

DESCRIPTIONS FORMELLES POUR PENSER... ET POUR LA FORMULATION

DEROULEMENT DE L'EPREUVE :

25 minutes d'interrogation comprenant :

- La lecture du résumé comportant au maximum 10 lignes,
- La lecture des mots clés (5 maximum),
- Un exposé structuré (10 minutes maximum),
- Des réponses aux questions scientifiques posées par les examinateurs à partir du texte.

Descriptions formelles pour penser... et pour la formulation

Hervé This

Les aliments ? Il est temps de reconnaître que le mot est ambigu, parce que nous ne mangeons pas des « aliments », mais des plats ; pas des ingrédients alimentaires qui, pourtant, sont regroupés avec eux dans la terminologie « aliment », mais des mets. Pour prendre un exemple, nous ne mangeons pas des carottes, mais des carottes râpées, ou des carottes à la Vichy, ou des carottes à l'anglaise, etc.

La gastronomie moléculaire étudie ce que nous mangeons : des mets. Et, de même que la chimie n'est pas une collection de papillons-molécules, mais la recherche des chemins-réactions qui y conduisent, la gastronomie moléculaire s'intéresse aux phénomènes qui surviennent lors de la production de ces mets. Elle ne s'intéresse pas au procédé, sous peine de faire un travail de technologie ou d'ingénierie qui n'est pas le sien (et qui est évidemment passionnant, mais il ne faut pas tout confondre), mais aux phénomènes, qu'elle rêve inédits, associés à des mécanismes également inconnus... ce qui est, on le voit, l'ambition de toute science. Revenons aux plats, aux mets. Comme les autres produits formulés que sont les médicaments, les cosmétiques ou les peintures, ce sont souvent des « colloïdes » [1], terminologie que l'on confond fréquemment – très illégitimement – avec celle de « systèmes dispersés complexes » ou de « matière molle » [2] : ils sont composés de plusieurs parties, chacune faite de plusieurs phases, que les physico-chimistes nomment « eau » (en réalité, solution aqueuse), « huile » (des lipides à l'état liquide), gaz, solides. Leurs propriétés résultent notamment de l'arrangement de leurs molécules dans ces phases, et de l'arrangement des phases entre elles [3].

Comment décrire ces systèmes ? Et leur élaboration ? Dans cette série d'articles consacrée à la chimie des aliments et du goût, il semble bien étranger d'évoquer des cosmétiques ou des peintures, mais les deux formalismes que nous avons introduits ces dernières années pour décrire, d'une part la matière dont les diverses parties d'un aliment sont composées, et d'autre part l'organisation des parties dans le produit complet, sont transposables dans les autres champs de la formulation et, donc, dans les sciences qui font le pendant de ces activités technologiques de formulation. Ici, nous présenterons le premier des deux formalismes, que la communauté scientifique commence à utiliser.

La description des systèmes dispersés

Colloïdes, systèmes dispersés, matière molle... Commençons par faire un peu de ménage. En 1861, le chimiste écossais Thomas Graham (Glasgow, 1805-Londres, 1869) introduit le terme « colloïde » (de *kolla*, la colle en grec) pour décrire des « pseudo-solutions de Selmi » : le terme est alors associé à de faibles vitesses de diffusion et à l'absence de cristallinité [4-5]. Graham déduit que la vitesse de diffusion

permet de supposer la présence de particules de diamètre supérieur à 1 nm. Toutefois, les calculs de sédimentation montrent que ces mêmes particules ont un rayon inférieur à 1 μm .

Depuis Graham, l'IUPAC est passée par là : le terme « colloïdes » s'applique aujourd'hui aux milieux qui contiennent des molécules ou des associations moléculaires dont une dimension est de l'ordre de 1 nm à 1 μm , ou bien à des systèmes qui comportent des discontinuités séparées par des distances de cet ordre. Il n'est pas nécessaire que toutes les dimensions soient de cet ordre de grandeur : des fibres ont seulement deux directions de cet ordre, et des films minces une seule direction. Il n'est pas non plus nécessaire que les unités d'un système colloïdal soient séparées : des structures continues avec des sous-unités de dimensions colloïdales (solides poreux, gels et mousses) sont également considérées comme des systèmes colloïdaux [6-12].

