



HAL
open science

Mise au point de matériaux alimentaires imprimables en 3D permettant la création de recettes innovantes

Laurena Masbernat

► To cite this version:

Laurena Masbernat. Mise au point de matériaux alimentaires imprimables en 3D permettant la création de recettes innovantes. Ingénierie des aliments. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASB006 . tel-03190867v2

HAL Id: tel-03190867

<https://hal.science/tel-03190867v2>

Submitted on 23 Nov 2021

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

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

Mise au point de matériaux alimentaires imprimables en 3D permettant la création de recettes innovantes

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°581 : agriculture, alimentation, biologie, environnement et
santé (ABIES)

Spécialité de doctorat : Génie des Aliments

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood,
91300, Massy, France.

Référent : AgroParisTech

Thèse présentée et soutenue à Paris Saclay, le 04/02/21 par

Laurena MASBERNAT

Composition du Jury

Raphaël HAUMONT

Professeur, Université Paris-Saclay

Président

Bernard CUQ

Professeur, Institut Agro (Montpellier SupAgro)

Rapporteur

Catherine RENARD

Directrice de recherche, INRAE (Centre Val de Loire)

Rapporteur & Examinatrice

Matthieu REGNIER

Ingénieur, Dagoma

Examineur

Camille MICHON

Professeur, INRAE (Centre Ile-de-France-Versailles-Grignon)

Directrice de thèse

Giana ALMEIDA

Maître de Conférences, AgroParisTech (UMR SayFood)

Co-encadrante & Examinatrice

Sophie BERLAND

Ingénieur d'études, AgroParisTech (UMR SayFood)

Co-Encadrante & Invitée

*À ma chère famille,
avec une douce pensée pour toi, Papi Maurice*

Remerciements

Ce travail de thèse est le fruit d'un investissement personnel mais aussi d'un travail collectif et d'échanges avec quantité de personnes au cours de ces 3 années. Je souhaite donc profiter de cet avant-propos pour adresser mes remerciements sincères aux personnes qui ont œuvré de près ou de loin à la réussite de ce projet.

Pour commencer, je souhaite remercier chaleureusement mes encadrantes de thèse ; Camille Michon, Sophie Berland et Giana Perré ; qui m'ont accordé leur confiance pour la réalisation de ce projet et m'ont accompagnée, chacune différemment, au cours de ces années. Sophie, merci de m'avoir fait découvrir le domaine des produits céréaliers en me mettant les mains dans la pâte, d'avoir partagé ton expérience d'enseignante pour l'encadrement des étudiants et d'avoir été toujours honnête dans nos échanges. Giana, ta bienveillance, ton optimisme et tes conseils avisés ont été d'une grande aide au quotidien. Merci d'avoir toujours pris du temps pour discuter et réfléchir ensemble à des solutions lorsque des obstacles se dressaient sur le parcours. Camille, un grand merci pour m'avoir aidée à maintenir le cap pour atteindre les objectifs du projet, pour m'avoir poussée à me dépasser et à développer mes compétences de chercheuse. Merci encore à toutes les trois pour votre écoute, votre soutien, votre disponibilité et votre confiance. Je vous suis reconnaissante pour tout ce que vous m'avez transmis, professionnellement et humainement parlant. Je ne manquerai pas d'adresser une pensée à Richard Rocca, également membre de mon encadrement, tristement décédé en juin 2018, avec qui j'ai fait mes premiers pas dans le monde de l'impression 3D.

Le projet multipartenaires dans lequel s'inscrit cette thèse a été le lieu de belles rencontres et je souhaite remercier l'ensemble des partenaires du projet pour leur intérêt et leur collaboration à ces travaux de recherche. Un grand merci à Matthieu Regnier qui a su dynamiser ce projet et qui s'est rendu disponible pour nous aider à prendre en main les imprimantes. Merci également à Hubert Drieu La Rochelle qui nous a permis d'élaborer et d'enrichir un projet étudiant sur le transfert d'échelle de production. Merci à Romain Briandet pour avoir contribué à ce même projet, pour sa bienveillance et son écoute attentive.

Je remercie les membres de mon jury de thèse pour l'enthousiasme avec lequel ils ont accueilli ce sujet original, pour leurs retours et la richesse de nos échanges lors de la soutenance. Merci à Catherine Renard et Bernard Cuq d'avoir rapporté ce travail et merci à Raphaël Haumont et Matthieu Regnier de l'avoir examiné.

Je remercie également les membres de mon comité de thèse qui ont suivi ce projet jusqu'à son aboutissement : Christophe Lanos, Denis Flick, Lazhar Benyahia. Merci pour vos conseils avisés et votre investissement.

J'adresse mes remerciements à la direction de l'école doctorale ABIÉS pour l'accompagnement dont j'ai pu profiter au cours de ces 3 années et notamment lors de la préparation de la soutenance en ces temps perturbés par l'épidémie de COVID 19.

Je voudrais ensuite remercier les personnes qui ont rejoint notre équipe de recherche en cours de route. Merci à Cassandre Leverrier pour sa contribution à la rédaction d'articles, pour le partage de ses connaissances en matière de purée de fruits, pour son écoute et sa gentillesse. Un grand merci à Joel Casalinho ; son investissement, son expertise scientifique et technique ainsi que sa bonne humeur nous ont beaucoup aidés dans le développement de l'imprimante. Un grand merci également à

Gabrielle Moulin, qui m'a initiée à la beauté des images de microscopie confocale et qui a égayé ces journées de son rire inimitable. Je remercie David Blumenthal pour son aide précieuse dans l'élaboration et l'analyse du plan d'expérience. Je remercie chaleureusement Valérie Guénard Lampron, post-doctorante sur ce projet d'impression alimentaire, avec qui j'ai pu travailler en étroite collaboration, et Marine Moussier dont les bonnes idées m'ont bien aidée pour la préparation de la soutenance. Quelle chance de vous avoir rencontrées ! J'ai apprécié toutes nos discussions au labo et en dehors. Merci Valérie d'avoir apportée toute cette vitalité à mon quotidien lorsque nous étions toutes deux doctorantes et au projet lorsque tu nous as rejoint. Merci Marine pour ta disponibilité et ton incroyable capacité d'écoute. Je tiens encore à remercier tous les étudiantes qui ont contribué à ce projet et m'ont épaulée au cours de la phase expérimentale : Elisabeth Mathey, Romane Beauté, Sixtine de Belenet, Andrea Ochoa Grimaldo et Laura Chhour. Un gros merci à vous toutes, votre investissement et vos travaux ont grandement enrichi mon expérience de thèse. Je vous souhaite plein de réussite pour vos futurs projets.

Cette expérience professionnelle a été également l'occasion de rencontrer tout un tas de personnes sympathiques et curieuses des différentes équipes de l'UMR Sayfood : Kevin Lachin, Brigitte Deau, Véronique Bosc, Pablo Granda, Gérard Cuvelier, Paul Menut, Delphine Huc-Mathis, Artemio Plana-Fattori, Catherine Bonazzi, Denis Flick, Christiane Lajeune, Christelle Turchiuli, Marine Masson, Jacqueline Nunes, Marco Ramaioli, Stéphanie Roux, Jean-Marie Thomas. Je vous remercie pour nos échanges, pour m'avoir partagé un peu de votre expertise scientifique et pour votre bienveillance. Pablo, merci pour ton énergie, ton humour et tes conseils pertinents. Brigitte, merci pour ta générosité, ton aide pour mettre en place des expériences et pour le réconfort que tu nous offres à travers ta capacité d'écoute, un café chaud ou ton fabuleux pain d'épices (le meilleur sans aucun doute!). Kevin, merci pour toutes ces discussions passionnantes, les livres échangés et les (quelques) séances de courses. Véronique, Paul, merci d'avoir participé à ma bonne intégration dans l'équipe et de m'avoir donnée l'opportunité d'y discuter de mes travaux. Merci Artemio pour ta solidarité et ton aide. Merci Marco pour nos échanges sur l'impression 3D et pour ta curiosité pour mon projet. Je garderai en souvenir l'ambiance toute particulière de l'équipe « SP2 », des débats échauffés de 8h30 autour d'un café, en passant par nos réunions d'équipe, jusqu'à notre joyeux repas de Noël.

Je remercie également tous les doctorants, post-doctorants, et autres « non-permanents » de l'unité avec qui j'ai réalisé ma thèse et qui m'ont apporté une oreille attentive ou un mot d'encouragement : Anne-Flore Monnet, Marine Moussier, Charlotte Floret, Yurixy Bugarin-Castillo, Solomon Melides, Pietro Rando, Francesca Gallotti, Alban Lacroix, Véronique Masselot, Arnesh Palanisamy, Jeehyun Lee, Anaïs Lavoisier, Hajar Faraj, Thibaut Vine, Svenja Krause, Keivan Nemati-Armikolaii, Gabriela Zanghelini, Aurélia Pernin, Eugénie Lejan, Maëlle Gouton, Hakyoung Song, Julie Palczak, Carole Liechti, Benjamin Le Delliou. Anne-Flore, merci pour toutes ces discussions plus ou moins sérieuses mais toujours intenses et passionnantes. Charlotte, je n'oublierai pas ta pétillante personnalité et ta détermination à toute épreuve. Alban, merci pour les encouragements échangés au café et bon courage pour la suite du doctorat. Jeehyun, merci pour ta confiance (j'ai tout appris de toi chère présidente), pour tes blagues et tes coups de gueules. Julie, merci de m'avoir fait découvrir concrètement l'analyse sensorielle et la diversité des desserts lactés bicouches au chocolat. Eugénie, merci pour ton humour corrosif ! Hajar et Benjamin, merci pour votre aide dans Asthère. Arnesh, Yurixy, Anaïs, Solomon, Pietro, Francesca, vous avez tant apporté à notre équipe ! Merci pour la chaleur que vous avez amené à notre groupe, pour tous ces moments partagés et ceux à venir. Francesca, merci pour ces moments de détente à Paris. Arnesh, merci pour tous nos échanges et pour ta gentillesse. Solomon et Pietro, votre duo de choc a ensoleillé les journées les plus moroses. Yurixy et Anaïs, j'ai eu la chance de vous rencontrer avant un confinement qui marquait le début de ma période de rédaction. J'espère avoir d'autres occasions d'échanger avec vous à l'avenir.

