 x_1x_2x_3 -$ $7,94231 \cdot 10^{-4} x_1x_2(x_1 - x_2) - 0,096130$ $x_1x_3(x_1 - x_3) - 0,087934 x_2x_3(x_2 - x_3)$
R <sup>2</sup>	0,9731	0,9994
R <sup>2</sup> ajusté	0,9500	0,9980

Les coefficients de corrélation confirment la bonne qualité d'ajustement et la signification des modèles cet ajustement se voit dans les figures 4.99 donnant les valeurs prédites en fonction des valeurs réelles de chaque paramètre.

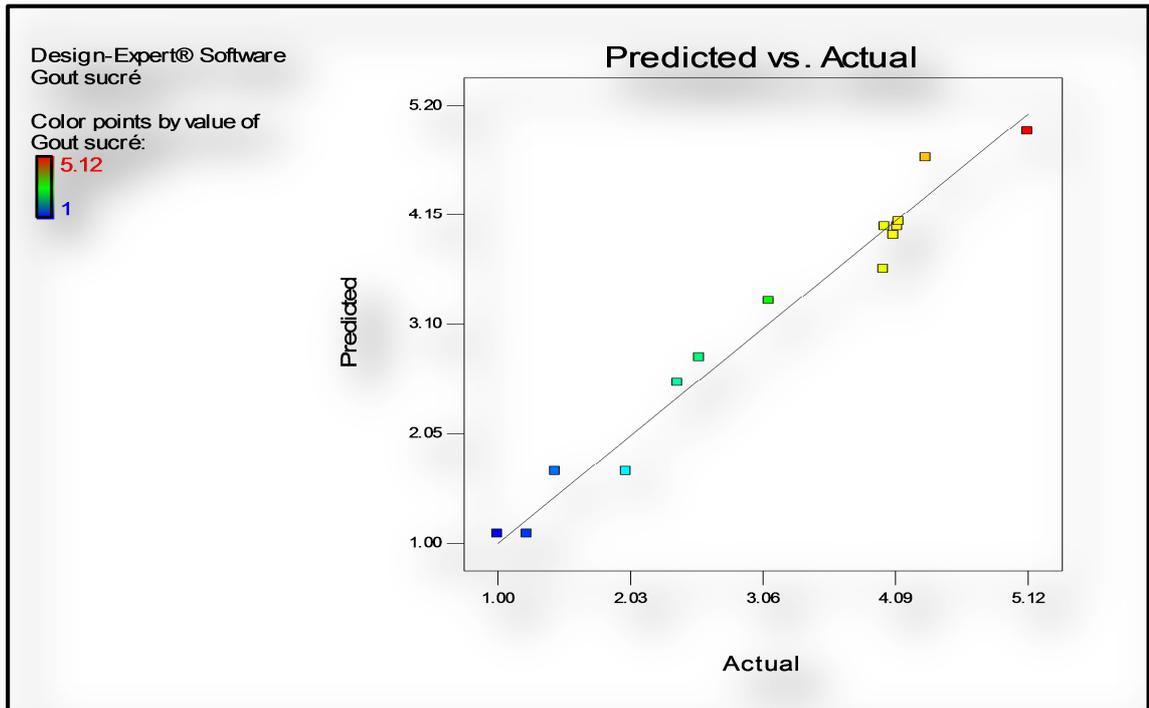


Figure 4.98: Variation des valeurs prédites de gout sucré en fonction de ces valeurs observées.

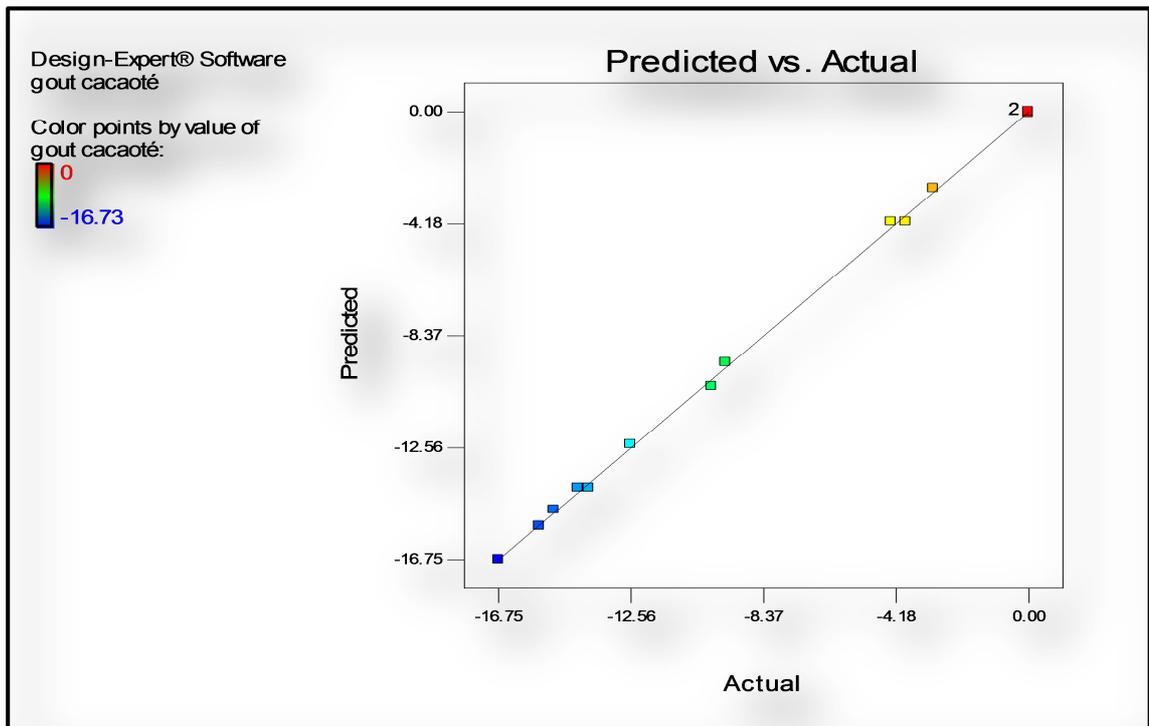


Figure 4.99: Variation des valeurs prédites de gout sucré en fonction de ces valeurs observées.

#### 4.3.3.1.2. Tracés des courbes de la variation des réponses en fonctions de chaque facteur et les courbes d'isoréponse :

Les figures ci-dessous trace la variation des réponses en fonction de chaque ingrédient et les courbes d'isoréponses.

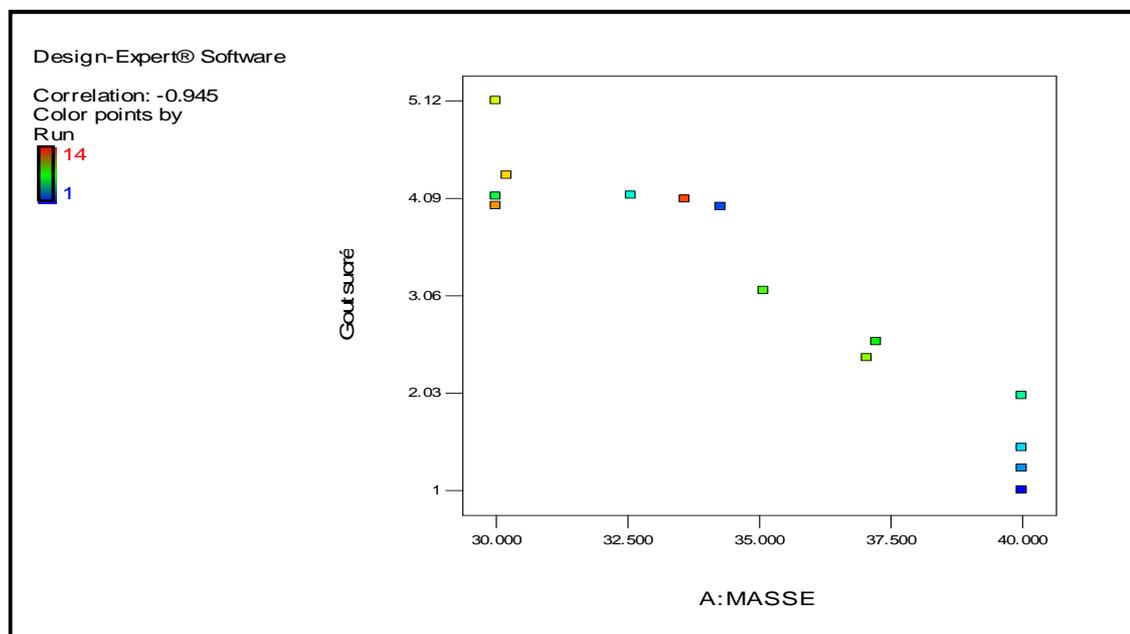


Figure 4.100: Variation de gout sucré en fonction du pourcentage massique de la masse de cacao.

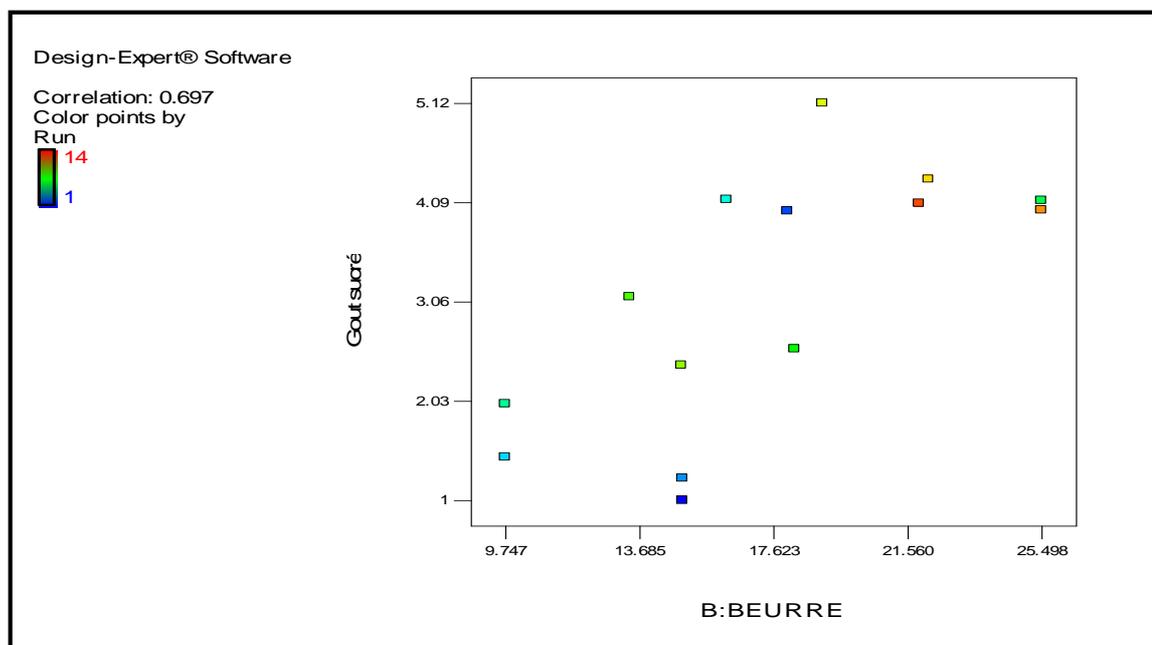


Figure 4.101: Variation de gout sucré en fonction du pourcentage massique du beurre de cacao.