Ces systèmes sont fréquents dans le domaine alimentaire, notamment parce que les tissus végétaux et animaux, faits de cellules, dont la taille est de l'ordre du μm , sont « colloïdaux » selon la définition de l'IUPAC : les assemblages de cellules sont formellement des gels « non connectés », par opposition aux gels connectés tels que ceux de gélatine, où l'eau forme une phase continue liquide mêlée à une phase solide, le réseau de protéines collagéniques associées par leurs extrémités en segments de triples hélices. Les « émulsions », également très fréquentes en cuisine (pensons à la sauce mayonnaise (Figure 1), à l'aïoli, aux sauces au vin montées au beurre...), furent identifiées dès 1560 par le père de la chirurgie moderne, Ambroise Paré (Bourg-Hersent, 1509-Paris, 1590), qui avait compris que les liquides analogues au lait étaient composés de matière grasse dispersée dans de l'eau, d'où le nom, forgé sur le mot latin *emulgere*, qui signifie « traire » [13].

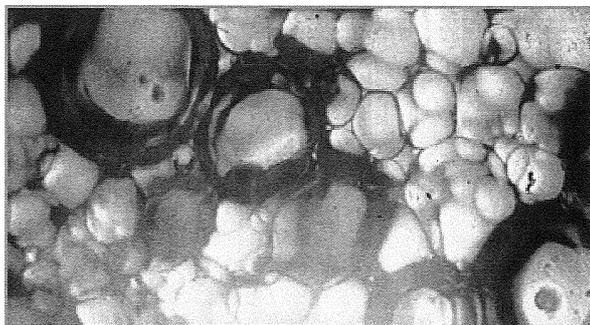


Figure 1 - Mayonnaise au blanc d'œuf.

Et puisque nous en sommes à évoquer de grands anciens, n'oublions pas de signaler que des physiciens célèbres, comme Michael Faraday ou Albert Einstein, ont contribué à l'étude des systèmes dispersés [14-15]. Du premier, on se souvient des études de l'or colloïdal, en 1857 ; du second, les descriptions

de la viscosité de suspensions, et notamment la formule : $\bar{x}^2 = 2Dt$, où \bar{x} est la distance moyenne dont une particule s'est déplacée pendant la durée t , et D le coefficient de diffusion qui détermine la viscosité du milieu.

Quand les systèmes considérés ont plus de deux phases, soit la physique explore le comportement macroscopique (viscoélasticité par exemple), soit elle se focalise sur les interfaces, perdant la description globale du système [16-17]. Pourtant, le comportement global doit souvent tenir compte de la structure complète, sous peine d'être une description inutile ! Par exemple, la cuisson d'une pomme de terre, au premier ordre, n'est pas réductible à celle d'un gel, car les cellules contiennent des amyloplastes, c'est-à-dire des grains d'amidon de taille inférieure à 20 μm , mais du même ordre de grandeur que les cellules [18] ; lors des traitements thermiques, tels ceux rencontrés pendant des transformations culinaires, deux phénomènes essentiels ont lieu : un affaiblissement du ciment intercellulaire (pectines essentiellement) par hydrolyse (β -élimination) et un empasage des amyloplastes, qui en viennent à occuper tout l'espace intercellulaire, formant un gel dans la phase liquide du gel initial.

C'est notamment pour conserver une description aux diverses échelles que nous avons proposé le « formalisme CDS » (« complex disperse systems ») en 2002, lors de l'European Congress on Interface Science [19].

L'idée de base du formalisme CDS est celle qui présida à l'introduction du formalisme de la chimie par Antoine Laurent de Lavoisier (Paris, 1743-id., 1794) : le père de la chimie moderne introduisit le formalisme de la chimie parce qu'il cherchait une description concise des réactions chimiques [20]. Lisons-le brièvement : « *Pour mieux faire sentir [...] l'état de la question, et pour présenter aux yeux, sous un même coup d'œil, le résultat de ce qui se passe dans les dissolutions métalliques, j'ai construit des espèces de formules, qu'on pourrait prendre d'abord pour des formules algébriques, mais qui ne dérivent point des mêmes principes ; nous sommes encore bien loin de pouvoir porter dans la chimie la précision mathématique, et je prie en conséquence, de ne considérer les formules que je*



Figure 2 - L'île flottante sur sa crème anglaise, une délicieuse formulation.