Je veux maintenant remercier avec une attention toute particulière mes colocataires de bureau avec qui j'ai débuté ma thèse, Valérie, Benoit et Mathieu. On a risqué quelques claquages de langue tant on a discuté (de science bien entendu, Pablo vous le confirmera) les quelques fois où nous étions réunis au grand complet. Valérie, je te remercie ici pour tous les moments de grande complicité. Benoit, merci pour ton écoute infatigable et attentive. Mathieu, merci pour ta sérénité contagieuse. Nous avons formé une belle équipe, en sachant nous encourager, nous écouter et nous faire rire. Merci pour votre soutien infaillible.

J'ai également pu compter sur la présence de mes amis de plus longue date pour garder les pieds sur terre et le moral en toutes circonstances. Merci à vous Laurène, Mehdi, Florence pour m'avoir fait prendre l'air de temps en temps. J'en profite pour saluer ici les copains de l'ENSAIA, les anciens colloco (Mimile, Guigui, Mane, Dame Rachel, Banana, Lulu) et les « filles de Formu » (Emilie et Dudu, les autres se reconnaîtront) avec qui j'ai fait mes premières expérimentations culinaires et théâtrales.

Je souhaite aussi exprimer toute ma gratitude à ma merveilleuse famille de cuisiniers amateurs pour leur soutien et leurs encouragements. Votre amour pour la cuisine d'ici et d'ailleurs n'a pas pu être étranger à mon intérêt pour la science des aliments. On ne pourra malheureusement citer ici qu'un échantillon de toutes les recettes qui font votre renommée comme l'axoa de Steph, la bouillade de Lucien, la tourte de Lulu, la flognarde de Yette, les mille-feuilles d'Olivier ou le curry de lotte de Martine et j'en passe... Tous ces moments de partage en cuisine et à table m'ont convaincu du rôle essentiel des aliments dans nos vies et ont titillé mon envie d'en apprendre plus sur ce qu'il se passait dans nos assiettes. La relève se prépare, une tendre pensée à tous mes cousins et cousines. J'adresse un énorme merci à mes parents et mon frère qui me regardent cheminer dans la vie en me témoignant leur confiance et leur soutien. Merci d'être à mes côtés.

Enfin, Hadrien, ton sourire enchanteur et ta voix grave rassurante m'ont accompagnée dans tous les hauts et les bas de ces 3 dernières années. Je te remercie du fond du cœur d'avoir su prendre soin de moi, de m'avoir toujours écoutée et soutenue même lorsque tu traversais des moments difficiles. Merci pour ta patience, ta douceur, tes encouragements et ton rire. Merci pour ces beaux moments que nous allons vivre ensemble.

| | |
|---|-----------|
| ABREVIATIONS ET APPELLATIONS | 10 |
| LISTE DES FIGURES | 11 |
| LISTE DES TABLEAUX | 19 |
| INTRODUCTION..... | 21 |
| I ÉTAT DE L'ART..... | 26 |
| CHAPITRE 1. IMPRESSION 3D : DU THERMOPLASTIQUE VERS L'ALIMENT..... | 27 |
| 1.1 IMPRESSION FUSED DEPOSITION MODELING (FDM) NON ALIMENTAIRE..... | 27 |
| 1.2 IMPRESSION DU SUCRE ET DU CHOCOLAT PAR TECHNOLOGIE FDM | 31 |
| 1.3 ADAPTATION DE L'IMPRESSION FDM AUX MATERIAUX ALIMENTAIRES DE COMPOSITION VARIEE | 33 |
| 1.4 MODIFICATION DE LA TEXTURE DES OBJETS IMPRIMES EN 3D..... | 37 |
| 1.5 POTENTIEL DES INGREDIENTS CEREAALIERS COMME MATERIAUX ALIMENTAIRES..... | 41 |
| CHAPITRE 2. FORMULATION D'UN MATERIAU CEREAALIER : STRUCTURATION DES PATES DE BLE PAR TRAITEMENT MECANIQUE, THERMIQUE ET THERMOMECHANIQUE..... | 44 |
| 2.1 COMPOSITION D'UNE PATE DE FARINE DE BLE | 44 |
| 2.1.1 <i>Le granule d'amidon.....</i> | 44 |
| 2.1.2 <i>Les protéines de la farine</i> | 46 |
| 2.1.3 <i>Autres composants de la farine.....</i> | 47 |
| 2.2 STRUCTURATION DES PATES CEREAALIERES..... | 48 |
| 2.2.1 <i>Transition d'état de l'amidon et des protéines au sein du diagramme température-eau</i> | 48 |
| 2.2.2 <i>Structuration des pâtes céréalières par procédé mécanique</i> | 49 |
| 2.3 STRUCTURATION D'UNE PATE DE FARINE DE BLE PAR TRAITEMENT THERMIQUE..... | 56 |
| 2.3.1 <i>Transition d'état des polymères et réactions physicochimiques au cours du traitement thermique</i> | 56 |
| 2.3.2 <i>Résumé des mécanismes à l'origine de la structuration thermique d'une pâte de blé humide</i> | 62 |
| 2.4 EVOLUTION DE LA STRUCTURATION DES PATES LORS D'UN TRAITEMENT THERMOMECHANIQUE | 65 |
| CHAPITRE 3. ÉTUDE DE SYSTEMES PARTICULAIRES..... | 67 |
| 3.1 GENERALITES SUR LA RHEOLOGIE DES SYSTEMES PARTICULAIRES | 67 |
| 3.2 PURÉES DE FRUITS ET LEGUMES | 70 |
| 3.3 LAIT ET YAOURT BRASSE | 70 |
| 3.4 QUELQUES CARACTERISTIQUES DES CELLULES VEGETALES, MICELLES DE CASEINES ET MICROGELS LAITIERS ET INTERACTIONS AVEC LES COMPOSES DE LA FARINE | 71 |
| 3.4.1 <i>Taille et forme des objets solides dans le lait écrémé, les purées de fruits/légumes et les micro-gels</i> | 73 |
| 3.4.2 <i>Déformabilité</i> | 73 |
| 3.4.3 <i>Interactions amidon-et objets solides des purées, du lait et des yaourts brassés.....</i> | 73 |
| 3.4.4 <i>Interaction entre les protéines de la farine et les objets solides des purées, du lait et des yaourts brassés.....</i> | 75 |
| II OBJECTIFS ET STRATEGIE..... | 77 |
| III MATERIELS ET METHODES | 81 |
| CHAPITRE 1. CARACTERISATIONS DES INGREDIENTS INCORPORES DANS LES FORMULATIONS DES MATERIAUX ALIMENTAIRES | 82 |
| 1.1 CARACTERISATIONS DE LA FARINE..... | 83 |
| 1.1.1 <i>Composition chimique.....</i> | 83 |
| 1.1.2 <i>Observations microscopiques.....</i> | 83 |
| 1.2 CARACTERISATIONS ET PROTOCOLES DE PREPARATION DES PURÉES ET YAOURTS..... | 84 |
| 1.2.1 <i>Teneur en eau.....</i> | 84 |