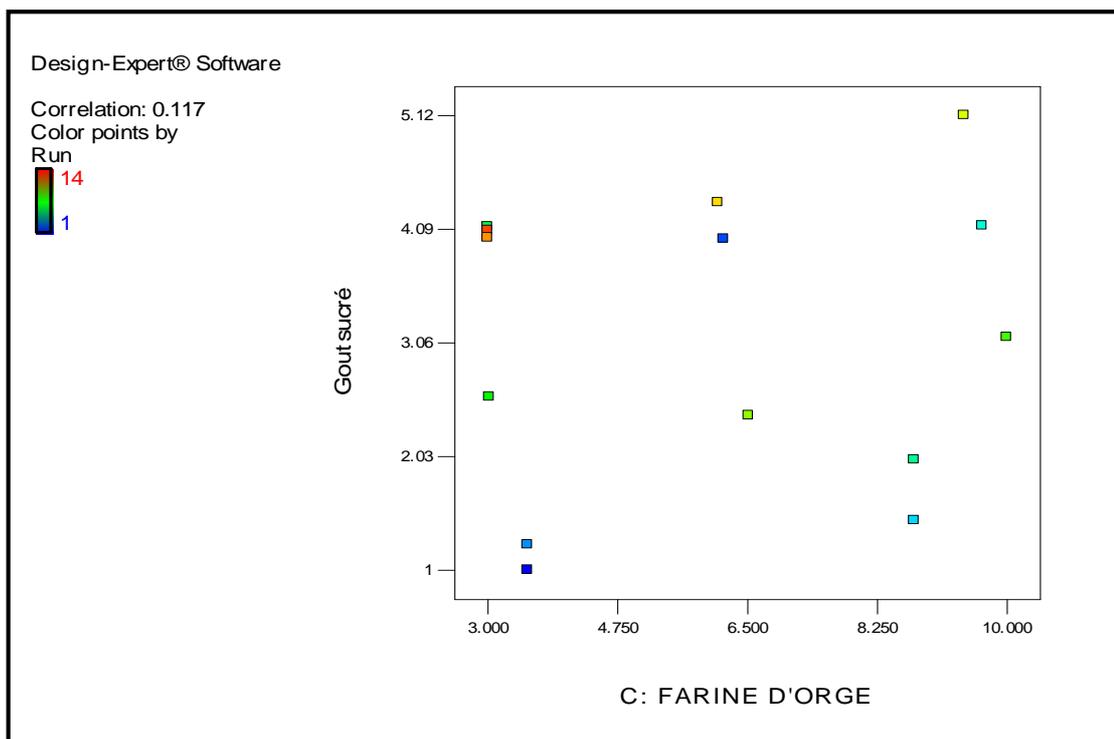


Figure 4.102: Variation de gout sucré en fonction du pourcentage massique de la farine d'orge torréfié.

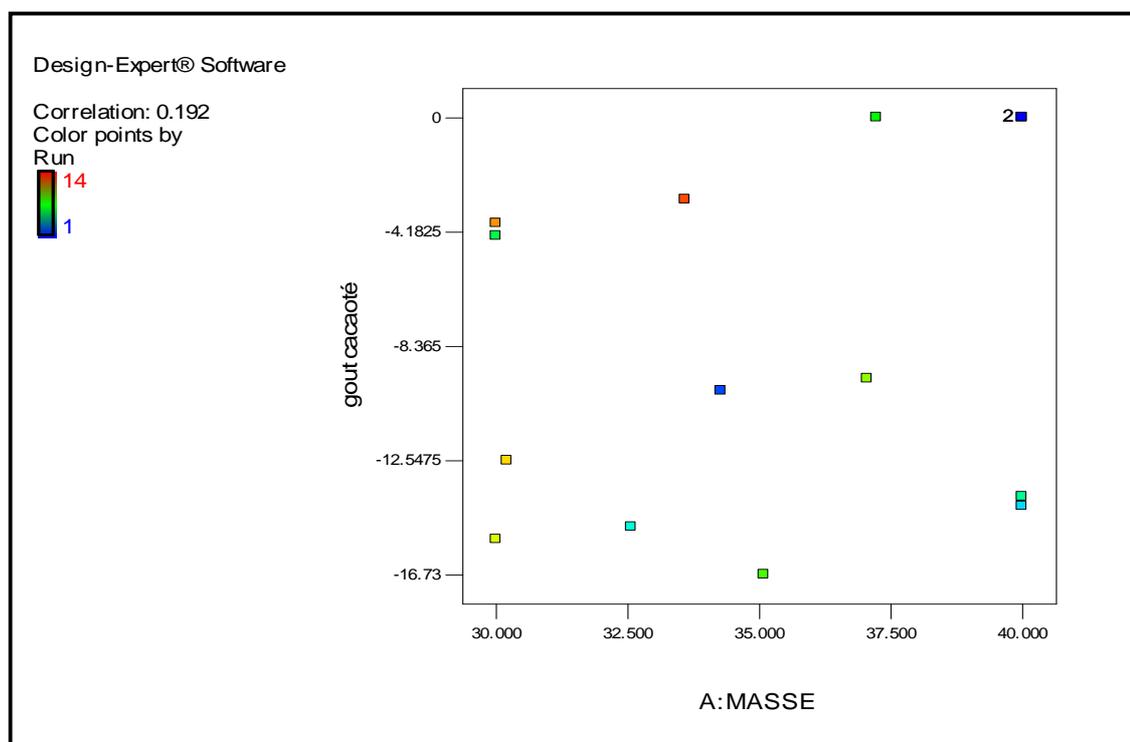


Figure 4.103: Variation de gout cacaoté en fonction du pourcentage massique de la masse de cacao.

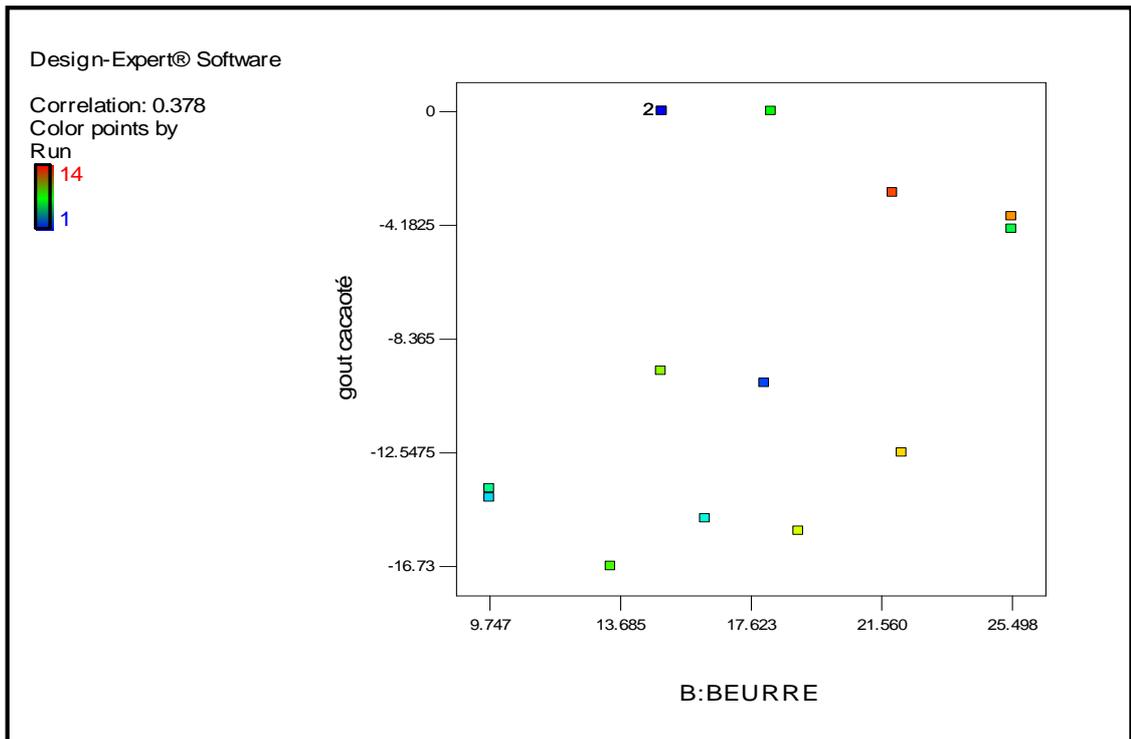


Figure 4.104: Variation de gout cacaoité en fonction du pourcentage massique du beurre de cacao.

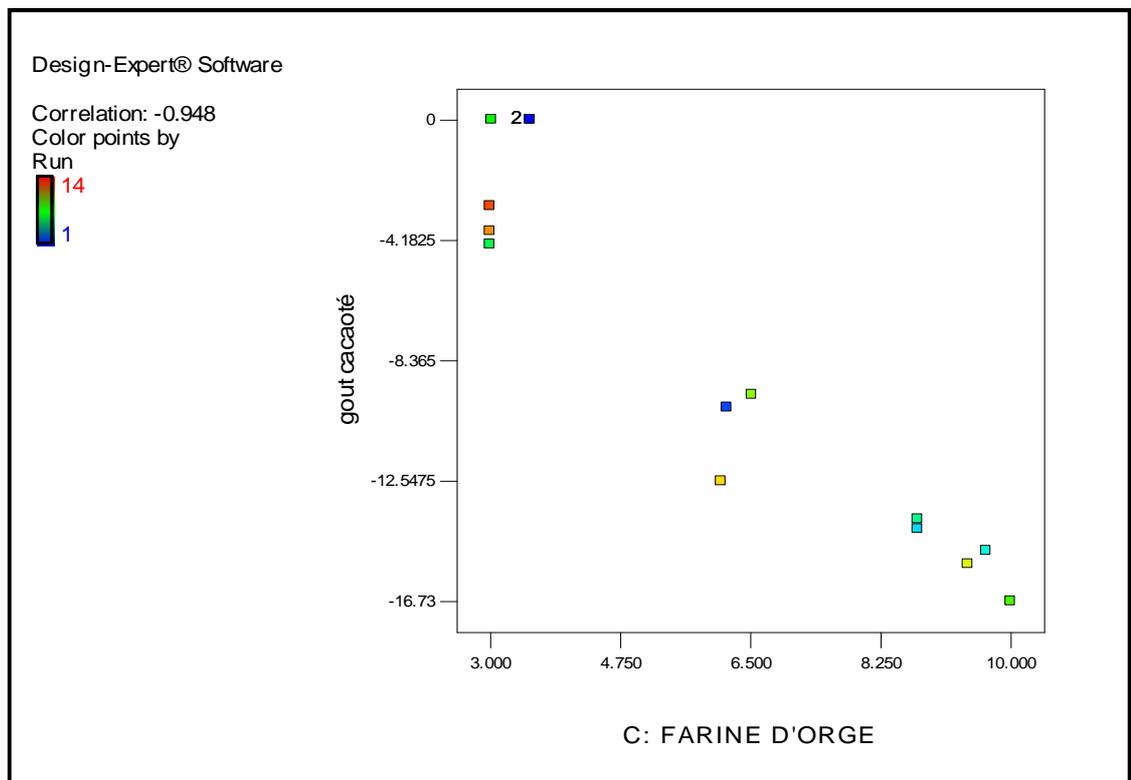


Figure 4.105: Variation de gout cacaoité en fonction du pourcentage massique du beurre de cacao.