© Bergamote - www.sucrissime.com

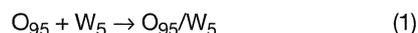
vais donner que comme de simples annotations, dont l'objet est de soulager les opérations de l'esprit. »

Avec le formalisme CDS, les mêmes questions se posent : l'exemple de la pomme de terre qui cuit montre que l'on vient à évoquer des systèmes tels que « gel dispersé dans la phase aqueuse d'un gel non connecté », ou bien « suspension dispersée dans un gel ». La réponse de Lavoisier était si bonne que l'on a cherché à l'adapter pour décrire la microstructure (et plus généralement, comme on le verra, la structure à n'importe quelle échelle). Les « objets » du formalisme sont de deux types. D'abord, certaines lettres décrivent les phases (W : eau ; O : huile ; G : gaz ; S : solide). Comme en physico-chimie des systèmes colloïdaux, on nomme « eau » toute solution aqueuse, et « huile » toute matière grasse à l'état liquide (avec plein de guillemets autour de « matière grasse », puisqu'il s'agit d'une classe chimique hétérogène, incluant tout aussi bien les phospholipides que les triglycérides, ou encore des pigments caroténoïdes). Naturellement, d'autres symboles peuvent être introduits en cas de besoin, tel E pour l'éthanol, etc.

Comment décrire l'organisation des diverses phases ? Déjà, la physico-chimie utilisait l'opérateur « / » pour décrire l'opération de dispersion aléatoire : W/O et O/W désignent respectivement, classiquement, des émulsions de type eau dans huile ou huile dans eau, où la première des deux phases est sous la forme de gouttelettes dispersées dans la seconde phase, continue [7]. Le formalisme CDS s'enrichit du symbole @, recommandé par l'IUPAC pour désigner une inclusion, et aussi d'autres opérateurs, tel « + » pour désigner des mélanges, ou « σ » pour noter des superpositions (éventuellement, des indices repèrent les directions dans lesquelles se font ces superpositions). À l'aide de ces objets et de ces opérateurs, on peut décrire simplement des systèmes aussi complexes qu'un sabayon, fait, au premier ordre, d'une solution aqueuse où sont dispersés des bulles d'air et des agrégats de protéines : (G+S)/W.

Évidemment, quelques règles s'appliquent, notamment afin qu'un système soit décrit par une formule et une seule. Tout d'abord, les termes d'une somme (opérateur +) s'écrivent dans l'ordre alphabétique. Par exemple, pour une crème anglaise (Figure 2), qui n'est pas une émulsion contrairement à ce qui avait été publié dans la revue *Nature* [21], mais une suspension émulsionnée et foisonnée, la formule est (G + O + S)/W, où G représente les bulles de gaz introduites par le fouet lors du mélange initial de l'œuf et du sucre (on « fait le ruban »), O la matière grasse apportée par le lait, S les agrégats solides dus à la coagulation de certaines des protéines de l'œuf lors du traitement thermique nommé cuisson par les cuisiniers, et W la phase aqueuse. Cette règle est essentielle pour assurer l'univocité des formules.

D'autre part, les répétitions sont figurées par des exposants, à côté de l'opérateur répété. Par exemple, le jaune d'œuf, qui est composé de couches concentriques de « jaune clair » et de « jaune profond » déposées pendant le jour et pendant la nuit [22], sont au nombre de neuf ; chaque couche est formée de granules (S) dispersés dans un plasma (W). D'où la formule (S/W)^{@9} [20]. En cas de besoin, les formules peuvent être complétées par des indices qui montrent les quantités. Par exemple, la formule O₉₅/W₅ décrit une émulsion à la limite de la rupture, faite de 95 g d'huile et de 5 g d'eau. On voit, d'ailleurs, que des lois de conservation peuvent être écrites. Par exemple, la constitution d'une mayonnaise pourrait se noter :



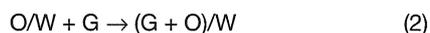
Comme la taille des structures est importante, une caractéristique utile du formalisme est l'indication de tailles, mises entre crochets. Par exemple, le crochet après l'indication de l'huile, dans la formule $O_{95}[10^{-6}-10^{-5}]/W_5$, indique que la taille des structures dispersées est comprise entre 10^{-6} et 10^{-5} m.