| | | |
|---|--|-----|
| 1.2.2 | Broyage des purées | 84 |
| 1.2.3 | Granulométrie | 85 |
| 1.2.4 | Teneurs en pulpe et insolubles secs..... | 85 |
| 1.2.5 | Mesures réalisées sur le sérum..... | 86 |
| CHAPITRE 2. FABRICATION DES PATES DE BLE ET ANALYSES DES PATES DE BLE ET DES MATERIAUX CEREALIERS.....86 | | |
| 2.1 | CALCUL DE LA TENEUR EN EAU DES PATES | 86 |
| 2.2 | PATES FORMEES PAR PROCEDE MECANIQUE | 87 |
| 2.3 | PATES FORMEES PAR PROCEDE THERMOMECHANIQUE..... | 88 |
| 2.4 | METHODES D'ANALYSE DES PATES ET DES MATERIAUX ALIMENTAIRES..... | 89 |
| 2.5 | DETERMINATION DE PARAMETRES SPECIFIQUES | 91 |
| 2.5.1 | Température de début de gélatinisation, viscosité à 30°C et viscosité maximale | 91 |
| 2.5.2 | Force de résistance à l'écoulement mesurée par le test de rétro-extrusion..... | 92 |
| 2.6 | ANALYSE STATISTIQUE | 93 |
| CHAPITRE 3. IMPRESSION 3D DES PATES ET MATERIAUX ET DISPOSITIFS THERMIQUES..... 94 | | |
| 3.1 | IMPRESSION A TEMPERATURE AMBIANTE | 94 |
| 3.2 | FABRICATION D'UNE BUSE CHAUFFANTE INSTRUMENTEE..... | 96 |
| 3.3 | PROTOCOLE EXPERIMENTAL D'IMPRESSION COUPLE A UN TRAITEMENT THERMIQUE | 98 |
| 3.4 | SECHAGE DU MATERIAU POST-IMPRESSION | 100 |
| 3.4.1 | Dispositifs expérimentaux pour le séchage localisé | 100 |
| 3.4.2 | Protocole expérimental et caractérisation des matériaux séchés..... | 101 |
| 3.4.3 | Optimisation de l'efficacité du séchage localisé par la méthode des plans d'expériences pour surface de réponse | 102 |
| IV RESULTATS..... 106 | | |
| CHAPITRE 1. STRUCTURATION D'UNE PATE DE FARINE DE BLE FORTEMENT HYDRATEE PAR UN TRAITEMENT MECANIQUE POUR LA PRODUCTION D'UN MATERIAU CEREALIER 107 | | |
| 1.1 | STABILISATION DE PATES DE FARINE DE BLE FORTEMENT HYDRATEES PAR UN PROCEDE D'AJOUT D'EAU EN 2 ETAPES [ARTICLE 1]..... | 108 |
| 1.2 | IMPRESSION DE LA PATE FORMEE PAR DEUX ETAPES D'AJOUT D'EAU..... | 120 |
| CHAPITRE 2. STRUCTURATION DE PATES DE BLE FORTEMENT HYDRATEES PAR UN TRAITEMENT THERMOMECHANIQUE POUR LA PRODUCTION D'UN MATERIAU CEREALIER [ARTICLE 2]..... 123 | | |
| CHAPITRE 3. DIVERSIFICATION DE LA COMPOSITION DU MATERIAU CEREALIER : INCORPORATION D'INGREDIENTS D'ORIGINE VEGETALE ET ANIMALE 140 | | |
| 3.1 | INCORPORATION DE PUREES DE FRUITS ET LEGUMES | 141 |
| 3.2 | INCORPORATION D'INGREDIENTS LAITIERS..... | 151 |
| 3.2.1 | Structuration d'une pâte à base de farine et de lait par traitement thermomécanique..... | 151 |
| 3.2.2 | Effet des protéines sériques sur la structuration d'une pâte à base de farine et de lait structurée par un traitement thermomécanique..... | 153 |
| 3.2.3 | Structuration d'une pâte à base de farine et de yaourt brassé par un traitement thermomécanique | 157 |
| CHAPITRE 4. PROCEDES D'IMPRESSION 3D DE PATE ET MATERIAU CEREALIER ET SECHAGE DES MATERIAUX POST-IMPRESSION 163 | | |
| 4.1 | IMPRESSION A CHAUD DES PATES ET MATERIAUX A BASE DE FARINE DE BLE | 165 |
| 4.1.1 | Impression à chaud de la pâte de farine de blé obtenue par traitement mécanique..... | 165 |
| 4.1.2 | Impression à chaud du matériau céréaliier | 175 |
| 4.1.3 | Discussion sur l'utilisation d'un procédé d'impression couplé à un traitement thermique | 176 |
| 4.2 | SECHAGE LOCALISE POST-IMPRESSION..... | 177 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.2.1 | <i>Séchage par rayonnement infrarouge.....</i> | 177 |
| 4.2.2 | <i>Séchage par air chaud soufflé</i> | 180 |
| 4.2.3 | <i>Détermination du barème de temps/température/distance optimum pour le séchage d'un cordon de pâte par la méthode des plans d'expériences pour surface de réponse.....</i> | 182 |
| V | DISCUSSION GENERALE..... | 193 |
| | BILAN DES ITINERAIRES TECHNOLOGIQUES PERMETTANT LA FORMATION DE MATERIAUX ALIMENTAIRES ET D'ALIMENTS IMPRIMES | 194 |
| | ROLE DE L'EAU SUR LA STRUCTURATION DES PATES | 197 |
| | ROLE DES OBJETS SOLIDES INCORPORES PAR L'AJOUT DE POUDRES LAITIERES, DE PUREES DE FRUITS ET LEGUMES ET DE YAOURT SUR LA STRUCTURATION ET L'IMPRIMABILITE DES MATERIAUX | 208 |
| | LES SYSTEMES PARTICULAIRES SONT-ILS PARTICULIEREMENT COMPATIBLES AVEC L'IMPRESSION 3D FDM ?..... | 211 |
| | VERS UN CAHIER DES CHARGES ET DES CONSEILS DE FORMULATION | 215 |
| | CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES | 218 |
| | REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 224 |
| | ANNEXES..... | 241 |
| | ANNEXE I : VALORISATION DES TRAVAUX DE THESE | 241 |
| | ANNEXE II: ARTICLE ACCEPTÉ. PROCEEDINGS OF THE 22ND INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM..... | 242 |
| | ADDITIVE MANUFACTURING OF FOOD PRODUCTS: STUDY OF THE HEAT TRANSFER INSIDE THE NOZZLE DURING EXTRUSION | 242 |

Abréviations et appellations

La liste suivante présente la signification des abréviations les plus couramment utilisées et la définition de quelques termes clés. Les abréviations et termes spécifiques sont détaillés tout au long du manuscrit (dans la partie III. Matériel et Méthodes et dans les parties rédigées sous format article).

ACP (PCA) : Analyse en Composantes principales

ANOVA : Analyse de la Variance

b.h et wb : pourcentage de matière humide (*wet basis*)

CAO : Construction assistée par ordinateur

CLSM : Microscopie confocale à balayage laser

DIS : Teneur en insolubles secs (dry insoluble solids content)

FDM : Fused Deposition Modeling

G : degré de gélatinisation (J/g d'amidons)

IPS : Isolats de protéines sériques

IR : Infrarouges

(% ms) : pourcentage de matière sèche (*dry basis*)

MEBE : Microscope électronique à balayage environnemental

n.PDL : non polarized light

PL : Polarized light

PLA : acide polylactique

p/p (w/w) : poids par poids

PTFE : polytétrafluoroéthylène

%Pulp : Teneur en pulpe pour 100g de purée

p-value : Significativité statistique d'un résultat, pour une hypothèse nulle que l'on cherche à réfuter

T_{Air} : Température moyenne de l'air sous la zone de chauffe

T_{cordon} : Température mesurée à cœur du cordon de pâte

T_d : Température de dénaturation (°C)

T.E : teneur en eau

T_g : Température de transition vitreuse (°C)

T_{in} : Température à l'entrée de la zone de chauffe dans la buse chauffante

T_m : Température de gélatinisation (°C)

T_{Max} : Température maximale mesurée dans la pâte

T_{onset} : Température de début de la gélatinisation

T_{out} : Température en sortie de la zone de chauffe dans la buse chauffante

T_{Support} : Température mesurée sur le support

T_{v,i} : Température de prise en viscosité sous une rampe de température et cisaillement (Temperature of viscosity increase)

wt% : pourcentage massique

Y, Y+ : Yaourt brassé du commerce, 0% de matière grasse

η_{Max} : Viscosité maximale de la pâte atteinte pendant le traitement thermomécanique

η₃₀ : Viscosité de la pâte à 30°C pendant le traitement thermomécanique

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Schéma de principe de fonctionnement d'une imprimante FDM (Chaunier et al., 2018) (A), impression d'une pièce sur l'imprimante DiscoEasy (Dagoma) (B), exemple d'objet 3D imprimé (Makerboat)(C)..... | 28 |
| Figure 2 : Evolution du module conservatif et de la viscosité complexe d'un PLA de structure semi-cristalline en fonction de la température (à partir des données de Hassan et al., 2013 et Bakrani-Balani et al.,2019). | 30 |
| Figure 3 : Photographies d'objets imprimés en 3D avec un mélange de saccharose et de sirop de maïs (Leung et al., 2017) (A) et avec du chocolat noir (Lanaro et al., 2017) (B)..... | 32 |
| Figure 4 : Mécanismes d'impression par extrusion des matériaux alimentaires (Sun et al., 2018) | 33 |
| Figure 5: Représentation schématique des scénarios obtenus pendant l'impression pour différentes hauteurs ; Cas A (hauteur=0.4mm), Cas B (hauteur=0.5mm) et Cas C (hauteur=0.6mm), (Severini et al., 2016)..... | 36 |
| Figure 6 : Les différents types de transferts de chaleur lors de la cuisson au four..... | 37 |
| Figure 7 : Perte de masse (%) de pâtes céréaliers en fonction du temps d'exposition pour différentes techniques de chauffe. D'après les données de [1] : Ozge-Keskin et al., 2004; [2] : Blutinger et al., 2019 ; et [3] : Sumnu et al., 1999, [4] : Baik et Marcotte, 2002 ; [5] : Sakin et al., 2007. | 38 |
| Figure 8: Représentation schématique des grandes classes de produits céréaliers en fonction de leurs proportions respectives en farine, matières grasses et sucres (Dewaest, 2016). | 43 |
| Figure 9 : Granules d'amidon de blé en microscopie à balayage laser X 1000) (Wei et al., 2010). Identification des granules de type A et B. | 44 |
| Figure 10 : Structure supramoléculaire du granule d'amidon en alternance de zones cristalline et semi-cristalline (A). Organisation des zones cristallines et semi-cristallines en blockets (B). Représentation des lamelles cristallines et amorphes des blockets. (C) La lamelle cristalline est formée par les doubles hélices des chaînes A de l'amylopectine, organisées en clusters stabilisés par les chaînes B de l'amylopectine (D). Les points de branchements des chaînes A et B constituent la lamelle amorphe (Gallant et al., 1997)..... | 45 |
| Figure 11 : Représentation schématique du diagramme température-teneur en eau pour l'amidon et les protéines de la farine de blé. La croix noire présente l'état des polymères dans la farine. T_g : température de transition vitreuse ; T_{m1} & T_{m2} : température de fusion de l'amidon T_d : température de dénaturation thermique des protéines. (D'après Monnet et al., 2019a). | 48 |
| Figure 12 : Positionnement de la gamme de teneur en eau explorée par les auteurs pour la production de matériau céréalier (flèche bleu). ① : état solide vitreux, ② : état solide caoutchoutique③ : état liquide (visqueux), ④ : état fondu (très visqueux)..... | 50 |
| Figure 13 : Développement du gluten au niveau moléculaire. Début du mélange (a), temps optimal du développement (b) et sur-pétrissage de la pâte (c) (Létang et al., 1999)..... | 51 |
| Figure 14 : Images d'une pâte type pâte à pain (51g d'eau/100 g de pâte) à différents temps du mélange. Les protéines sont représentées en noir. 50 min est le temps nécessaire pour le développement idéal de la pâte (Images de Van der Mijnsbrugge et al., 2016). | 52 |