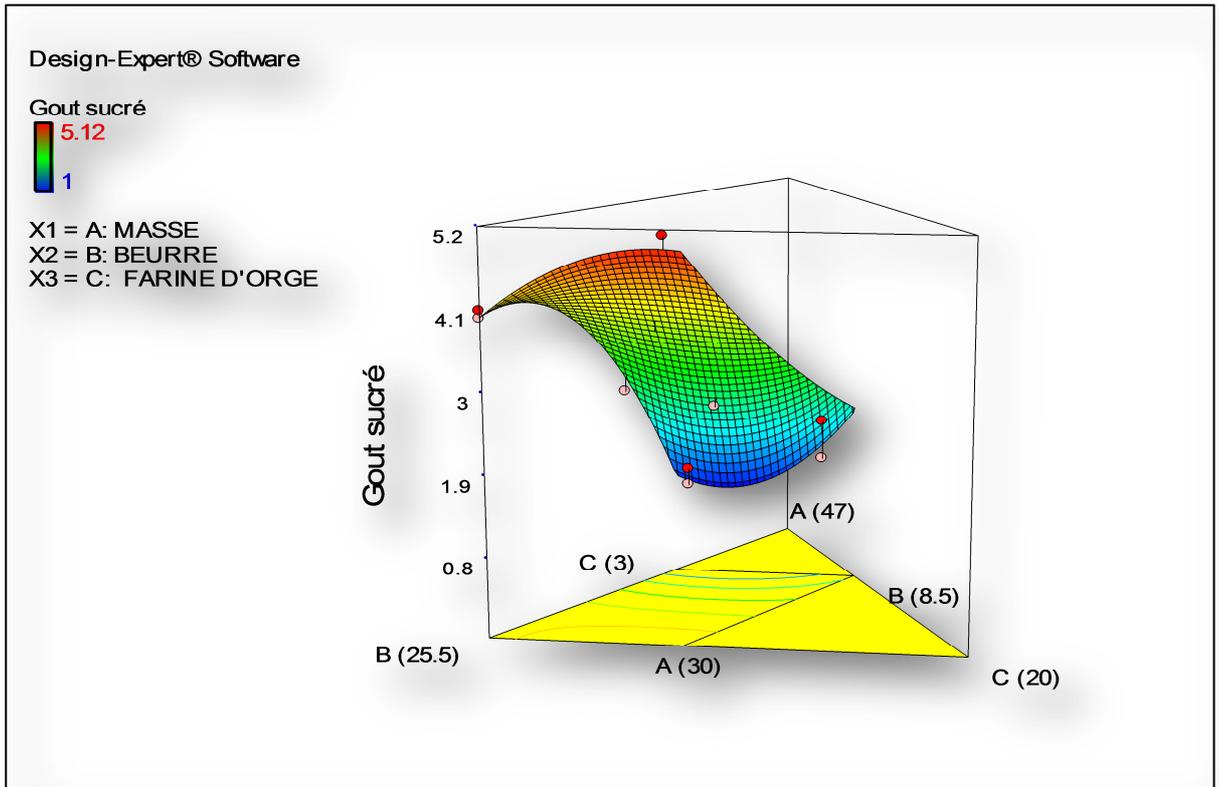


Figure 4.106: Courbes d'isoréponses du gout sucré vue en 3D.

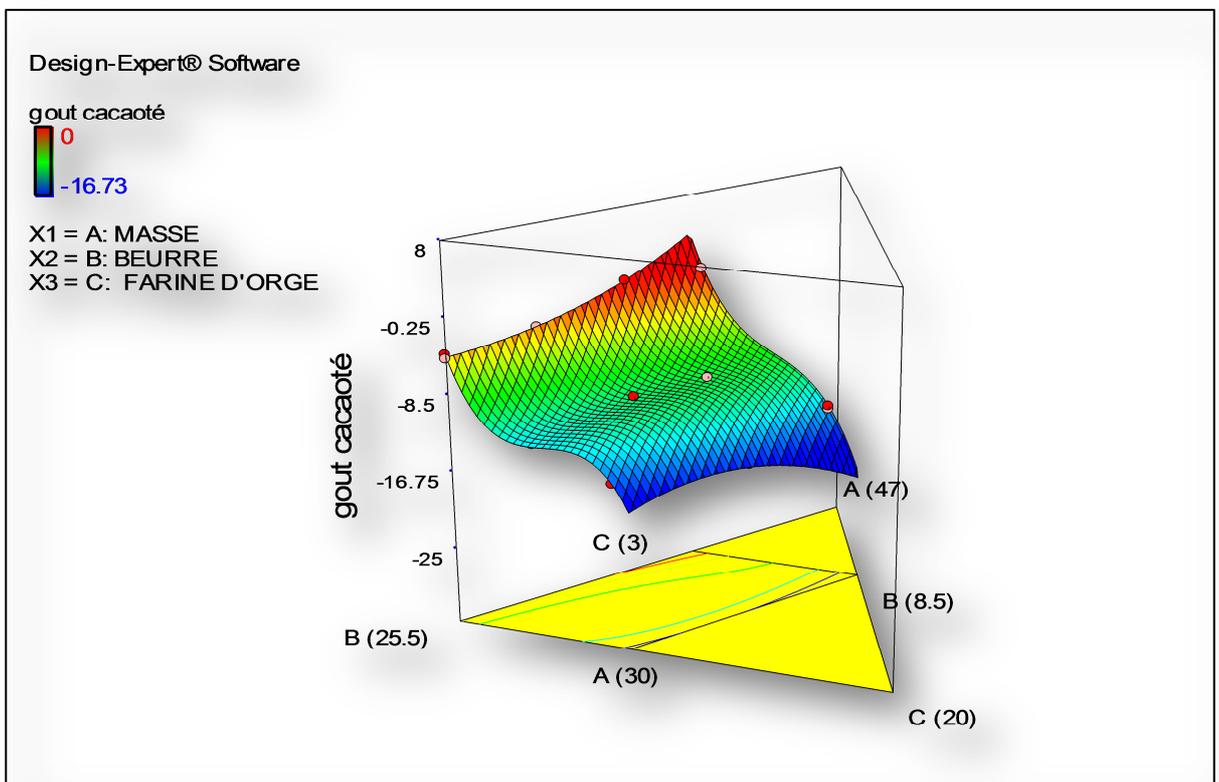


Figure 4.107: Courbes d'isoréponses du gout cacaoté vue en 3D.

Ces résultats montrent que la farine d'orge torréfié a un effet négatif sur le gout cacaoté, cette dernière diminue le gout cacaoté tout en augmentant sa teneur. À un certain seuil ce problème peut être résolu par l'addition des arômes. Ainsi nous avons remarqué que le gout sucré est lié surtout à la teneur en masse de cacao qui augmente considérablement ce paramètre avec son diminution.

#### 4.3.4. Optimisation :

Avec le même logiciel nous allons procéder à une optimisation de type numérique, ce type d'optimisation permet de maximiser ou minimiser une ou plusieurs réponses ou facteurs dans un intervalle.

Les paramètres retenus et qui seront utilisés dans l'optimisation sont : la viscosité de Casson, le gout sucré et le gout cacaoté. Pour la viscosité de Casson le témoin a donné une viscosité de 2.17 Pa.s, pour ce nous allons fixer l'intervalle d'acceptabilité de la viscosité entre 2 et 2,5 Pa.s, le gout sucré sera maintenu dans son intervalle puisque ceci n'a pas dépassé un seuil important. Le chocolat formulé présente un gout cacaoté inférieur à (-10) ne peut être corrigé par l'addition des arômes, ceci nous oblige à fixer l'intervalle du paramètre gout cacaoté entre 0 et -10. La couleur n'a pas été prise en compte car les valeurs des indices de couleur de tous les essais sont proches aux valeurs du témoin, idem pour la contrainte seuil qui présente un intervalle d'acceptabilité trop large.

Les critères apportés pour les réponses retenues ainsi que pour les facteurs sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 4.16: Critères apportés pour les facteurs et les réponses retenus.

		Le but	L'intervalle	
			Minimum	Maximum
Les facteurs (%)	Masse de cacao	Minimise	30	40
	Beurre de cacao	Minimise	9.7473	25.4979
	Farine d'orge torréfié	Maximise	3	10
Les réponses	Viscosité de casson (Pa.s)	Dans l'intervalle	2	2,5
	Gout sucré	Dans l'intervalle	1	5.12
	Gout cacaoté	Dans l'intervalle	-10	0

Le logiciel a donné une seule solution ou matrice qui satisfait tous les critères proposés (figure 4.108), cette formule est présentée dans le tableau 4.17.