Enfin, on peut si nécessaire stipuler la taille des structures considérées pour les formules. Cette particularité est importante car elle évite des ambiguïtés. Par exemple, pour une sauce mayonnaise où de l'huile est dispersée dans une phase aqueuse faite à partir de vinaigre et de jaune d'œuf, l'exemple ci-dessus fait comprendre que, *stricto sensu*, les gouttes d'huile ne sont pas dispersées dans une solution aqueuse W, mais dans un système de formule S/W, où S représente les granules et W la phase aqueuse, provenant de l'œuf et du vinaigre. La dispersion d'huile dans cette phase conduit à la formule « complète » $(O + S)/W$. Toutefois, les granules sont bien plus petits (taille entre 0,3 et 2 μm) [23] que les gouttes d'huile, et on peut, dans certains cas, avoir besoin d'une description qui fasse abstraction des granules, pour simplifier la formule en O/W. On indique alors cette « coupure » de la façon suivante : $O/W [d > 10^{-5}]$, où l'on ne considère plus que les structures de taille supérieure à 10^{-5} m.

À ce jour, tous les systèmes alimentaires considérés ont été décrits sans difficulté par le formalisme CDS. En revanche, toute formule peut-elle être associée à un système physico-chimique ? La question est intéressante, parce que de nombreux systèmes colloïdaux sont métastables (thermodynamiquement instables). Les réaliser est donc une question d'astuce, d'intelligence, d'ingéniosité, mais pas de possibilité.

Les « réactions culinaires »

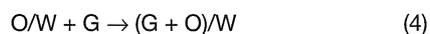
La critique que nous avons faite d'une « entomologie moléculaire » fait comprendre que si la description des systèmes est utile, c'est celle des transformations qui nous intéresse davantage. Par exemple, le foisonnement d'une émulsion peut s'écrire :



Ou encore, si l'on utilise une paramétrisation des quantités des diverses phases :

$$(G_t = 0..50 + O_{30(100-t)/100})/W_{70(100-t)/100} \quad (3)$$

À quoi bon ? D'une part, à mieux manier les systèmes dispersés afin de contribuer à leur étude. Par exemple, existe-t-il une relation entre la formule d'un système et ses propriétés (rhéologiques, libération de molécules odorantes, optiques...) ? D'autre part, l'utilisation du formalisme CDS est importante pour l'innovation. Ainsi, le « chocolat Chantilly », examiné dans un précédent article [24], est le fruit d'une généralisation que l'on obtient quand on décrit la préparation de la crème Chantilly. La crème du lait est faite de globules de matière grasse dispersée dans une phase aqueuse (avec une fréquence de coupure appropriée, il n'est pas nécessaire de tenir compte des micelles de caséine, qui dispersent la matière grasse dans l'eau [25]). Si la température est supérieure à 50 °C, toute la matière grasse est à l'état liquide [26], d'où la formule O/W. Introduire des bulles d'air dans de la crème correspond alors à l'équation :

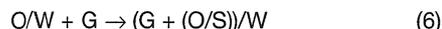


Toutefois, le refroidissement nécessaire pour piéger les bulles d'air de façon stable correspond à la cristallisation

d'une partie de la matière grasse, d'où l'équation :



Et si l'on veut décrire seulement les étapes initiale et finale :



Ici, l'écriture permet d'imaginer des remplacements : O, on l'a dit, peut correspondre à n'importe quelle matière grasse à l'état liquide, W à n'importe quelle solution aqueuse, G à n'importe quel gaz. Et voilà pourquoi l'on obtient du chocolat Chantilly si, partant d'une émulsion de chocolat, on la fouette en la refroidissant à une température inférieure à 34 °C. Voilà aussi pourquoi on peut obtenir de l'huile d'olive Chantilly si l'on refroidit suffisamment !