| | |
|---|----|
| Figure 15 : Itinéraire thermique d'une pâte à 43g d'eau(pour 100g de pâte) utilisée comme matériau alimentaire selon un procédé diminuant la teneur en eau dans la pâte (A) et un procédé maintenant la teneur en eau constante (B). ① : état solide vitreux, ② : état solide caoutchoutique③ : état liquide (visqueux), ④ : état fondu (très visqueux) (Inspiré de Monnet et al., 2019a). | 57 |
| Figure 16 : Détermination des températures de début (T_{onset}), maximale (T_{peak}) et de fin (T_{end}) de gélatinisation et de l'enthalpie de la transformation (ΔH) dans une suspension d'amidon 10%(p/p) (rampe de température : 10°C/min), (données de Kohyama et al., 2004) (A). Effet de la teneur en eau sur la température T_{onset} de mélange eau-amidon (d'après Beleia et al., 1996) (B) | 58 |
| Figure 17 : Évolution de G^* pour une pâte non développée (sans réseau de gluten) et une pâte de blé structurée par un réseau de gluten sous un traitement thermique (1Hz, 1°C/min, 0,2% de déformation). La flèche noire indique le décalage de la température de prise en viscosité. T_d : température de dénaturation des protéines, T_{m1} : température de début de gélatinisation (Inspiré de Campos et al., 1997)..... | 59 |
| Figure 18 : Variations des températures pendant la cuisson de pain: température du four (■), température surface pâte à pain (+), température de la surface au contact du support(*), à 1 cm sous la surface haute (□) et dans la mie (×) (Zanoni et al, 1993). | 61 |
| Figure 19 : Schéma récapitulatif des mécanismes en jeu lors de la première phase de cuisson et du lien entre les variables physico-chimiques déterminantes en entrée (variables pâte) et lors de la cuisson (Monnet, 2018). | 63 |
| Figure 20 : Structure d'une pâte hydratée (60g d'eau/ 100g de pâte) soumise à un traitement thermomécanique. Inspiré de Champenois et al., 1998. | 65 |
| Figure 21: Potentiel technologique de la pâte à base de farine de blé pour la production de matériau alimentaire | 66 |
| Figure 22 : Schéma du comportement rhéologique des suspensions de micro-gels en fonction de la fraction volumique (Φ) et de leur microstructure sous la forme d'un gel. Les micro-gels ont un comportement visqueux jusqu'à la fraction volumique maximale (Φ_m) au-dessus de laquelle ils présentent un comportement élastique. Shewan et Stokes, 2013 | 67 |
| Figure 23 : Domaines de concentration de suspensions de particules molles (amidons gélatinisés), d'après Steeneken (1989) : de gauche à droite : dilué, intermédiaire et concentré. Φ est la fraction volumique des particules et V_{eq} est le volume à l'équilibre occupé par une particule. | 68 |
| Figure 24 : Micro-gel gonflé : 1- couronne (cheveux de polymères), 2-cœur (réseau de polymères) (a). Association des micro-gels en régime concentré (b). (Fridikh et al., 1996). | 69 |
| Figure 25: Structuration du yaourt brassé au cours de son procédé de fabrication (Moussier 2019). 71 | |
| Figure 26 : Profil de viscosité du mélange amidon de riz cireux- lait écrémé (PLE) composé de 10 wt% d'amidon et 10 wt% de poudre de lait écrémé. Des représentations schématiques de l'état de l'amidon et des protéines de lait dans la suspension sont présentées au-dessus du graphe au cours du procédé thermomécanique. Considine et al, 2011. | 74 |
| Figure 27 : Images de microscopie électronique à balayage de lait fermenté à 40 °C avec (a) 0%, (b) 2.5% d'amidon de maïs modifié. Barre d'échelle 38 μ m. Les amidons ont été retirés simplement lors du lavage de l'échantillon (Azim et al., 2010) | 75 |

| | |
|---|-----|
| Figure 28 : Schématisation de la démarche de recherche suivie dans ce travail. Les doubles flèches bleues mettent en évidence les interactions multi-échelles entre la structure de la pâte, sa rhéologie, son imprimabilité et les propriétés mécaniques de l'aliment imprimé. Le déroulement de la démarche au plan expérimental est traduit par les lettres capitales et flèches noires. | 79 |
| Figure 29 : Observations au MEBE de la farine T55. Grossissement de X500, X1000 et X2000, respectivement de gauche à droite. | 84 |
| Figure 30 : Schéma du protocole de fabrication des pâtes formées par 2 ajouts d'eau | 88 |
| Figure 31 : Représentation schématique du protocole de fabrication des pâtes transformées par traitement thermomécanique. Les encarts en orange, bleu, rose et gris signalent le début du procédé de transformation respectivement dans les pâtes incorporant des purées/des ingrédients laitiers/ du sucre et /ou de l'huile ou uniquement de la farine et de l'eau. Ce procédé est découpé en 3 étapes : la formation de la pâte (1), le traitement thermomécanique (2) et le refroidissement lent du produit (3). | 89 |
| Figure 32 : Viscosité apparente d'une pâte à base de farine de blé et 65% (p/p) d'eau en fonction de la température. Rampe de température : 4°C/min ; vitesse de cisaillement : 8s ⁻¹ . La viscosité à 30°C ($\eta_{30^\circ\text{C}}$), la viscosité réelle maximale (η_{max}) et la température marquant l'augmentation rapide de viscosité ($T_{v,i}$, °C) sont indiquées sur le graphique. La viscosité mesurée lors du refroidissement (de 90 à 25°C) est présentée pour un essai en pointillé..... | 91 |
| Figure 33: Courbe classique de rétro-extrusion et schéma de la pénétration de la sonde dans le tube. La courbe se compose d'une phase de compression (C_p), dans laquelle la pente S est mesurée, et d'une phase d'extrusion (E_p) dans laquelle la tangente à la courbe est déterminée. | 93 |
| Figure 34 : Photos de l'imprimante 3D alimentaire et de ses composants | 95 |
| Figure 35 : Exemples de modèles imprimés dans le cadre du projet. Représentations obtenues par le logiciel Cura. | 96 |
| Figure 36 : Couplage de l'impression et de la chauffe (chauffage intra-buse couplé à l'impression (a), à gauche, Construction Assistée par Ordinateur (CAO, *) à échelle, du porte-seringue aimanté (A.), du bloc de jonction (B.) et du bloc de chauffe(C.). À droite, photographie du prototype installé sur l'imprimante 3D (Conception par Dagoma) et en cours d'utilisation. (b) Détails des composants et de l'instrumentation pour chaque partie du prototype (CAO,*) | 97 |
| Figure 37 : Représentation schématique du design expérimental des paramètres et caractérisations réalisées..... | 99 |
| Figure 38 : Photographies des dispositifs de chauffe localisée. (A) Montage avec décapeur thermique et support céramique, (B) Montage avec lampe IR et support PTFE, (C) Positionnement des thermocouples sous le montage avec décapeur, (D) positionnement thermocouples sous le montage avec lampe IR lors du séchage d'un objet imprimé en 3D | 101 |
| Figure 39 : Temps de stabilisation pour un barème de séchage par air chaud, puissance 3, distance 1 cm (A) et pour un barème de séchage par IR , distance 5 cm (B). | 102 |
| Figure 40 : Démarche employée pour étudier de la structuration des pâtes fortement hydratées par des traitements mécaniques et leur compatibilité à l'impression..... | 107 |
| Figure 41 : Photographies de l'impression de la pâte à 55% d'eau formée en 2 étapes d'ajouts d'eau à une vitesse d'impression de 2 mm/min et un diamètre de sortie de buse de 4 mm (A et B). Les flèches noires signalent les zones de déformation de la couche déposée. Photographies de l'objet imprimé à | |

| | |
|--|-----|
| une vitesse 5mm/s et un diamètre de sortie de buse de 2,3 mm de diamètre, lors du dépôt de la 1 ^{ère} couche (C) et de la 2 nd couche (D)..... | 121 |
| Figure 42 : Démarche de recherche pour la production d'un matériau céréalier composé de farine de blé et d'eau (avec et sans sucre et /ou huile) obtenu par le traitement thermomécanique d'une pâte de blé..... | 123 |
| Figure 43: Démarche de recherche pour la diversification de la composition du matériau céréalier obtenu par traitement thermomécanique d'une pâte de blé | 140 |
| Figure 44: Viscosité complexe (A) et $\tan \delta$ (B) des pâtes transformées par procédé thermomécanique à base de farine, avec et sans poudre de lait (PDL), à différentes teneurs en eau en fonction du ratio eau/farine (exprimé en p/p). Mesures à 1Hz (0,2% de déformation)..... | 151 |
| Figure 45: Viscosité complexe (A) et $\tan \delta$ (B) de pâtes transformées par procédé thermomécanique en fonction de la teneur en protéines sériques. Les photos des pâtes obtenues après le traitement thermomécanique sont positionnées sur le graphe (A). Observations en microscopie sous lumière polarisée des pâtes contenant 1,6 à 4,8 % de protéines sériques (C). | 154 |
| Figure 46: F_M (○) et G' (en Pa, mesuré à 1Hz, à 0,2% de déformation), (□), mesurées dans les pâtes traitées en fonction de teneur en protéines sériques totale dans la formulation (A). Rapport $F_M/(G' \cdot 10^{-3})$, (Δ) en fonction de la teneur en protéines sériques totale dans la formulation (B). | 155 |
| Figure 47: Représentation schématique des particules formées par le procédé thermomécanique des pâtes traitées contenant de 0,5 à 4,8 % p/p de protéines sériques. Les caséines, sucres, solubles et éléments inférieurs au micron ne sont pas représentés..... | 156 |
| Figure 48: Distribution en volume des tailles des microgels des yaourts et tableau des caractéristiques des microgels (taille et composition) des yaourts Y et Y+..... | 158 |
| Figure 49: Température de début de prise en viscosité ($T_{v,i}$) en fonction de la teneur en sucre (g / 100 g de pâte) (A). Viscosité à 30°C pendant la rampe de température, η_{30} (B) et viscosité apparente maximale η_{max} en fonction du ratio eau/farine (C) pour des formulations contenant 20 à 72% de yaourt brassé Y ou Y+, et de teneur en eau de 65% (p/p). Le symbole (*) signifie que le remplissage de l'entrefer n'est pas constant pour l'un des essais..... | 159 |
| Figure 50: Viscosité complexe (A) et $\tan \delta$ (B) en fonction du ratio eau/farine des pâtes transformées par procédé thermomécanique contenant de 0 à 72% (p/p) de yaourt Y ou Y+ et de teneur en eau 65% (p/p)..Moyenne de mesures à 1Hz, pour 0,2% de déformation. | 160 |
| Figure 51: Représentation schématique de l'intérieur des particules de pâtes obtenu par le traitement thermomécanique de pâtes à 65% d'eau (p/p) et contenant de 20%(p/p) à 72% (p/p) de yaourt brassé à 0% de matière grasse. | 161 |
| Figure 52 : Représentation schématique de la démarche de recherche visant à varier les procédés d'impression et du séchage post-impression pour modifier les propriétés mécaniques du matériau céréalier..... | 163 |
| Figure 53: Schématisation du pour répondre aux objectifs du chapitre IV.4 | 164 |
| Figure 54 : Profils des températures du matériau alimentaire dans la zone de chauffe pour des vitesses d'extrusion de 2 à 8 mm/min (courbes moyennes de 2 essais) (A) et aspect du cordon chaud extrudé (B). T_{in} : Température du matériau alimentaire à l'entrée de la buse chauffante ; T_{out} : Température du matériau alimentaire à la sortie de la buse chauffante. | 175 |