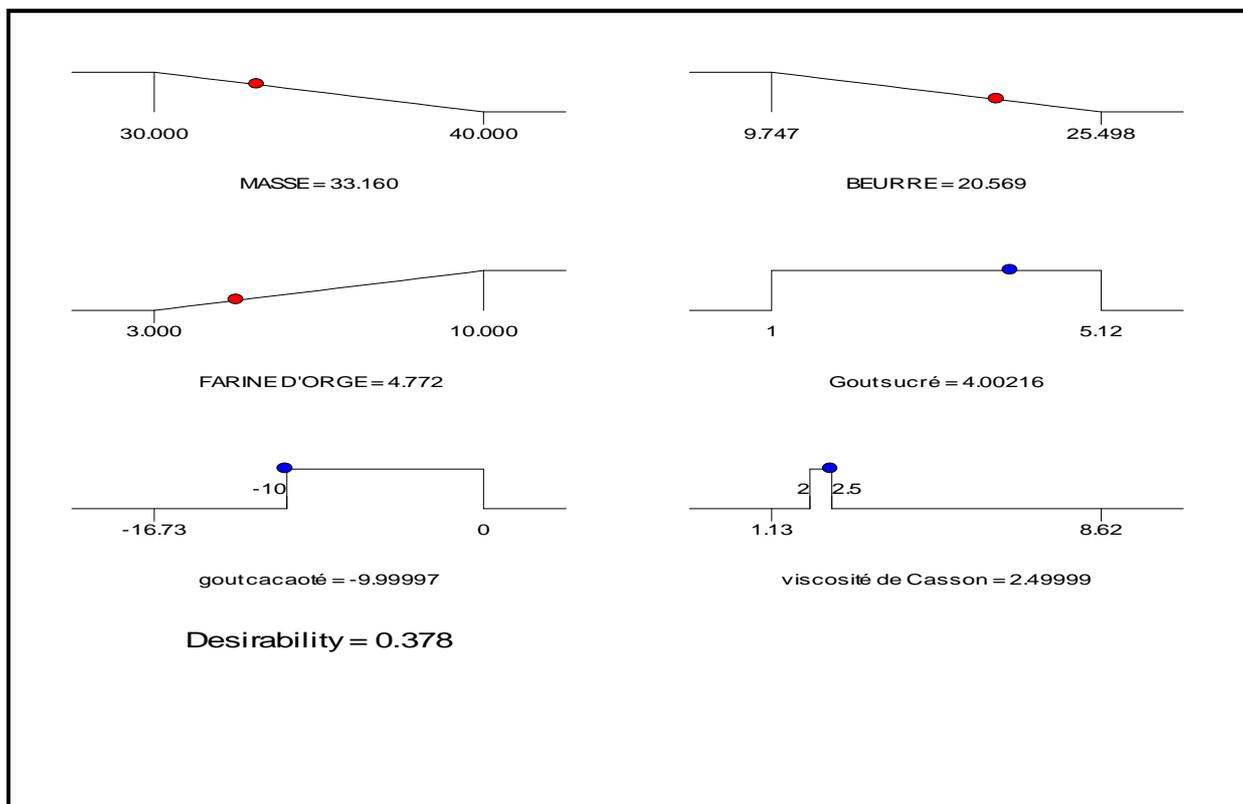


Figure 4.108: Situation de la formule optimisée dans l'intervalle des facteurs et des réponses retenues.

Tableau 4.17: Représentation de la formule optimale .

Les facteurs	La teneur (%)
Masse de cacao	33,16
Beurre de cacao	20,569
Farine d'orge	4,772

La position de cette formule dans le domaine expérimentale et leurs caractéristiques rhéologiques, de dégustation et de couleur sont représentés dans la figure 4.109.

Donc cette formule présente une viscosité plastique de 2,49 Pa.s, une contrainte seuil égale à 7,39 Pa. Les indices de couleur  $L^*$ ,  $C^*$  et le  $h^\circ$  sont respectivement : 27,25 ; 8,34 ; 43,95 ; ces derniers sont proches à ceux marqués par le témoin ( $L^*=27,72$  ;  $C^*=9,85$  ;  $h^\circ=43,72$ ). Le goût sucré et cacaoté ont présenté respectivement des notes de 4 et -9,99, dans ce cas, l'addition d'un arôme peut améliorer le goût cacaoté.

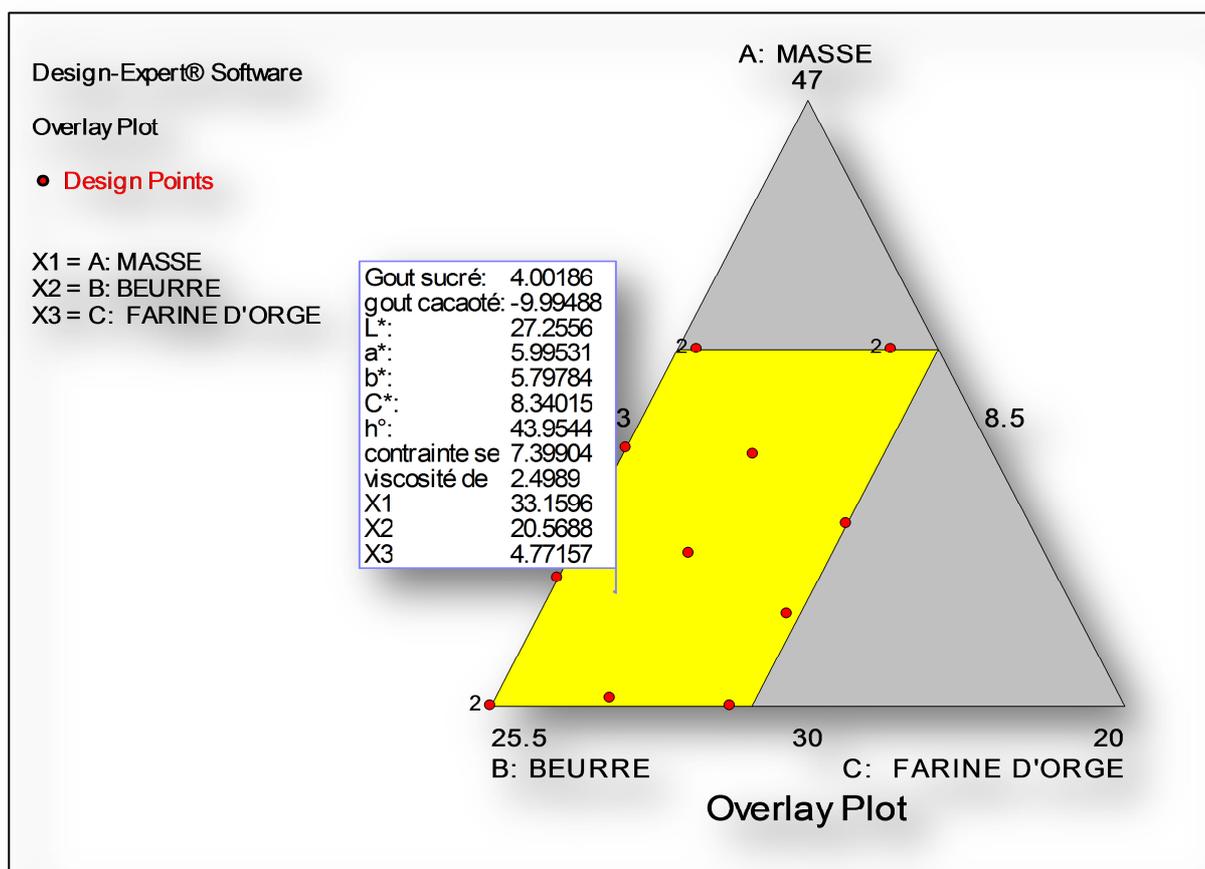


Figure 4.109: Situation de la formule optimisée dans le domaine expérimentale et leurs caractéristiques .

#### 4.3.5. Evaluation économique :

Pour évaluer notre recette économiquement nous allons comparer la formule établi dans le premier plan d'expérience a celle du deuxieme , ainsi le tableau 4.18 illustre la différence en pourcentage d'ingrédients entre les deux formules :

Tableau 4.18 : La différence entre la formule standard obtenue lors du premier plan d'expérience et la formule économique obtenue dans le deuxième plan d'expérience.

	Masse du cacao (%)	Beurre du cacao (%)	Lécithine (%)
Formule standard	45,24	13,26	0,5
Formule économique	33,15	20,56	0,5

D'après le tableau 4.18 ; la formule économique contient un supplément en beurre du cacao de 7,3%. En revanche cette dernière nous a permis de gagner une portion de 12,09% en masse du cacao qui sera transformée par la suite en poudre et beurre du cacao. Le pressage de cette masse nous donne 4,96% du beurre et 7,12% de la poudre, sachant que la masse du cacao contient 53,05% du beurre et que la poudre du cacao extraite après le pressage peut contenir 12% du beurre (poudre maigre).

Dans tableau 4.19 nous allons voir le plus à gagner dans une préparation de 100 Kg d'une formule économique.

Tableau 4.19 : le plus à gagner dans une préparation de 100 Kg d'une formule économique.

	Quantité (Kg)	Le prix unitaire (Da/Kg)	Le cout (Da)	
Le beurre de cacao rajouté	7,3	650	4745	
Le beurre de cacao gagné	4,96	650	3224	Le plus à gagner (Da)
La poudre de cacao gagné	7,12	550	3916	2395

Il est à noter que le prix de revient de la poudre d'orge torréfié est trop faible par rapport aux poudre et beurre de cacao.

## CONCLUSION

Notre objectif est de développer des outils qui nous permettent d'approfondir la compréhension des phénomènes physico-chimiques prenant place dans le chocolat noir au cours de sa production ; et de développer une formule de chocolat noir plus économique. Pour cela nous avons étudié deux plans d'expérience indépendamment.

Dans le premier plan nous avons étudié différents aspects dont la rhéologie, la pénétrabilité, la compression, la flexion et la couleur. Nous avons vu également l'influence de chacun des ingrédients sur ces paramètres. Nous avons montré que la lécithine comme le beurre de cacao diminuent considérablement les paramètres rhéologiques, et que la masse de cacao contrairement au beurre de cacao, augmente la force de compression et diminue la pénétrabilité. Nous avons marqué également comment la force de flexion augmente avec l'augmentation des fractions de masse de cacao et de lécithine et comment les paramètres de couleur diminuent avec l'augmentation de la teneur en beurre de cacao. Dans ce cadre nous avons construit un modèle pour chaque paramètre. Vu que la réalisation de ce plan a été directement sur le plan de procès de fabrication, ces modèles pourraient être utilisés par les producteurs de chocolat pour, par exemple, régler des problèmes en relation avec la formule, pour l'élaboration de nouvelles recettes ou pour l'optimisation d'une recette.

Nous pouvons prédire la viscosité du chocolat noir en fonction des fractions de masse, beurre de cacao et de lécithine. La compréhension et la maîtrise de l'influence de chaque ingrédient sur la viscosité du chocolat peut régler énormément de problèmes au cours de la production de chocolat sachant que ce paramètre est bien contrôlé à la fin de conchage et peut mener à l'adaptation des procédés de production. Différer l'ajout d'un ingrédient par exemple, pourrait faciliter certaines étapes de production. Il est à noter que les modèles élaborés ne sont valables qu'avec les paramètres du procès et de qualité physico-chimique de la matière première précédemment citées.