Un autre exemple montre comment ces formules conduisent à des systèmes nouveaux, ayant un intérêt scientifique et culinaire. Par exemple, la formule O/W peut se matérialiser à partir d'huile dispersée dans de l'eau, à l'aide de tensioactifs. Notamment, si l'on fouette de l'huile dans une solution aqueuse de gélatine, on obtient une émulsion... qui gélifie progressivement : une émulsion gélifiée, que j'ai nommée « liebig » en l'honneur du chimiste allemand Justus von Liebig (Darmstadt, 1803-Munich, 1873). La gélification correspond à l'équation :



Cette gélification étonnante, qui s'accompagne d'une coalescence partielle des gouttes d'huiles dispersées (si l'on est dans certaines gammes de concentrations) est réversible, « physique ». Pourrait-on obtenir l'équivalent, mais chimique ? Il suffit que les molécules qui font le réseau du gel se lient par des liaisons covalentes, ce qui est le cas des protéines du blanc d'œuf qui, on le sait, se lient par des ponts disulfure. On obtient cette fois, d'abord une émulsion qui a été nommée « geoffroy », en l'honneur de la dynastie de pharmaciens français de ce nom, puis une émulsion gélifiée qui a été nommée un « gibbs », en l'honneur du père de l'enthalpie libre G.

Un nombre infini de mets nouveaux, notamment des sauces

Nous avons déjà considéré la question de la réalisation de systèmes physico-chimiques décrits par des formules. En pratique, nous avons ainsi réalisé de nombreux systèmes que nous n'envisagions pas auparavant, faute de la possibilité de les penser. C'est ainsi qu'a été nommée « faraday » une préparation de formule $((G + O + S_1)/W)/S_2$. Le nombre infini de formules montre que les possibilités sont considérables (pour rester dans des limites finies, on calcule facilement que si l'on utilise quatre phases et quatre connecteurs, le nombre de formules possibles est 114 688, et bien supérieur à 10^6 avec six phases !).

À quoi bon, toutefois, ce formalisme en science ? Dans la discipline scientifique qui a été nommée gastronomie moléculaire, une application a été trouvée pour l'étude des sauces classiques françaises. L'étude a porté sur 451 sauces recueillies dans des livres classiques [27-29], qui ont été réalisées et étudiées au microscope optique (fréquence de coupure : $d > 10^{-5}$).

Les pratiques, insuffisamment décrites par les livres de cuisine, ont fait l'objet d'hypothèses. Par exemple, on a supposé, en l'absence d'indications, que les tissus végétaux traités thermiquement n'étaient pas complètement dissociés

en cellules individuelles, de sorte que des agrégats cellulaires (W/S) coexistaient avec des cellules individuelles (W@S). D'autre part, on a considéré, après des tests, que les filtrations culinaires ne séparaient pas les agrégats cellulaires, contrairement aux broyages au mortier et au pilon. Selon les temps de traitements thermiques des farines, on a considéré des états différents des granules d'amidon, entre les granules complètement gélatinisés (W/S) ou les granules dont seule la partie périphérique était gélatinisée (S@(W/S)).

Au total, 23 catégories physico-chimiques ont été trouvées. Par ordre de complexité croissante, leurs formules sont : W, O, W/S, O/W, S/W, (O + S)/W, (W/S)/W, O + (W/S), (G + O)/W, (G + O + S)/W, (O + (W/S))/W, (S + (W/S))/W, ((W + S)/O)/S, (O + S + (W/S))/W, ((W/S) + (W@S))/W, (O + (W/S)/W)/S, ((O + (W/S))/W)/S, (O/W) + ((G+O)/W), (O + (W/S) + (W@S))/W, (S + (W/S) + (W@S))/W, (((W/S) + (W@S))/W)/S, (O + S + (W/S) + (W@S))/W, (O + S + ((G + O)/W))/W.