| | |
|--|-----|
| Figure 55 : Profil de température du matériau céréalier pendant l'impression d'un objet. Température de consigne de 50°C (A)). Modèle à imprimer et photographie du résultat d'impression (B). | 176 |
| Figure 56 : Séchage de cordon (3,7 mm de diamètre) sur un support en PTFE par une lampe infrarouge positionnée à 2, 5 et 8 cm de la source de rayonnement. L'encadré noir souligne la différence de cinétiques selon la distance à la source pendant les premières minutes de séchage. | 178 |
| Figure 57 : Temps de stabilisation des températures de l'air (T_{air}) et du support ($T_{support}$) pour différents barèmes de chauffe distance (D) : puissance(P). L'essai D3*correspond à une distance de 3 cm au support en PTFE. Seul l'essai P3,D3 a été répété (8 essais). Les écart-types des autres essais indiquent la variation de la température autour de la valeur moyenne. | 180 |
| Figure 58 : Perte de masse (%) et température maximale mesurée dans le cordon (T_{Max} , (°C)) pour différents barèmes de séchage distance : puissance et un temps de traitement de 60s ($\pm 10s$). Seul les barèmes distance 3 : puissance 3 ont été répétés (6 répétitions). | 181 |
| Figure 59 : Évolution de la perte de masse en fonction de la puissance et de la distance (A), en fonction de la puissance et du temps (B) et profils d'interactions des facteurs (C). | 184 |
| Figure 60 : Évolution de la T_{Max} (°C) en fonction de la puissance et de la distance(A), en fonction de la puissance et du temps (B), et profils d'interactions des facteurs (C). | 185 |
| Figure 61 : Évolution de de la température de la céramique ($T_{support}$) en fonction de la distance et de la puissance (a) et profil d'interactions (b) pour tous les facteurs. | 186 |
| Figure 62 : Profils de la perte de masse (%), $T_{support}$ (°C) et T_{Max} (°C) en fonction de la puissance, de la distance et du temps et fonction de désirabilité pour une maximisation de la perte de masse, $T_{support}$ égale à 140°C, et T_{Max} égale à 98°C. Les lignes noires correspondent aux modèles et la zone grise correspond à l'intervalle de confiance. Le temps est maintenu à 1,5 min et les facteurs puissance et distance sont variés pour atteindre une valeur de la fonction de désirabilité globale proche de 1 .. | 188 |
| Figure 63 : Teneur en eau (en g d'eau/g de matière sèche) d'échantillons de pâte de 1 et 3 mm d'épaisseur avant et après séchage convectif dans un four (carrés et triangles, données empruntées à Baik et Marcotte, 2002 et Sakin et al., 2007, respectivement) ou par air chaud soufflé localement sur l'échantillon de 3,7 mm d'épaisseur (cercles, valeurs générées à partir des modèles), (A). Perte en eau des pâtes selon les barèmes de séchage (B). | 188 |
| Figure 64 : Perte de masse (%) de pâtes cérésières en fonction du temps d'exposition pour différentes techniques de chauffe. Les données expérimentales de la thèse sont obtenues sur la pâte transformée, contenant 1,86g d'eau/g matière sèche. L'ellipse bleue regroupe les données obtenues pour une température de support de 140°C, l'ellipse noire les données obtenues pour une température de support de 232°C, et l'ellipse orange, les données obtenues sous le séchage par IR d'après les modèles obtenus. D'après les données de [1] : Ozge-Keskin et al., 2004; [2] : Blutinger et al., 2019 ; et [3] : Sumnu et al., 1999, [4] : Baik et Marcotte 2002 et[5] : Sakin et al., 2007 | 190 |
| Figure 65 : Représentation schématique des itinéraires technologiques d'impression d'objet comestible à base de farine de blé identifiés dans ce travail. L'intensité de l'énergie mécanique, symbolisée par la lettre W et de l'énergie thermique, symbolisée par la lettre T sont indiqués par la taille de la police. La lettre T entre parenthèse signale que le traitement thermique est optionnel. Les flèches grises et rouges représentent respectivement l'apport d'énergie mécanique et thermique. IR : rayonnement infrarouges ; AC : Air chaud soufflé. | 195 |
| Figure 66 : Répartition de l'eau entre les composants de la farine dans la pâte et dans la pâte transformée pour la farine témoin à 11,3% de protéines (A) utilisée pour la fabrication des pâtes dans | |

ce travail, une farine à 10,6% de protéines (B) et une farine à 8,6% de protéine(C) utilisées ponctuellement pour tester la robustesse du procédé vis-à-vis de variations de la matière première. Pourcentage de protéines exprimé en base sèche : (b.s). Les surfaces représentées sont proportionnelles à la quantité d'eau théoriquement retenue par chaque composant. 198

Figure 67 : Viscosité complexe (A) et $\tan \delta$ (B) et observation en microscopie sous lumière polarisée (échelle 50 μm),(C) de pâtes transformées à base de farine contenant 10,6% et 8,6% de protéines. La viscosité et le $\tan \delta$ de la pâte transformée témoin (11,3% de protéines) sont indiqués sur les graphes a et b. Les rectangles gris indiquent la gamme de viscosité et de $\tan \delta$ de pâtes transformées imprimables formées à partir de la farine témoin. 200

Figure 68 : Avancement de la gélatinisation dans des pâtes transformées à partir d'observation en microscopie optique.PDL : poudre de lait ; IPS : Isolats de protéines sériques 201

Figure 69 : Répartition de l'eau dans la pâte et dans la pâte transformée dans la formulation de farine et lait (A), la formulation contenant 4,8% de protéines sériques (B), la formulation avec 20% de yaourt (C) et la formulation avec 20% de purée (D) 206

Figure 70 : Représentation schématique multi-échelle de la structure des particules des pâtes transformées par le traitement thermomécanique de pâtes à base de farine et d'ingrédients complémentaires..... 211

Figure 71 : Impression 3D de système particulaire concentré de particules molles. Les flèches noires représentent le glissement des particules les unes sur les autres et sur la paroi de la buse. 213

Figure 72 : Schéma de la chaîne de valeur créée par grâce au projet ID3AL. Les différents partenaires sont répartis dans les quatre lots structurant le projet. Les flèches symbolisent les interactions entre les lots..... 219

Fig. 1 : Changes in sediment height over time in dough with 70 wt% of water of total dough obtained using the 1S and 2S processes. The pictures of the dough in Turbiscan tubes were taken 15 min, 24 h and one week after production..... 112

Fig. 2 : Temporal changes in the height of sediment in refrigerated doughs containing 55 wt% (triangles), 60 wt% (squares), 65 wt% (diamonds), 70 wt% (empty circles and dotted line) and 80 wt% (black dots) water: (A) 1S process, (B) 2S process. 113

Fig. 3 : Dough microstructure observed by MEBE (1S dough with 55 wt% water) (A) and CLSM (50 wt% water, 3 min of mixing after the first addition of water during the 2S process)(B). Stained proteins are green in panel B..... 115

Fig. 4 : Observations of stained proteins (in green) using CSLM in doughs containing 55 wt%, 65 wt% and 70 wt% water obtained using 1S and 2S processes with different mixing times (the initial time, t_i , indicates the beginning of mixing). The images of doughs investigated in the stability study are framed in red. The scale bar is 200 μm 116

Fig. 5 : Effect of water content on the viscoelastic properties of doughs just after the end of mixing. Storage modulus (G') (A), $\tan \delta (=G''/G')$ (B). Empty symbols show the 1S process, Black symbols show the 2S process. 20°C, 1 Hz, 0.2% maximum strain amplitude..... 118

Fig. 6: Macroscopic and microscopic representation of dough structure immediately after production (t_0) and after 24 h for doughs containing 55, 65 and 70 wt% of water and produced using two different water incorporation processes: one step (1S) and two steps (2S)..... 119

| | |
|---|-----|
| Fig. 7 : Experimental design set up to produce wheat flour-based printable material and characterization methods | 127 |
| Fig. 8 : Increase of complex viscosity and normal resistance force (F_M) of dough at 65 wt% of water upon heating. (A) Complex viscosity at 1Hz (heating rate: 5°C/min; 0.2% strain); (B) F_M (after cooling) and temperature levels at different mixing times. | 131 |
| Fig. 9 : Observations of the dough with 65% of water after mixing at room temperature (Step 1) and after thermomechanical process and cooling (Step 3) by CLSM (magnification X10; proteins are stained in green) and under polarized light (P.L) and non-polarized light (n.P.L) (magnification X50). All scale bar are 50 μ m. | 132 |
| Fig. 10 : Pictures of 3D printed objects with processed dough containing 65 wt% of water after thermomechanical process and cooling. (A) 3D printer; (B) printing process; (C) Examples of printed objects. The height (H), length (L), width (W) and infill percentage of the models are reported in mm and % above the pictures. Measured dimensions (mm) after printing are reported under the pictures. | 133 |
| Fig. 11 : Degree of starch gelatinization in processed doughs with various content in sugar (from 0 to 18 wt%), oil (0 or 7.5 wt%) and water (from 55 to 70 wt%). Filled symbol, $G \geq 95\%$; empty symbols $G < 95\%$. The dotted line is an estimated frontier of water/flour ratio above which starch gelatinization is total in the processed dough..... | 134 |
| Fig. 12 : Storage modulus (A) and $\tan \delta$ (B) versus water/flour ratio measured of processed doughs and pictures of printed objects presenting different proportions of flour/water, sucrose and/or oil (C). The picture framed with black dashed line was an example of unsatisfying printing result..... | 136 |
| Fig. 13: Size distribution of the ground celery puree (blue line), broccoli puree (green line), carrot puree (orange line), apple puree (yellow line) and native mango puree (pink line). Observations under microscope of the used purees are overlapped on the size distribution profiles (scale bar is 100 μ m long)..... | 142 |
| Fig. 14: Apparent viscosity values extracted from the viscosity temperature curves measured at 8 s ⁻¹ , using the starch cell fitted on the MCR301 rheometer. Diamonds : viscosity measured at 30 °C. Circles : peak viscosity. | 144 |
| Fig. 15: Temperature from which the viscosity increased, $T_{v,i}$, and maximal viscosity during the temperature ramp, η_{MAX} as function of sugar content for mixtures with 20 wt% of puree or serum and the corresponding wheat flour + water + sucrose mixtures. (*)Data were produced in triplicate except for the experiment with celery serum (one trial). | 145 |
| Fig. 16: Maximum viscosity versus the pH of the puree serum or added water. | 146 |
| Fig. 17: Correlation of chemical, physico-chemical and microstructure properties of purees with the viscosity of the mixtures containing 20 wt% of puree (A) and corresponding score plot of the samples (B). M, A, B, Ca and Ce stand for Mango, Apple, Broccoli, Carrot and Celery mixtures containing 20 wt% of puree. | 147 |
| Fig. 18: F_M (N) (A) and S (N/mm) (B) of the doughs after thermomechanical process and cooling. Examples of printed object (diameter of 30 mm X height of 30 mm) with processed dough Ref-1 (right) and with processed dough with 20% of carrot puree (C).*: reprint with kind permission of (Guénard-Lampron et al., 2019). The height of the layer is 3.7 mm on the left picture and 3.4 mm on the right picture. Filing and walls printing speed of 5 mm/s. | 148 |