Ainsi une formule optimale a été obtenue en prenant compte la viscosité plastique et la contrainte seuil, cette formule est présentée comme suit ; 45,45% de masse de cacao, 13,07% de beurre de cacao et 0,5% de lécithine.

Dans le deuxième plan d'expérience nous avons essayé d'introduire un nouvel ingrédient qui est une farine d'orge torréfié afin de substituer une partie de la poudre de cacao et d'arriver à une formule plus économique. Dans ce sens nous avons étudié les paramètres suivants ; la rhéologie, la couleur, le goût cacaoté et le goût sucré.

Nous avons prouvé que l'ajout de cette farine n'affecte pas le comportement rhéologique du chocolat noir et que cet ajout augmente les paramètres rhéologiques tout en augmentant le pourcentage des particules solide dans la suspension. Nous avons constaté aussi que cette farine influe sur les coefficients de couleur presque de la même manière comme la masse de cacao. Une formule optimale a pu être obtenue, possédant de bonnes propriétés rhéologiques et gustatives avec un taux d'addition de 4,77% de cette farine ce qui diminue le coût de revient de la formule.

A la lumière des résultats obtenus et en considérant la problématique de notre sujet, il nous semble intéressant d'approfondir le présent travail en considérant les aspects suivants :

- Reprendre le premier plan d'expérience et rajouter la distribution des tailles des particules solides comme un quatrième facteur ;
- Etudier la stabilité du chocolat formulé au cours du temps ;
- Etudier l'effet de tempérage sur la rhéologie et la couleur de chocolat, et modéliser le phénomène de cristallisation;
- Développer d'autres formules de chocolat hypocalorique à base d'édulcorant naturel tel que la stévia et voir son effet diététique.

## LITE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

$F$  : la force.

$A$  : la surface.

$v$  : vitesse.

$V_{\max}$  : vitesse maximale.

$V_{\min}$  : vitesse minimale.

$\gamma'$  : gradient de vitesse.

$\tau$  : contrainte tangentielle.

$\eta$  : viscosité dynamique.

$k$  : coefficient de consistance.

$n$  : indice d'écoulement.

$\tau_0$  : seuil d'écoulement.

$\sigma_{\max}$  : contrainte maximale.

$w$  : la longueur.

$t$  : l'épaisseur.

$L$  : la longueur entre les appuis.

$r$  : le rayon.

$Y$  : la réponse.

$x_i$  : un facteur  $i$ .

$T^\circ$  : température.

$R^2$  : coefficient de corrélation.

AC : acidité

Cd : teneur en cendre

FCC : fondation de commerce du cacao

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

JC : Jésus-Christ.

MO : matière organique.

OICCC : office international du cacao, du chocolat et de la confiserie.

P.E. point d'ébullition.

S.T : solides totaux.

SSU: Saturated Saturated Unsaturated.

SUS: Saturated Unsaturated Saturated.

## APPENDICE A



Figure A.1: Photographie représentant la farine d'orge torréfié.



Figure A.2 : Photographie représentant la poudre de cacao

## APPENDICE B

### B.1 Mesure de l'acidité du beurre de cacao

#### B.1.1 Mode opératoire

- Peser 5g de la matière grasse sous forme liquide ;
- Ajouter 100 ml d'Ether- di-éthérique 2V et l'éthanol 1V
- Ajouter 3 goutte de l'indicateur coloré phénolphtaléine
- Titrer avec une solution de KOH jusqu'à l'apparition de la couleur rose.

L'essai à blanc :

Titration de 100ml de la solution d'Ether- di-éthérique 2V et l'éthanol 1V avec le KOH sans l'ajout de l'échantillon.

#### B.1.2 expression des résultats

$$AC \% = (282 \times N \times \Delta V) / m$$

282 = Masse molaire de l'acide oléique ;

N = Normalité du KOH ;

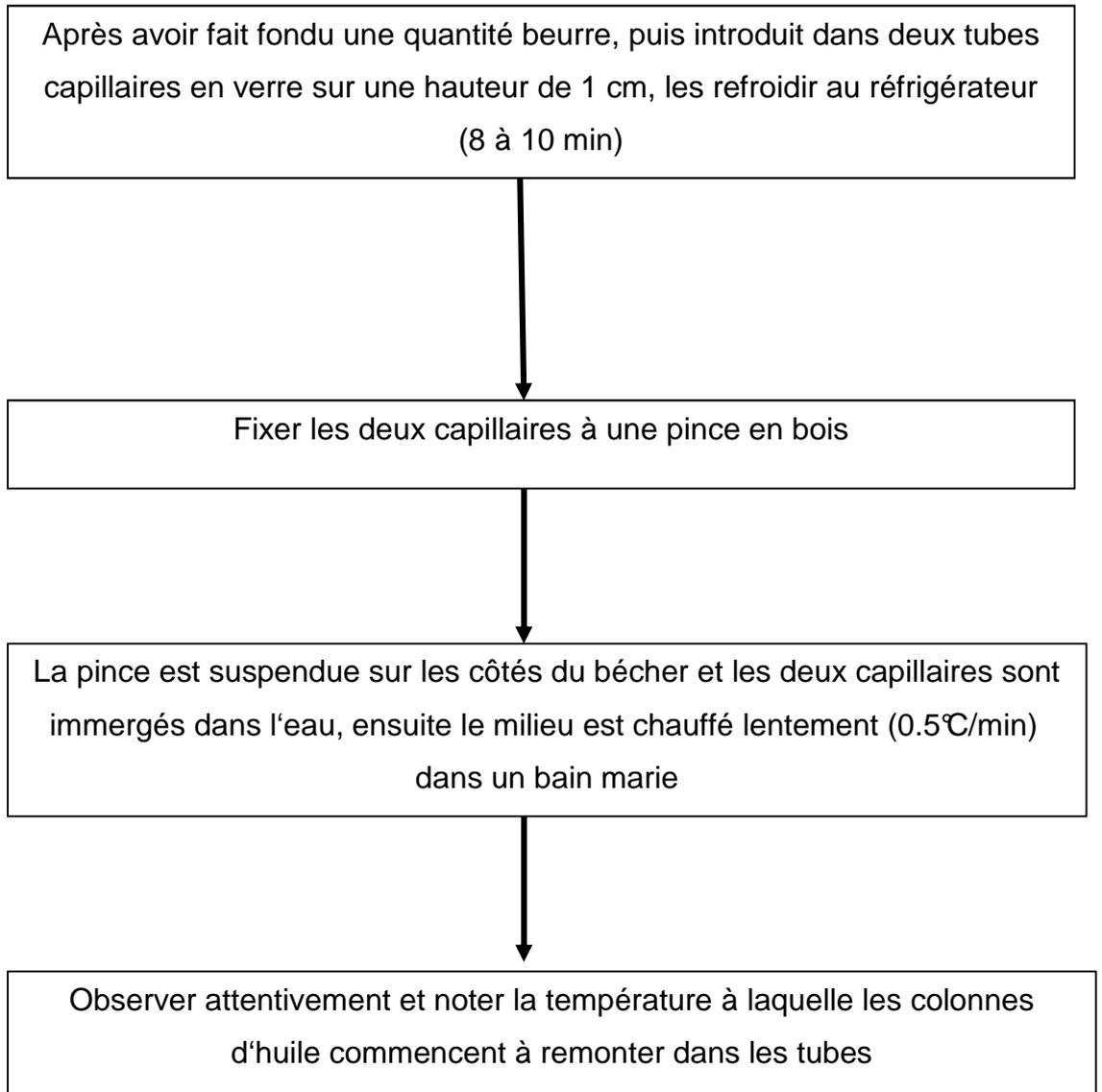
$\Delta V = V_2 - V_1$  ( $V_1$  : volume de KOH de l'essai à blanc ;  $V_2$  : volume de KOH après le titrage de l'échantillon)

m = Masse en gramme de la matière grasse.

## APPENDICE C

### C.1 mesure de point de fusion du beurre de cacao

#### C.1.1 Mode opératoire



## APPENDICE D

### D.1 Détermination de la teneur en protéine

#### D.1.1 Mode opératoire

- Introduire dans un matras de minéralisation 1 g d'échantillon. Ajouter de catalyseur (sulfate de cuivre et de potassium) ;
- Ajouter 15 ml d'acide sulfurique pur ;
- Appliquer un chauffage progressif : d'abord une attaque à froid pendant 15 mn jusqu'à l'apparition de vapeur blanche d'anhydride sulfurique, puis le chauffage est rendu plus énergique, attaque à chaud pendant 4 à 5 heures.
- Quand la solution devient limpide, elle est refroidie à 100 ml avec de l'eau distillée :
  - La distillation se fait dans un distillateur automatique ou l'ajout de 20 ml de lessive de soude à 35% dans le matras et 25% d'acide borique dans une fiole de 250 ml est réalisé ;
  - Le dégagement d'ammoniac est récupéré dans une solution d'acide borique contenant l'indice coloré (mélange de bleu de méthylène et rouge de méthyl). L'excès d'ammoniac est dosé par l'acide sulfurique 0,05 N dans un titreur automatique.

Note : un témoin est réalisé dans les mêmes conditions sans échantillon.

#### D.2 expression des résultats

$$N\% = \frac{V}{V'} \cdot (N - N') \cdot 0,05 \cdot 1,4 / P$$

Soit :

V : solution minéralisée et complétée à 100ml ;

V' : solution de la soude ajoutée 20 ml ;

N : quantité d'acide sulfurique lue après titrage ;

0,05 : normalité d'acide sulfurique ;

P : poids de la prise d'essai 1g.