Il est étonnant que quelques types simples manquent dans la liste. En particulier, on ne trouve pas de « veloutés mousseux », de formule ((G + (W/S))/W). Pourtant, de telles sauces ne sont pas difficiles à produire, et l'on peut donc se demander pourquoi ce type n'est pas apparu. Une étude complémentaire du nombre de types de sauces en fonction de l'époque a montré que le nombre de sauces a augmenté au cours des siècles, depuis la publication du *Viandier*, au XIV^e siècle : manifestement, l'empirisme n'a pas eu assez de temps pour inventer toutes les sauces... lesquelles sont maintenant potentiellement découvertes : il suffit d'écrire leurs formules.

Références

- [1] http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node33.html
- [2] Dickinson E., *Food Hydrocolloids, Structure, Properties and Functions*, K. Nishinari, E. Doi (eds), Plenum Press, 1994.
- [3] Belitz H.D., Grosch W., *Food Chemistry*, Springer-Verlag, 1999, p. 360.
- [4] Djabourov M., Architecture of gels, *Contemp. Phys.*, 1988, 29(3), p. 273.
- [5] Lehn J.-M., *Chimie supramoléculaire*, De Boeck, 1999.
- [6] www.mpikg-golm.mpg.de/kc/what_is_a_colloid
- [7] Hunter R.J., *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, 1986.
- [8] Everett D.H., *Basic Principles in Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, Londres, 1988.

- [9] Lyklema J., *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Academic Press, 1991.
- [10] Hiemenz P.C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, 1986.
- [11] De Gennes P.G., *Soft Interfaces, The 1994 Dirac Memorial Lecture*, Cambridge University Press, 1997.
- [12] Jones R.A.L., *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press, 2002.
- [13] Trésor de la langue française, 2006, <http://atilf.atilf.fr/tlf.htm>
- [14] Atkins P.W., *Physical Chemistry*, W.H. Freeman and Co, 1998.
- [15] De Gennes P.G., Brochard-Wyart F., Quéré D., *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*, Belin, 2002.
- [16] Israelachvili J., *Intermolecular & Surface Forces*, 2nd ed., Academic Press, 1992.
- [17] Dickinson E., Colloid science of mixed ingredients, *Soft Matter*, 2006, 2, p. 642.
- [18] Bowes B.G., *Structure des Plantes*, INRA Éditions, 1998.
- [19] This H., La gastronomie moléculaire, *Sciences des Aliments*, 2003, 23(2), p. 187.
- [20] Lavoisier A.L., Considérations générales sur la dissolution des métaux dans les acides, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 1782, p. 492 (repris dans les *Œuvres*, t. III).
- [21] Nicolau C., Perram M., *Nature*, 1964.
- [22] Anton M., Structure and functional properties of hen egg yolk constituents, *Recent Res. Devel., Agricultural & Food Chem.*, 1998, 2, p. 839.
- [23] Causeret D., Matringe E., Lorient D., Ionic strength and pH effects on composition and microstructure of yolk granules, *J. of Food Science*, 1991, 56, p. 1532.
- [24] This H., Dans la famille « mousses au chocolat », *L'Act. Chim.*, 2008, 319, p. 10.
- [25] Burckheim W., Djemek P., *Food Emulsions*, 2nd ed., K. Larsson, S.E. Friberg (eds), Marcel Dekker, 1990, p. 203.
- [26] Michalski M.C., Ollivon M., Briard V., Leconte N., Lopez C., Native fat globules of different sizes selected from raw milk: thermal and structural behavior, *Chemistry and Physics of Lipids*, 2004, 132(247), p. 261.
- [27] Gringoire L., Saulnier T., *Répertoire général de Cuisine*, Larousse, 1901.
- [28] Carême M.-A., *L'art de la Cuisine française au XIX^e siècle*, Kerangue et Pollès, Paris, 1847.
- [29] Escoffier A., *Guide culinaire*, Flammarion, 1901.



Photo : L. Monier

Hervé This

est physico-chimiste INRA* et directeur scientifique de la Fondation « Science et culture alimentaire » de l'Académie des sciences.

* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 214, INRA/Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris.

Courriel : herve.this@paris.inra.fr

www.inra.fr/la_sciences_et_vous/apprendre_experimenter/gastronomie_moleculaire
www.inra.fr/fondation_sciences_culture_alimentaire