| | |
|--|-----|
| Fig. 19: Schematic representation of the dough particle unit of the closed-pack particle system obtained by the thermomechanical processing of the mixture with 20 wt% of puree, 65 wt% of water and wheat flour | 150 |
| Fig. 20 : Prototype of 3D food printer coupled with an instrumented nozzle. | 168 |
| Fig. 21 : Observation of the extrusion behavior of the 55 wt% dough made with 2 steps of water addition. Colored and uncolored dough inside the syringe (A). Measure of dough's velocity at the wall during printing (B), the red circle indicates the presence of blue particles. Velocity flow gradient of the dough during extrusion (C)..... | 169 |
| Fig. 22: Simulation of velocity field of dough during impression. Boundary conditions (A). Velocity field, zoom in the nozzle's inlet and outlet (B)..... | 171 |
| Fig. 23 : Computer aided design of the instrumented nozzle (A). Temperature profile of the dough inside the nozzle during printing. T_{in} : inlet temperature; T_{out} : outlet temperature (B). Image of the outlet dough during hot-extrusion (C). | 172 |
| Fig. 24 : Dough's physicochemical changes during extrusion: inlet (1) and outlet (2) of the nozzle. Phase transition of protein (blue line) and starch (gray line). | 173 |
| Fig. 25 : Starch granules of the dough before (A, B) and after (C, D) passing through the nozzle. White light (left); polarized light (right). | 174 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 : Propriétés thermiques et rhéologiques de chocolat et sucres utilisés pour l'impression 3D. Références: [1]: Lanaro et al., 2017 ; [2]: Mantihal et al., 2019 ; [3]: Ostrowska-Ligęza et al., 2019 [4]: Orford et al., 1990; [5]: Wang et al., 2019; [6]: Leung et al., 2017 ; [7]: Pollet et al., 2020..... | 31 |
| Tableau 2 : Summary of the categories of food inks in extrusion-based printing. (η : viscosity, G^* : complex modulus, G' : storage modulus, G'' : loss modulus, $\tan\delta$: loss tangent, YS : yield stress, ω : angular frequency, LVR: linear viscoelastic range) (Voon et al., 2019)..... | 35 |
| Tableau 3 : Sources de chauffe jugées compatibles pour être associées avec l'impression d'aliment par extrusion..... | 40 |
| Tableau 4 : Applications et paramètres d'impression de matériaux céréaliers à différentes concentrations d'ingrédients céréaliers (*température d'impression entre 75 et 80°C)..... | 42 |
| Tableau 5 : Niveaux de résolution pour l'observation des pâtes de farine de blé (pain) (Amemiya and Menjivar, 1992) | 54 |
| Tableau 6 : Modules conservatif et dissipatif et facteur de perte de pâtes céréaliers de différentes compositions. | 55 |
| Tableau 7 : Caractéristiques des objets composant les ingrédients incorporés à la formulation du matériau céréalier | 72 |
| Tableau 8 : Ingrédients utilisés dans les formulations de matériaux imprimables et conditions de stockage avant utilisation..... | 82 |
| Tableau 9 : Composition de la farine T55..... | 83 |
| Tableau 10 : Synthèse de l'ensemble des méthodes de caractérisation en fonction de l'échelle d'étude du système | 90 |
| Tableau 11 : Variables employées dans l'ACP pour la cartographie des pâtes incorporant 20% p/p de purées..... | 93 |
| Tableau 12 : Conditions de séchage testées | 102 |
| Tableau 13 : Plan expérimental des 16 conditions de séchage-plan central composite avec $\alpha = 1$... | 104 |
| Tableau 14: Propriétés rhéologiques et de collant des pâtes obtenues à l'aide d'un traitement thermomécanique avec et sans PDL pour différents teneurs en eau. Les valeurs entre parenthèse correspondent aux écarts types..... | 153 |
| Tableau 15: Viscosité complexe et $\tan \delta$ (1Hz, 0,2% de déformation) et imprimabilité des pâtes après traitement thermomécaniques pour différents teneurs en eau et 5% d'ingrédient..... | 157 |
| Tableau 16 : Répétabilité des mesures de températures de l'environnement du cordon, des températures à cœur et de la perte en masse (%). Les écarts-types sont indiqués entre parenthèse. n.m : non mesuré. | 182 |
| Tableau 17 : Coefficients de régression et ANOVA des modèles de surface de réponses. T_{Max} et $T_{Support}$ sont respectivement la température maximale mesurée à cœur et la température moyenne du support | 183 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 18 : Températures et perte de masse mesurées pour quelques expériences du plan et photographie des couches de matériau après séchage. Les températures et perte de masse prédites par le modèle complètent le tableau. Exp : mesures expérimentales ; Modèle : données prédites. 187 | 187 |
| Tableau 19 : Affinité pour l'eau des composants de la farine et des ingrédients utilisés dans la pâte et dans la pâte transformée. Les lettres indiquent que l'information fait partie des résultats de ce travail et renvoient aux chapitres correspondants. 203 | 203 |
| Tableau 20 : Taille, rigidité et état des objets incorporés par l'ajout d'ingrédients, dans la pâte et dans la pâte transformée. (D'après Fox et Brokorb, 2008 [1]; Bouchoux et al., 2010 [2]; de Wit, 1998 [3]; de Wit, 2009 [4]; van Marle et al., 1999 [5] ; Chevallier et al., 2019 [6]; a : Chapitre IV.3.2; b : Chapitre IV.3.1.). 208 | 208 |
| Tableau 21 : Critères d'imprimabilité identifiés d'après les mesures instrumentales..... 214 | 214 |
| Tableau 22 : Formulations des pâtes de farine de blé développées dans cette étude permettant la production d'aliments imprimés en 3D (* Farine de blé à 11,3% de protéine)..... 222 | 222 |

| | |
|---|-----|
| Table 1 : Formulations developed for this study. The formulations are ordered according the ratio of Water/Flour amounts. Ingredients are expressed in percent, in g of ingredient/100 g of total formulation. Water/Flour is ratio of the weight of added water on the weight of wheat flour. 128 | 128 |
| Table 2 : Water/flour ratios and printability of processed doughs including 12 wt% of sucrose and 7.5 wt% of sunflower oil with different total water content from 55% to 65 wt%. 137 | 137 |
| Table 3: Structural and physico-chemical properties of the fruit or vegetable purees 141 | 141 |
| Table 4; Compositions of doughs containing 0 or 20% of puree (wb). Water/Flour ratio are calculated with water brought by the puree and added deionized water. The sugar content is calculated with °Brix measured in the purees. 143 | 143 |
| Table 5 : Characteristics of the dough at 55% of water (before heat treatment) and measurements made during printing of this dough (without heat treatment during extrusion). Standard deviation are given in brackets..... 170 | 170 |

Introduction

L'alimentation personnalisée est une tendance de consommation alimentaire croissante depuis les 20 dernières années dans les pays occidentaux. Cette tendance fait écho à l'individualisation de la consommation observée dans de nombreux autres secteurs (automobile, vêtements, objets technologiques, etc.) (Rocheport, 2002). Le consommateur se dirigeant vers une alimentation personnalisée recherche un régime alimentaire et des produits adaptés à ses besoins, sa physiologie, ses valeurs, sa personnalité, son cercle social, etc. (Hérault et al., 2019). Cette recherche est enrichie par son exposition fréquente à des avancées dans le domaine de la nutrition et à la découverte de nouveaux goûts et textures liée à la mondialisation de la gastronomie. En plus de l'effet de l'alimentation sur sa santé ou sur son plaisir, le consommateur interroge aussi l'influence de sa consommation alimentaire sur son environnement (impact écologique, économique, éthique de la production, etc.). Il devient ainsi responsable de sa consommation. Cette responsabilisation peut être rapprochée d'une autre tendance croissante de consommation : le « fait – maison / fait-main » ou « *do-it-yourself* ». Le consommateur développe le savoir-faire nécessaire pour s'alimenter selon ses propres attentes et contraintes. Cette volonté d'apprentissage se traduit notamment par l'essor des sites internet de cuisine, d'ateliers culinaires, ou par le regain d'intérêt pour l'utilisation d'appareils électroménagers domestiques (autocuiseur, yaourtière et sorbetière) donnant plus d'autonomie et de possibilités au consommateur. Ainsi que le constate le sociologue Claude Fischler, interviewé par le Parisien en février 2019, « Nous vivons une période d'incroyable passion pour la cuisine et l'alimentation ». Cependant le rythme de vie et le trop plein d'information empêchent parfois les mangeurs des pays occidentalisés d'atteindre leur « idéal alimentaire ».