## APPENDICE E

### F.1 Détermination de la teneur en fibres

#### F.1 Mode opératoire

Préparer deux solutions : l'une d'acide sulfurique à 1,25 % et l'autre de l'hydroxyde de potassium (KOH) à 1,25 % ; introduire dans un creuset 1g d'échantillon séché et broyé puis ajouter 150ml de H<sub>2</sub>So<sub>4</sub> à 1,25% ; préchauffage et juste au début de l'ébullition, ajouter trois gouttes de N - octanol comme agent anti- mousse et compter exactement 30minutes ; vidanger l'acide sulfurique tout en lavant trois fois avec 30ml de l'eau distillée chaude ; ensuite ajouter 150 ml de KOH à 1.25 % ; préchauffer, ajouter 3 gouttes de N - octanol et compter encore une fois 30 minutes ; procéder à un deuxième lavage trois fois avec 30 ml d'eau distillée chaude ; effectuer un dernier lavage avec de l'eau distillée froide (30 ml) la dernière étape consiste à rincer les résidus contenus dans les creusets 3 fois avec 25 ml d'acétone introduire les creusets dans une étuve réglée à 105°C pendant une heure (1h) jusqu'à un point constant (M2) ; ce poids représente les fibres brutes plus la teneur en cendres par rapport au poids initial ; pour cela, il est nécessaire de poursuivre l'opération en plaçant les creusets dans un four à moufle à 550°C jusqu'à ce que la couleur des résidus devienne blanc grisâtre ; laisser les creusets refroidir dans un dessiccateur et peser les (M3). La teneur des fibres brutes est calculée par la formule présentée ci- dessous :

F : pourcentage des fibres brutes.

$$F \% = (M2 - M3) \times 100$$

NB : prendre la moyenne arithmétique des deux déterminations comme résultat.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Brillat-Savarin, J. A., Physiologie du goût, ou méditations de gastronomie transcendante. Tessier, (1838).
2. Henderson, JS., Joyce, RA., Hall GR., Hurst, WJ., McGovern, PE., Chemical and archaeological evidence for the earliest cacao beverages - Proc. Nat. Acad. Scien., 48, (2007)18837-18940.
3. Molas, C., intoxications des carnivores domestiques dues aux denrées alimentaires consommées par l'homme – thèse de doctorat en vétérinaire, école nationale vétérinaire d'Alfort, France, (2000), 142p.
4. Minifie, B.W., Chocolate, Cocoa and Confectionery: Science and Technology, 3<sup>ième</sup> edt., AVI Van Nostrand Reinhold, New York. (1989).
5. Bruisma, K., Douglas, L., Taren, P., chocolate: food or dring, journal of the American association, 99, (1999) 1249-1256.
6. Codex standard for chocolate and chocolate product, S87-(1981), Rév. 1 – (2003).
7. Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M., Vieira, J., Effects of tempering and fat crystallisation behaviour on microstructure, mechanical properties and appearance in dark chocolate systems, Journal of Food Engineering, 89, (2008) 128–136.
8. Whitefield, R., Making chocolates in the factory, London, UK: Kennedy's Publications Ltd., (2005).
9. De Ginestel, G., Fabrication du chocolat In. Cacao et chocolat production utilisation caractérisation, (Edt. Pontillon J.), Edt. Tec. & doc., Paris, (2003), 398-412.
10. Bryselbout, P., Fabry, Y., Guide technologique de la confiserie industrielle - Edt. Sepaic, Paris, (2007), 323p.

11. Niediek, E. A., Optimum refining process for cocoa mass., Rev. Choc. Conf. Bakery, (1978), 3-5.
12. Hinton, CL, Pratt CD, de Vadetsky, E, Landwill, KE., McCloskey, KE., Schuemann, HW., Twenty years of confectionery and chocolate progress, Westport, CT' Avi Publishing Co., (1970), 111p.
13. Minifie, BW., Chocolate, cocoa and confectionery: science and technology, Westport, CT' Avi Publishing Co., (1980).
14. Beckett, S.T., industrial chocolate manufacture and use, 4<sup>ième</sup> ed. Blackwell Publishing Ltd., (2009), 669p.
15. Dimick, P.S., and Hoskin, J.C., Chemistry of flavour development in chocolate, In: Industrial Chocolate Manufacture and Use (ed. S.T. Beckett), 3<sup>ième</sup> ed. Blackwell Science, Oxford, UK (1999).
16. Ziegleder, G., Balimann, G., Mikle, H., et Zaki, H., Neue Erkenntnisse über das Conchieren. I-III. Süßwaren 47, (2003)14–16.
17. Ziegleder, G., Braun, P., Benz, K., Schreier, K. and Mikle, H. Neue Erkenntnisse über das Conchieren. IV. Süßwaren, 49, (2005), 10–12.
18. Mohr, W., Niediek, E.A., Lange, H., Conchieren von milchfreien Schokolademassen. Süßwaren, 24, (1968), 1375–1383.
19. Mohr, W. Developments in cocoa technology (in German), Lebensmittelchemie u gerichtliche Chemie, 32, (1978), 27–31.
20. Maniere, F.Y., Dimick, P.S., Effects of conching on the flavour and volatile components of dark semi-sweet chocolate. Lebensmittel -Wissenschaft u. Technologie, 12, (1979), 102–107.
21. Ziegleder, G., Aromaentwicklung beim Conchieren. I, II. Süßwaren, 41, (1997), 20–22.
22. Mars, Incorporated Chocolate conching. USA Patent 5 332 588 (1994).

23. Ley, D. Conching. In: Industrial Chocolate Manufacture and Use, 2<sup>ième</sup> ed. (ed. Beckett, S.T.), Blackie Academic and Professional, Glasgow, (1994).
24. Windhab, E.J., Rheology in food processing. In: Physico-Chemical Aspects of Food Processing (ed. Beckett, S.T.) Blackie Academic and Professional, Glasgow, (1995).
25. Talbot, G., Chocolate temper, In, Industrial chocolate manufacture and use (Edt. Beckett, S. T.), 3<sup>ième</sup> ed., Oxford: Blackwell Science, (1999), 218-230.
26. Wille, R.L., Lutton, E.S., Polymorphism of cocoa-butter . J. Am. Oil Chem. Soc., 43, (1966), 491–496.
27. Loisel, C., Lecq, G., Kelle, G., Ollivon, M., Dynamic crystallization of dark chocolate as affected by temperature and lipid additives, Journal of Food Science, 63, (1998), 73–79.
28. Timms, R. E., Phase behaviour of fats and their mixtures, Progress in Lipid Research, 23, (1984), 1–38.
29. Afoakwa, E.O., Paterson, A., Fowler, M., Vieira, J., Influence of tempering and fat crystallization behaviours on microstructural and melting properties in dark chocolate systems, Food Research International, 42, (2009) 200–209.
30. Vaeck, S.V., Cocoa-butter and fat bloom, Manuf. Confect., 40, (1960), 71–74.
31. Schenk H., Peschar R., Understanding the structure of chocolate, Radiation Physics and Chemistry, 7, (2004), 829–835.
32. Altimiras, P., Pyle, L., & Bouchon, P., Structure–fat migration relationships during storage of cocoa butter model bars: Bloom development and possible mechanisms, Journal of Food Engineering, 80, (2007), 600–610.
33. Debaste, F., Kegelaers, Y., Liégeois, S., Ben Amor, H., & Hallain, V., Contribution to the modelling of chocolate tempering process, Journal of Food Engineering, 88, (2008), 568–575.

34. Herrera, M. L., Hartel, R. W., Effect of processing conditions on the crystallization kinetics of milk fat model systems, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 77, (2000), 1177–1187.
35. Nelson, R. B.. Tempering. In, *Industrial chocolate manufacture and use* (Edt. Beckett S. T), Chapman & Hall, New York, (1999), 347–376.
36. Pérez-Martínez, D., Alvarez-Salas, C., Charó-Alonso, M., Dibildox-Alvarado, E., Toro-Vazquez, J. F., The cooling rate effect on the microstructure and rheological properties of blends of cocoa butter with vegetable oils, *Food Research International*, 40, (2007), 47–62.
37. Toro-Vazquez, J. F., Briceno-Montelongo, M., Dibildox-Alvarado, E., Charo-Alonso, M., & Reyes-Hernandez, J., Crystallization kinetics of palm stearin in blends with sesame seed oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, (2000), 297–310.
38. Kleinert J., Spungli SA., conservation et stockage des chocolat, *Rev. Int. Choc.*, 25, (1970), 354 – 363.
39. Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M., Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate e a review, *Food Science & Technology* , 18, (2007), 290-298.
40. Dukan, P., *Dictionnaire de diététique et de nutrition* - Edt. Le Livre de Poche, France, (2002), 507p.
41. Hollman, P. C. H., Bioavailability of flavonoids, *European Journal of Clinical Nutrition*, 51, (1997), S66-S69.
42. Van het Hof, K. H., Kivitis, G. A. A., Weststrate, J. A., Tijburg, L. B. M., Bioavailability of catechins from tea: the effect of milk, *European Journal of Clinical Nutrition*, 52, (1998), 356-359.
43. Taubert, D., Berkels, R., Roesen, R., Chocolate and blood pressure in the elderly individuals with isolated systolic hypertension, *JAMA*, 29, ( 2003), 1029-1030.

44. Teissedre, P.L., Frankel, E.N., Waterhouse, A.L., Peleg, H., German, J.B., Inhibition of in-vitro human LDL oxidation by phenolic antioxidants from grapes and wines. *J Sci. Food Agric.*, 70, (1996), 55–61.
45. Hertog, M., Feskens, E., Hollman, P., Katan, M., Kromhout, D., Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study, *Lancet*; 342, (1993), 1007–11.
46. Fuhrman, B., Aviram, M., Flavonoids protect LDL from oxidation and attenuate atherosclerosis, *Curr. Opin. Lipidol.*, 12 (2001), 41–48.
47. Steinberg, D., Parthasarathy, S., Carew, T. E., Witztum, J. L., Modifications of low-density lipoprotein that increase its atherogenicity, *N. Engl. J. Med.*, 320, (1989), 915–924.
48. Salonen, J. T., Nyyssönen, K., Salonen, R., Porkkala-Sarataho, E., Tuomainen, T. P., Diczfalussy, U., Björkhem, I., Lipoprotein oxidation and progression of carotid atherosclerosis, *Circulation*, 95, (1997), 840–845.
49. Audrey, F., Saftlas, P., Elizabeth, W., Michael, B., Bracken, PHD., Does Chocolate Intake During Pregnancy Reduce the Risks of Preeclampsia and Gestational Hypertension?, *Preeclampsia and chocolate in pregnancy*, 20, (2010), 584–591.
50. Knekt, P., Jaervinen, R., Seppänen, R., Heliovaara, M., Teppo, L., Pukkala, E., Aromaa, A., Dietary flavonoids and the risk of lung cancer and other malignant neoplasms, *American Journal of Epidemiology*, 146, (1997), 223-230.
51. Hertog, M. G. L., Epidemiological evidence on potential health properties of flavonoids, *Proceedings of the Nutrition Society*, 55, (1996), 385-397.
52. Keli, S. O., Hertog, M. G. L., Feskens, E. J. M., & Kromhout, D., Dietary flavonoids, antioxidant vitamins, and incidence of stroke, *Archives of Internal Medicine*, 156, (1996), 637-642.
53. Bruinsma, C., Douglas, L., Taren, P., chocolate: food or drug?, *Journal of American food dietetic association*, 99, (1999), 1249-1256.

54. Tanner, R. I., Engineering Rheology, Oxford University Press, 2<sup>ième</sup> Edt., (2002).
55. Scher, J., Rhéologie, texture et texturation des produits alimentaires. Dans: Techniques de l'Ingénieur, Traité de Génie des procédés. F 3 300, (2010), 11p.
56. Roudot, A.C., Rhéologie et analyse de la texture, Technique & documentation (2002), 31-71.
57. Sahin, S., Sumnu, S. G., physical properties of foods, Edt. Springer science, New York, (2006), 257p.
58. Vignola, C., Transformation du lait, Science et technologie du lait, Process international polytechnique, Montréal, (2002) 600 p.
59. Munson, B.R., Young, D.F., Okiishi, T.H., Fundamentals of Fluid Mechanics. New York: John Wiley & Sons, (1994).
60. Couarraze, G., Grossiord, J.L., Initiation à la rhéologie, Edt. Tech et Doc., (1983), 27-28.
61. Aboke, C., Benarou, A., Dolez, M., Guillet, K., Jamet, E., Moreau, A., Moutouvirin, A., Poirier, M. et Ranga, P., Le beurre et la margarine : Rapport de rhéologie. Ecole Supérieure de Microbiologie et Sécurité Alimentaire de Brest (ESMISAB), Université de Bretagne Occidentale, (2008), 105p.
62. Grossiord, J.L., Quemada, D., Comprendre la rhéologie de la circulation du sang à la prise du béton, Ed : EDP Sciences, (2001), 9-31.
63. Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., Transport phenomena. Wiley, 2<sup>ième</sup> Edt., (2002).
64. Barnes, H. A., Thixotropy a review, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 70, (1997), 1-33.
65. Stickel, J. J., Powell, R. L., Fluid mechanics and rheology of dense suspensions, Annual Review of Fluid Mechanics, 37, (2005), 129-149.

66. Couarraze, G., Grossiord, J.L., Initiation à la rhéologie (3<sup>ième</sup> édition), Éditions Tec. et Doc., collection Sciences et Techniques, (2000).
67. Krokida, M.K., Maroulis, Z.B., & Saravacos, G.D., Rheological properties of fluid fruit and vegetable products: Compilation of literature data, *International Journal of Food Properties*, 4, (2001), 179–200.
68. Arslanoglu, F.N., Kar, F., Arslan, N., Rheology of peach pulp as affected by temperature and added granular activated carbon, *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 42, (2005), 325–331.
69. Arslan, E., Yener, M.E., Esin, A., Rheological characterization of tahin/pekmez (sesame paste/concentrated grape juice) blends, *Journal of Food Engineering*, 69, (2005), 167–172.
70. Kaya, A., & Belibagli, K.B., Rheology of solid Gaziantep Pekmez. *Journal of Food Engineering*, 54, (2002), 221–226.
71. Sakiyan, O., Sumnu, G., Sahin, S., & Bayram, G., Influence of fat content and emulsifier type on the rheological properties of cake batter, *European Food Research & Technology*, 219, (2004), 635–638.
72. Mewis, J., Flow behaviour of concentrated suspensions : predictions and measurements, *International Journal of Mineral Processing*, 44, (1996), 17-27.
73. Dintiz, F.R., Berhow, M.A., Bagley, E.B., Wu, Y.V., & Felker, F.C., Shear-thickening behavior and shear-induced structure in gently solubilized starches, *Cereal Chemistry*, 73, (1996), 638–643.
74. Bourne, M.C., Measurement of shear and compression components of puncture tests, *Journal of Food Science*, 31, (1966), 282–291.
75. Mukprasirt, A., Herald, T.J., & Flores, R.A., Rheological characterization of rice flour-based batters. *Journal of Food Science*, 65, (2000), 1194–1199.
76. Abu-Jdayil, B., & Mohameed, H.A., Time-dependent flow properties of starch-milk-sugar pastes, *European Food Research & Technology*, 218, (2004), 123–127.

77. Tiziani, S., & Vodovotz, Y., Rheological effects of soy protein addition to tomato juice, *Food Hydrocolloids*, 19, (2005), 45–52.
78. Isikli, N.D., & Karababa, E.A., Rheological characterization of fenugreek paste (cemen), *Journal of Food Engineering*, 69, (2005), 185–190.
79. Singh Y., Effect of cooking temperature treatment on the textural and viscoelastic characteristics of frankfurter emulsion, Department of agricultural engineering, Ohio State University, (1977).
80. Kramer, A., Szczesniak, A. S., Texture measurements of foods: Psychophysical fundamentals, sensory, mechanical, chemical procedures and their interrelationships, In: *Food texture – Definition, measurement and relation to other food quality attributes*, (Edt. Reidel, D.), Publishing Company, Dordrecht, Holland, (1973) 1-9.
81. Daniel, C., et Roudot, A. C., La terminologie de la texture des aliments, *Meta : Journal des traducteurs*, 52 (2007), 342-351.
82. Rosenthal, A.J., Food texture: Measurement and perception, In: *Fabricated fat-based food*, (Edt. Aspen P.), Publishers, Inc, USA. (1999) 184-226.
83. Kälviäinen, N., Texture modifications in semisolid and solid foods: sensory characterization and acceptance in different age groups, Department of Food Technology, University of Helsinki, (2002).
84. Lu, R., Abbott, A.J., Texture in food, In: *Force/deformation techniques for measuring texture*, (Edt. Kilcast D.), Edt. CRC Woodhead Publishing Ltd., (2004), 108-447.
85. Dobraszczyk, B. J., Vincent, J. F.V., Measurement of mechanical properties of food materials in relation to texture: The materials approach, In *Food Texture: Measurement and Perception*, (Edt. Rosenthal A.J.), Edt. Aspen, New York., (1999), 99–151.

86. Bourne, M.C.. Basic principles of texture measurement. In Dough Rheology and Baked Product Texture (Edt. Faridi H., Faubion J.M.), Edt. AVI/Van Nostrand Reinhold, New York , (1990), 331–342.
87. Bruns, A.J., Bourne, M.C., Effects of sample dimensions on the snapping force of crisp foods, Experimental verification of a mathematical model. Journal of Texture Studies, 6, (1975), 445–458.
88. Van Vliet, T., Rheological classification of foods and instrumental techniques for their study, In Texture Measurement and Perception Food (Edt. Rosenthal A.J.), Edt. Aspen, New York, (1999), 65–98.
89. Scher, J., Berton, B., Hardy, J., Mechanical and sensory characterisation of dried bread-crumbs : application of fractal concept, Sciences des Aliments, 24, (2004), 279-287.
90. Scher, J., Hardy, J., A new approach of sensorial evaluation of cooked cereal foods: fractal analysis of rheological data, European Physical Journal Applied Physics, 20, (2002), 159-163.
91. Normand, M.D., Peleg M., Evaluation of the blanket algorithm for ruggedness assessment, Powder Technol., 54, (1988), 255-259.
92. Walstra, P., Evaluation of the firmness of butter, International Dairy Federation Document, 135, (1980), 4–11.
93. Truong, V.D., Daubert, C.R., Textural characterization of cheeses using vane rheometry and torsion analysis, Food Engineering and Physical Properties. 66, (2001), 716-721.
94. Bourne, M., Food texture and viscosity: concept and measurement. Ed: Food Science and Technology, International Series, (2002), 1- 27.
95. Stokes, J.R., Boehm, M.W., Baier, S.K., Oral processing, texture and mouthfeel: From rheology to tribology and beyond, Current Opinion in Colloid & Interface Science 18, (2013), 349–359.

96. Carle et Montanari, HFI/518 Raffineuse pour chocolat : Manuel pour l'installation, l'utilisation et l'entretien, (2009), 108p.
97. La méthode OICC n°3, (1952).
98. NF EN ISO 734-1, Tourteaux de graines oléagineuses - Détermination de la teneur en huile - Partie 1 : méthode par extraction à l'hexane (ou à l'éther de pétrole), (2007).
99. Pontillon, J., Cros, E., Méthode analytiques pour le cacao et produits dérivés In cacao et chocolat production utilisation caractérisation, (Edt. Pontillon, J.), Edt. Tec. & doc., Paris, (2003), 453-545.
100. Standar methods for the analysis of oil, fat and derivative, IUPAC n° 2.201, Blackwell Scientific, Oxford, London, (1992).
101. La norme européenne NE. 1. 2.91, (1988).
102. la norme européenne NE. 1. 2. 98, (1988).
103. Méthode OICCC n° 13, (1970).
104. La norme NE.1.1-27, (1985).
105. La norme Algérienne NA.733, (1990).
106. Lecoq, R., manuel d'analyses alimentaires et d'expertises usuelles, Tom I, Edt. Doin Deren et Cie, (1965), 241-251.
107. Gonzalez, R. C., Woods, R. E., Digital image processing. Boston, MA, USA: Addison-Wesley Longman Publishing Co., Inc., (1992).
108. Commission Internationale de l'Eclairage, Colorimetry, Rapport technique, Bureau Central de la CIE, 2<sup>ième</sup> Edt., (1986).
109. Robert, S., Physique de la couleur. Physique fondamentale et appliquée. Masson, 1<sup>ère</sup> Edt., (1996).

110. Papadakis, S., Abdul-Malek, S., Kamden, R. E., Yam, K. L., Versatile and inexpensive technique for measuring color of foods, *Food Technology*, 54, (2000), 48–51.
111. McLaren, K., The development of CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) uniform color space, *Journal Society Dyers Colour*, (1976), 338–341.
112. Braipson-Danthine, S., Deroanne, C., Influence of SFC, microstructure and polymorphism on texture (hardness) of binary blends of fats involved in the preparation of industrial shortenings, *Food Research International*, 37, (2004), 941-948.
113. AFNOR V 096-012. 12-75.
114. Fédération de commerce de cacao, série économie, Vol. 99, n°5, 20 mars 2002.
115. Beckett, S. T., *The science of chocolate*, Royal Society of Chemistry Paperbacks, (2000).
116. Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M., Effects of particle size distribution and composition on rheological properties of dark chocolate, *European Food Research and Technology*, 226, (2008), 1259–1268.
117. Despréaux, D., cacaoyer et la cacaoculture In. cacao et chocolat production utilisation caractérisation, (Edt. Pontillon J.), Edt. Tec. & doc., Paris, (2003), 45-89
118. Barel, M., première transformation du cacao In. cacao et chocolat production utilisation caractérisation, (Edt. Pontillon J.), Edt. Tec. & doc., Paris, (2003), 96-114.
119. Do, T.-A. L., Hargreaves, J., Hort, J., Wolf, B., Mitchell, J. R., Impact of particle size distribution on rheological and textural properties of reduced fat chocolates. *Journal of Food Science*, 72, (2007), 541-552.
120. Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M., & Vieira, J., Relationships between rheological, textural and melting properties of dark chocolates as influenced by

particle size distribution and composition, European Food Research and Technology, (Published online), (2008), doi:10.1007/s00217-008-0839-5.