Dans ce contexte, le challenge des industriels de l'agroalimentaire est d'accompagner le consommateur dans ses choix en diversifiant l'offre actuelle et lui proposant des outils facilitant sa démarche. Des outils numériques ont ainsi été développés pour la planification des menus selon les contraintes alimentaires (« eat this much[®] »), pour détecter la présence d'allergènes dans des aliments (Nima[®]) ou pour créer des recettes avec un ordinateur à partir d'une base de données numériques (IBM Chef Watson) (Costa, 2018). L'impression 3D alimentaire est une technologie présentant un potentiel important pour rassembler le « fait-maison » et l'alimentation personnalisée. Cette technologie est héritée de l'impression 3D développée dans les années 1990 pour le prototypage rapide de pièces fonctionnelles. Elle est adaptée et développée dans le domaine alimentaire depuis le début des années 2000. La fonction initiale de l'imprimante 3D est la mise en forme d'un matériau dans l'espace. L'utilisateur d'une imprimante alimentaire peut imprimer des plats de formes complexes et personnalisées à partir de préparations alimentaires qui sont désignées ici sous le terme de « matériaux alimentaires ». Une imprimante permettrait d'assouvir la créativité de tous les utilisateurs, du novice au chef étoilé. Les imprimantes Cakewalk3D[®] et 3D Choc Edge Choc Creator[®] permettent déjà l'impression d'« objets » de forme délicate en sucre et en chocolat pour la décoration de mets sucrés. Une piste de développement importante de l'impression 3D alimentaire est son utilisation pour la nutrition personnalisée. Selon la quantité de calories désirée ou le besoin spécifique en un nutriment, l'imprimante alimentée par différents matériaux alimentaires pourra imprimer la portion exacte recouvrant les besoins nutritionnels du consommateur. Un autre axe de développement est le contrôle précis de la texture des objets imprimés en couplant des procédés d'impression et de chauffe. L'imprimante Foodini[®] est capable d'imprimer à chaud une diversité d'aliments (houmous, pâte à cookie, guacamole), tandis que la PancakeBot[®] est une imprimante « tout-en-un » (capable de produire un aliment prêt à être consommé) dans laquelle une pâte à pancake est imprimée puis cuite. L'automatisation du procédé d'impression est également un atout pour l'utilisateur pour qui le temps effectif de préparation du repas sera diminué. Des formulations prêtes à l'emploi seraient également prisées pour diminuer le temps de préparation des plats, notamment pour l'utilisation en restauration collective. Le projet collaboratif ID3AL, financé par un

fond unique interministériel (FUI), a été mis en place en 2017 dans le but de développer la filière de l'impression 3D alimentaire en France. Les deux principaux objectifs du projet étaient de formuler des matériaux alimentaires compatibles avec le procédé d'impression par Fused Deposition Modelling et de proposer une imprimante multifonctions permettant un contrôle précis de la forme et de la texture des objets imprimés pour l'impression de plats complets, innovants et sains, recherchés par les consommateurs. La production d'une gamme de matériaux de composition variée et permettant d'obtenir des objets imprimés de texture variant du moelleux au croquant a été ciblée. Les matériaux d'impression, l'imprimante et le logiciel de création de formes ont été développés pour des consommateurs « grand public » et des professionnels de la restauration collective. Ce projet ambitieux a réuni six partenaires de différents domaines d'activités. Cinq de ces partenaires sont des acteurs français du secteur privé. Dagoma, coordinateur du projet ID3AL est une PME spécialisée dans la fabrication d'imprimantes 3D pour thermoplastique. Agromousquetaires (Les Mousquetaires) est le quatrième acteur de l'agroalimentaire et le premier producteur de Marques Distributeurs en France. Bobitech est une PME spécialisée dans la conception et l'assemblage de pièces par injection plastique. SEB est le numéro un mondial dans le domaine du petit équipement domestique, Nutrisens est spécialisée dans l'innovation en nutrition pour le « bien vieillir ». Le sixième partenaire est INRAE à travers la participation de deux de ses unités mixtes de recherche (AgroParisTech-INRAE), membres de l'Université Paris-Saclay : Micalis, spécialisée dans le champ de la « Microbiologie de l'alimentation au service de la santé » et Sayfood, spécialisée en « Ingénierie des procédés de l'aliment et des bioprocédés ».

Les grandes actions de ce projet forment différents blocs de travail conduits par plusieurs partenaires en collaboration. Le développement technologique de l'imprimante et des cartouches d'impression selon les attentes utilisateurs a été porté par Dagoma, SEB et Bobitech. En tant qu'utilisateur du prototype alimentaire, l'UMR Sayfood a contribué également au développement de l'imprimante. L'évaluation du potentiel de l'impression 3D pour l'application en nutrition personnalisée et l'étude des propriétés sensorielles des matériaux et aliments imprimés ont été réalisées par l'équipe Interactions Homme-Aliment pour la Conception (IHAC), de l'UMR Sayfood, en collaboration avec SEB et Nutrisens. L'étude de la sécurité alimentaire tout au long de la chaîne de production de l'aliment imprimé a été portée par l'équipe Biofilms et Communautés spatialement organisées (B3D) de l'UMR Micalis. Enfin la formulation et la production des matériaux alimentaires a fait l'objet de travaux de recherche dont les résultats sont présentés dans ce manuscrit. Ils ont été plus particulièrement menés en collaboration avec le partenaire Agromousquetaires participant au développement du procédé de fabrication et principal acteur du transfert du procédé de fabrication de l'échelle laboratoire vers l'échelle industrielle.

L'objectif général de la thèse était la formulation raisonnée de matériaux alimentaires, dans une démarche de compréhension des mécanismes afin d'être en capacité de proposer un cahier des charges des ingrédients, des indicateurs d'imprimabilité et des itinéraires de transformation pour la production d'aliments imprimés de texture et de composition variables. L'identification des attentes des consommateurs a permis d'orienter le développement de l'imprimante vers un outil de cuisine « tout-en-un ». Autrement dit, l'aliment doit être consommable à la sortie de l'imprimante et doit pouvoir présenter différentes textures selon l'itinéraire de transformation employé dans l'imprimante.

L'emploi de la farine de blé comme matière première de départ s'inclut dans la démarche de la formulation raisonnée sur plusieurs points. En premier lieu, les céréales constituent une part importante de notre régime alimentaire. Elles sont source de glucides complexes, de protéines, et de fibres, composés essentiels d'une alimentation équilibrée. La farine de blé fait partie de la culture française, connue des consommateurs et des industriels. Au contraire de l'amidon, la farine de blé

n'est pas un additif alimentaire et peut être employée pour la formulation de plats sans additifs. D'autre part, le savoir-faire des industriels sur la production et la transformation des farines en pâtes puis en produits finis est un atout pour transférer la production de matériaux imprimables de l'échelle laboratoire vers l'échelle industrielle. Enfin, la diversité des goûts, des textures, des formes présentées par les produits céréaliers sont en eux-mêmes un objectif à atteindre pour le développement d'aliments imprimés en 3D. Ces caractéristiques des produits céréaliers sont en partie dues aux propriétés technologiques de la farine de blé. Sur le plan de la texture, les procédés de fabrication des pâtes et leur transformation conduisent à des produits allant du croquant au mou ou fondant. Sur le plan gustatif, la farine de blé est suffisamment neutre pour être mélangée à des ingrédients complémentaires dans des recettes sucrées ou salées.

Un autre parti pris dans ce projet est la fabrication de matériaux alimentaires contenant des ingrédients connus des consommateurs et faiblement transformés appartenant au niveau le plus faible de transformation sur l'échelle de transformation des aliments Nova. Ce choix pour la diversification de la composition des matériaux doit permettre de répondre aux attentes de naturalité des consommateurs. Les ingrédients complémentaires ajoutés à la farine de blé ont donc été le saccharose, l'huile de tournesol, du lait, des yaourts brassés et des purées de fruits et légumes.

Ce manuscrit est organisé en 6 parties, débutant par un état de l'art sur l'impression 3D alimentaire, l'intérêt des pâtes de farine de blé en tant que matériaux imprimables, les différents mécanismes de structuration de ces pâtes puis l'étude des effets de l'incorporation d'ingrédients de structure plus ou moins complexe. La partie II présente dans le détail les objectifs du projet de thèse et la démarche suivie pour répondre à ces objectifs. La partie III récapitule le matériel et les méthodes mises en œuvre. Des renvois indiquent les différents articles et chapitres dans lesquelles les méthodes sont utilisées et détaillées. Le choix de la rédaction, en partie sur article, peut conduire à certaines redondances dans le manuscrit, en particulier pour la description du « matériel et méthodes ». La partie « IV. Résultats » présente les résultats obtenus sur les pâtes de farine (IV.1 et IV.2), avec ajout de purées de fruit et légumes ou de lait et de yaourt (IV.3) et la validation d'une preuve de concept d'un procédé d'impression couplé à un traitement thermique et du chauffage post impression des pâtes (IV.4). Dans la partie IV, les chapitres 1, 2 et la première partie du chapitre 4 sont rédigés sous format d'articles scientifiques déjà soumis pour publication dans des revues à comité de lectures ou publiés. Le chapitre 3 de la partie IV est pour partie rédigé en anglais pour les besoins d'une publication en cours. L'état de publication et les journaux ciblés sont indiqués dans l'introduction de l'article. Les principales conclusions et messages clés du chapitre seront présentés à la fin de chaque chapitre dans un encadré. Ce manuscrit se conclut par une discussion générale où l'ensemble des résultats est mobilisé pour proposer une vision globale du projet et formuler des conseils pour la production de matériaux alimentaires imprimables, avant de proposer une brève conclusion des principaux résultats et des perspectives qui découlent de ce travail.

I État de l'art

L'objectif de cet état de l'art est de mettre en évidence les points d'attention pour le développement de formulations compatibles avec une technique d'impression 3D et de nous aider au développement d'une stratégie pour répondre aux attentes du projet. Dans un premier temps nous présenterons le développement de l'impression 3D alimentaire depuis son origine jusqu'aux dernières innovations, et les problématiques apportées par la littérature, en soulignant l'utilisation fréquente de matières premières céréalières dans les formulations alimentaires compatibles avec l'impression 3D que l'on désignera sous le terme « matériaux alimentaires ». Ces ingrédients sont employés pour structurer les matériaux avec un impact important de leur incorporation sur leur comportement rhéologique. La seconde partie de cet état de l'art se concentre sur les mécanismes permettant la structuration des pâtes de farine de blé tendre dans l'objectif de formuler un matériau alimentaire à base de cette matière première. Le rôle des composants des farines sur la structuration et l'évolution des propriétés rhéologiques sera alors détaillé pour différents procédés de transformation. Enfin nous présenterons les ingrédients complémentaires choisis pour être ajoutés dans la composition du matériau céréalier et les interactions connues entre ces ingrédients et la farine de blé.