121. Saguy, I.S., Graf, E., Particle size effects on the diffuse reflectance of a sucrose–caramel mixture. *Journal of Food Science*, 56, (1991), 1117–1120.

122. Lopez M., Bonnard H., Pontillon J., travail du chocolat, In cacao et chocolat production utilisation caractérisation, (Edt. Pontillon J.), Edt. Tec. & doc., Paris, (2003), 415-446.

123. Karleskind, A. et Wolff, J.P., Manuel des corps gras, Edt. Tech. et Doc., (1992), 1579p.

124. Viola, P., Les graisses dans l'alimentation humaine, Edt. C.O.I. Madrid, (1970), 111p.

125. Ghotra, B.S., Dyal, S.D. et Narine, S.S., Lipid shortenings: a review, *Food Research International*, 35, (2002), 1015-1048.

126. Zhang, H., Jacobsen, C., Adler-Nisen, J., Storage stability study of margarines produced from enzymatically interesterified fats compared to margarines produced by conventional methods, I. Physical properties. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 107, (2005), 530-539.

127. List, G.R., Mounts, T.L., Orthoefer, F., Neff, W.E., Effect of Interesterification on the Structure and Physical Properties of High-Stearic Acid Soybean Oils (Short Communication), *JAOCS.*, 74, (1997), 327-329.

128. De Ginestel, G., les procédés du cacao In. Cacao et chocolat production utilisation caractérisation, (Edt. Pontillon J.), Edt. Tec. & doc., Paris, (2003), 208-237.

129. Gunstone, F.D., Padley, F.B., the lipid handbook, Chapman et Hall, , 2<sup>ième</sup> Edt., London et New York (1992), 58p.

130. Beckett, S. T., Industrial chocolate manufacture and use, 3<sup>ième</sup> Edt., Oxford: Blackwell Science, (1999), 153-465.

131. Vernier, F. C., Influence of emulsifiers on the rheology of chocolate and suspensions of cocoa or sugar particles in oil. PhD Thesis, Department of Chemistry, University of Reading, (1998).
132. Barel M., Du cacao au chocolat: L'épopée d'une gourmandise, Edit. Quae, France, (2009) ,144p.
133. Mongia, G., & Ziegler, G.R., The role of particle size distribution of suspended solids in defining the flow properties of milk chocolate. *International Journal of Food Properties*, 3, (2000), 137–147.
134. Sokmen, A.; Gunes, G., Influence of some bulk sweeteners on rheological properties of chocolate, *LWT*, 39, (2006), 1053-1058.
135. Bouzas, J., & Brown, B. D., Interactions affecting microstructure, texture, and rheology of chocolate confectionery products. In *Ingredient interactions: Effects on FOOD quality*, (Edt. Goankar A. G.), Edt. Mercel Dekker, New York, (1995), 451–527.
136. Voltz, M., Beckett, S.T., Sensory of chocolate, *The Manufacturing Confectioner*, 77, (1997), 49-53.
137. Servais, C., Jones, R., & Roberts, I., The influence of particle size distribution on processing of food, *Journal of Food Engineering*, 51, (2002), 201–208.
138. Fernandes, V.A., Müller, A.J, Aleida, J., Sandoval, A.J., Thermal, structural and rheological characteristics of dark chocolate with different compositions, *Journal of Food Engineering*, 116, (2012), 97-108.
139. Beckett, S., Chocolate manufacture. In *Science and technology of enrobed and filled chocolate, confectionery and bakery products*, (Edt. Talbot, G.), Boca Raton: CRC Press, (2009), 11-28.
140. Minifie, B. W., Use of lecithin in chocolate and confectionary as an emulsifier and in powdered drinks as a wetting agent, *The Manufacturing Confectioner*, 60, (1980), 47–50.

141. Schantz, B., & Linke, L., Der einfluss von emulgatoren auf das Kristallisationsverhalten, Zucker- und S.uX warenwirtschaft, 54, (2001), 20–22.
142. Bueschelberger, H.G., Lecithins. In: Emulsifiers in Food Technology, (Edt. Whitehurst, R.J.), Blackwell Publishing, Oxford, (2004).
143. Chevalley, J., Chocolate flow properties, In: Industrial chocolate manufacture and use, (Edt. Beckett S. T.), 3<sup>ième</sup> Edt., Oxford: Blackwell Science, (1999), 182-200.
144. Rector, D., Chocolate e controlling the flow. Benefits of polyglycerol polyricinoleic acid, The Manufacturing Confectioner, 80, (2000), 63-70.
145. Schantz, B., Rohm, H., Influence of lecithine PGPR blends on the rheological properties of chocolate, Lebensmittel- Wissenschaft und -Technologie, 38, (2005), 41-45.
146. Vernier, F.C., Influence of emulsifiers on the rheology of chocolate and suspensions of cocoa or sugar particles in oil Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, University of Reading (1997).
147. Herrera, M.L., Hartel, R.W., Effect of processing conditions on the crystallization kinetics of milk fat model systems. Journal of the American Oil Chemists Society 77, (2000), 1177–1187.
148. Narine, S.S., Marangoni, A.G., Fractal nature of fat crystal networks, Physical Reviews, E59, (1999), 1908–1920.
149. Toro-Vazquez, J.F., Pérez-Martínez, D., Dibildox-Alvarado, E., Charó-Alonso, M., Reyes-Hernández, J., Rheometry and polymorphism of cocoa butter during crystallization under static and stirring conditions, Journal of the American Oil Chemists Society, 81, (2004), 195–203.
150. Pérez-Martínez, D., Alvarez-Salas, C., Charó-Alonso, M., Dibildox-Alvarado, E., Toro- Vazquez, J.F., The cooling rate effect on the microstructure and rheological properties of blends of cocoa butter with vegetable oils, Food Research International, 40, (2007), 47–62.

151. Altimiras, P., Pyle, L., Bouchon, P., Structure–fat migration relationships during storage of cocoa butter model bars: Bloom development and possible mechanisms, *Journal of Food Engineering*, 80, (2007) 600–610.
152. Eduardo, M. F.; Lannes, S. C. S., Use of texture analysis to determine compaction force of powders, *Journal of Food Engineering*, 80, (2007), 568-572.
153. Osorio, F. A., Steffe, J. F., Evaluating Herschel-Bulkley fluids with the back extrusion (annular pumping) technique, *Rheologica Acta*, 30, (1991), 549-558.
154. Piazza, L., Dairy cream response in instrumental texture evaluation processed by multivariate analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 96, (2009), 258-263.
155. Lawless, H.T., Heymann, H., *Sensory Evaluation of Food: Principles and Practices*, Chapman & Hall, New York, (1998).
156. Rosenthal, A.J., Relation between instrumental and sensory measurement of food texture. In: *Food Texture Measurement and Perception*, (Edt. Rosenthal, A.J.), Chapman&Hall, Aspen, USA, (1999), 1–17.
157. Bourne, M.C., *Food texture and viscosity concept and measurement*, Academic Press, New York, (2002).
158. Meullenet, J-F., Carpenter, J.A., Lyon, B.G., Lyon, C.E., Bi-cyclical instrument for assessing texture profile parameters and their relationship to sensory evaluation of texture, *Journal of Texture Studies*, 28, (1997), 101–118.
159. Christensen, C.M., Food texture perception. *Advances in Food Research*, 29, (1984), 159–199.
160. Mohamed, A.A.A., Jowitt, R., Brennan, J.G., Instrumental and sensory evaluation of crispness: I – in friable foods, *Journal of Food Engineering*, 1, (1982), 55–75.
161. Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M., Vieira, J., Particle size distribution and compositional effects on textural properties and appearance of dark chocolates, *Journal of Food Engineering*, 87, (2008),181–190.

162. Pontillon, J., Le beurre de cacao et les matières grasses en chocolaterie, In : cacao et chocolat production utilisation caractérisation, (Edt. Pontillon J.), Edt. Tec. & doc., Paris, (2003), 326-392.
163. Wilkinson, C., Dijksterhuis, G.B., Minekus, M., From food structure to texture, Trends in Food Science and Technology, 11, (2000), 442–450.
164. Kilcast, D., Sensory techniques to study food texture. In: Food Texture Measurement and Perception, (Edt. Rosenthal, A.J.), Chapman & Hall, Aspen, USA, (1999), 30–64.
165. Heath, R.M., Prinz, J.F., Oral processing of foods and the sensory evaluation of texture. In: Food Texture Measurement and Perception, (Edt. Rosenthal, A.J.) Aspen, Gaithersburg, (1999), 19.
166. Briones, V., Aguilera, J.M., Brown, C., Effect of surface topography on color and gloss of chocolate samples, Journal of Food Engineering, 77, (2006), 776–783.
167. Briones, V., Aguilera, J.M., Image analysis of changes in surface color of chocolate, Food Research International, 38, (2005), 87–94.
168. Hatcher, D.W., Symons, S.J., Manivannan, U., Developments in the use of image analysis for the assessment of oriental noodle appearance and colour, Journal of Food Engineering, 61, (2004), 109–117.
169. Jahns, G., Nielsen, H.M., Paul, W., Measuring image analysis attributes and modelling fuzzy consumer aspects for tomato quality grading, Computers and Electronics in Agriculture, 31, (2001), 17–29.
170. Hutchings, J.B., Food Colour and Appearance, Blackie A&P, Glasgow, UK, (1994).
171. Pontillon, J., Moreau, E., aspects organoleptiques et contaminations, In: cacao et chocolat production utilisation caractérisation, (Edt. Pontillon J.), Edt. Tec. & doc., Paris, (2003), 551-601.

172. Aguilera, J. M., Michel, M., & Mayor, G., Fat migration in chocolate: Diffusion or capillary flow in a particulate solid? – A hypothesis paper, *Journal of Food Science*, 69, (2004), 167–174.
173. Lohman, M., & Hartel, R. W., Effect of milk fat fractions on fat in dark chocolate, *Journal American Oil Chemistry Society*, 71, (1994), 267–275.
174. Hartel, R.W., Chocolate: fat bloom during storage, The influence of structural elements, *The Manufacturing Confectioner*, 79, (1999), 89–99.
175. Altimiras, P., Pyle, L., Bouchon, P., Structure–fat migration relationships during storage of cocoa butter model bars: Bloom development and possible mechanisms, *Journal of Food Engineering*, 80, (2007), 600–610.
176. Tscheuschner, H. D., New experience gained in continuous conching of chocolate mass, *Kakao & Zucker*, 37, (1985), 22-5.
177. Vivar-Vera, G., Conching - Rheological and structural changes of chocolate mass, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 104, (2008), 376-382.