Chapitre 1. Impression 3D : du thermoplastique vers l'aliment

L'impression 3D aussi nommée fabrication additive englobe toutes les techniques de production d'objet en volume par addition ou agglomération de matière à partir d'une modélisation numérique. Cette technique permet la fabrication en une seule étape unitaire d'objets de taille variant de la dizaine de microns à des bâtiments de plusieurs étages. Il existe différents procédés d'impression 3D permettant d'imprimer une large gamme de matériaux, des mélanges complexes de métaux à des matériaux cellulosiques. En fonction du matériau à imprimer plusieurs procédés d'impression sont envisageables (Guvendiren et al., 2016; Ngo et al., 2018). On pourra citer quatre grandes catégories de techniques de fabrication additive : les méthodes d'extrusion, les méthodes de fusion entre particules (par un laser), les méthodes de photopolymérisation et les méthodes par projection de matière. Dans le cadre de ce projet de thèse, une technique d'impression inspirée de la technologie d'impression « Fused Deposition Modelling » (FDM) est développée pour l'impression d'aliment.

1.1 Impression Fused Deposition Modeling (FDM) non alimentaire

Le « Fused deposition modelling » est une technique de formation d'un objet en volume par déposition successive de couches d'un matériau à l'état fondu. Le matériau fondu est obtenu par un traitement thermique du matériau dans la buse d'impression. Les composants essentiels des imprimantes FDM sont la buse d'impression (printing nozzle) et le plateau d'impression (printing plate). La buse porte un système pilotant l'entraînement du produit dans la buse, un bloc de chauffe, et un embout conique ouvert permettant le dépôt du produit chauffé (Figure 1). Le plateau d'impression est parfois équipé de résistances chauffantes pour réguler le refroidissement du produit chaud déposé.

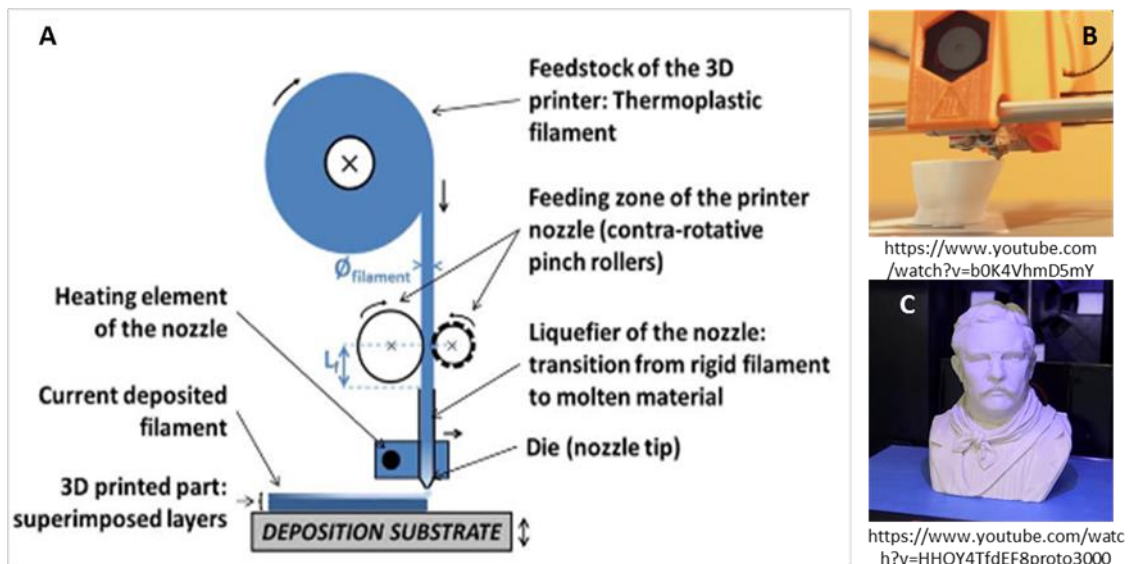


Figure 1 : Schéma de principe de fonctionnement d'une imprimante FDM (Chaunier et al., 2018) (A), impression d'une pièce sur l'imprimante DiscoEasy (Dagoma) (B), exemple d'objet 3D imprimé (Makerboat)(C).

La mobilité de la buse par rapport au plateau et du plateau lui-même varie en fonction du type d'imprimante. On distinguera quatre configurations d'imprimantes FDM :

- Les imprimantes cartésiennes, où les points de dépose du produit correspondent à des points de coordonnées cartésiennes en x , y et z dans le plan formé par le plateau et les traverses sur laquelle la buse est mobile;
- Les imprimantes polaires, où les points de dépose sont calculés à partir des coordonnées de vecteurs par rapport aux mouvements du plateau d'impression (rotation et mouvement selon l'axe z du plateau d'impression),
- Les imprimantes delta, où la buse d'impression est mobile dans les 3 dimensions et le plateau également mobile sur l'axe z .
- Les imprimantes Scara (Selective Compliant Assembly Robot Arm), pour lesquelles un bras robotisé pouvant se déplacer sur les 3 axes de l'espace dépose le matériau fondu.

Les déplacements de la buse et du débit d'extrusion/traction du filament sont imposés par le code (sous format g.code) lu par l'imprimante. Le g.code est une traduction en coordonnées de points et de directions du modèle numérique. Il détermine la quantité de matière nécessaire à déposer à un point donné pour créer une forme 3D fidèle au modèle. Différents logiciels pour impression ont été développés pour créer une interface entre le modèle numérique et l'imprimante. Ces logiciels sont utilisés pour découper les modèles 3D en une série de couches de matière (*slicing*) modulable par l'utilisateur qui définit la hauteur et la largeur des couches déposées. Le logiciel permet également le réglage d'une diversité de paramètres en lien avec l'impression notamment la vitesse de déplacement de la buse (vitesse à laquelle la buse se déplace d'un point à un autre sur le plateau), la température dans le bloc de chauffe, le débit de matériau (quantité de matière pour 1 mm de filament tracté dans le bloc de chauffe), la vitesse d'impression (nombre de mm de filament tracté par seconde).

L'impression 3D FDM est largement utilisée pour l'impression de polymères thermoplastiques dont la structure moléculaire est impactée par la température.

Les thermoplastiques dédiés à l'impression sont utilisés sous la forme de filaments flexibles enroulés sur des bobines. La déposition du produit est réalisée par l'entraînement du filament par un moteur vers un bloc de chauffe dans lequel le polymère passe d'un état solide de filament à un état liquide (ou

fondu). Après le passage dans le bloc de chauffe, le thermoplastique fondu est déposé par l'embout de la buse sur un plateau d'impression ou sur une couche précédemment déposée. Le refroidissement du matériau déposé provoque son durcissement, ce qui permet le dépôt d'une autre couche de matériau sur la couche solidifiée. Le principe de fonctionnement de cette technique est fondé sur la modification des propriétés rhéologiques des thermoplastiques sous l'effet de la température. L'un des thermoplastiques le plus fréquemment employé pour l'impression FDM est l'acide polylactique (PLA). Actuellement principalement utilisé dans l'impression de petits objets et pour le prototypage, ce thermoplastique est biodégradable et biocompatible. Il présente un fort potentiel dans le champ de la biotechnologie (support pour la croissance cellulaire, impression de tissus ou d'organes). Le PLA est issu de la polymérisation d'acide lactique (par polycondensation de l'acide lactique ou par la polymérisation par l'ouverture du cycle du lactide), (Gupta and Revagade, 2007) et généralement obtenu par un procédé d'extrusion conduisant à la formation de filaments de diamètres variés.

A température ambiante, le polymère PLA est à l'état vitreux et se comporte comme un solide rigide et cassant pour de petites déformations. Selon le procédé de production du polymère, il présentera une structure semi-cristalline ou amorphe à l'état vitreux. Avec l'augmentation de la température et le passage d'une gamme de température définissant la température de transition vitreuse (T_g , *glass transition temperature*), le thermoplastique passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La gamme de température de transition vitreuse se situe entre 60 et 65°C (Gupta and Revagade, 2007; Lu et al., 2017). Le matériau est alors mou et flexible. Une seconde transformation dans une gamme de température plus élevée que la T_g est réalisée au passage de la température de fusion (T_m , *melting temperature*), portant le matériau d'un état caoutchoutique à un état fondu. Cette transition d'état permet d'obtenir un matériau se comportant comme un liquide. La température de fusion du PLA est située entre 140 et 185°C (Cicala et al., 2018; Gupta and Revagade, 2007). Le refroidissement du matériau induit une réorganisation des molécules de façon ordonnée (cristal) ou non (amorphe) en fonction de la vitesse de refroidissement, et le retour à l'état solide vitreux du polymère. Les conditions de température requises pour l'impression du PLA peuvent donc être étudiées par l'analyse de ses propriétés thermodynamiques (changement d'état) et rhéologiques (écoulement et durcissement du matériau).

Le module conservatif (G' , en Pa) du matériau qui traduit l'élasticité du matériau et sa capacité à conserver sa forme après avoir subi une déformation diminue lorsque la température augmente. Les travaux d'Hassan et ses coauteurs (2013) montrent une diminution progressive du module conservatif entre 0 et 60°C. Une fois cette température atteinte, la valeur du module conservatif chute rapidement, ce qui correspond au passage de la transition de l'état vitreux à l'état caoutchoutique (Figure 2).

La viscosité complexe, mesurée en régime oscillatoire, diminue d'un facteur 3 lorsque la température augmente entre 175°C et 200 °C passant de 6000 Pa.s à 2000 Pa.s (Bakrani-Balani et al., 2019). Le passage de l'état caoutchoutique à l'état fondu se traduit par une diminution de la viscosité. Pour pouvoir être extrudé hors de la buse, la viscosité du PLA doit avoisiner 2000 Pa.s (Cicala et al., 2018 ; Bakrani-Balani et al., 2019).

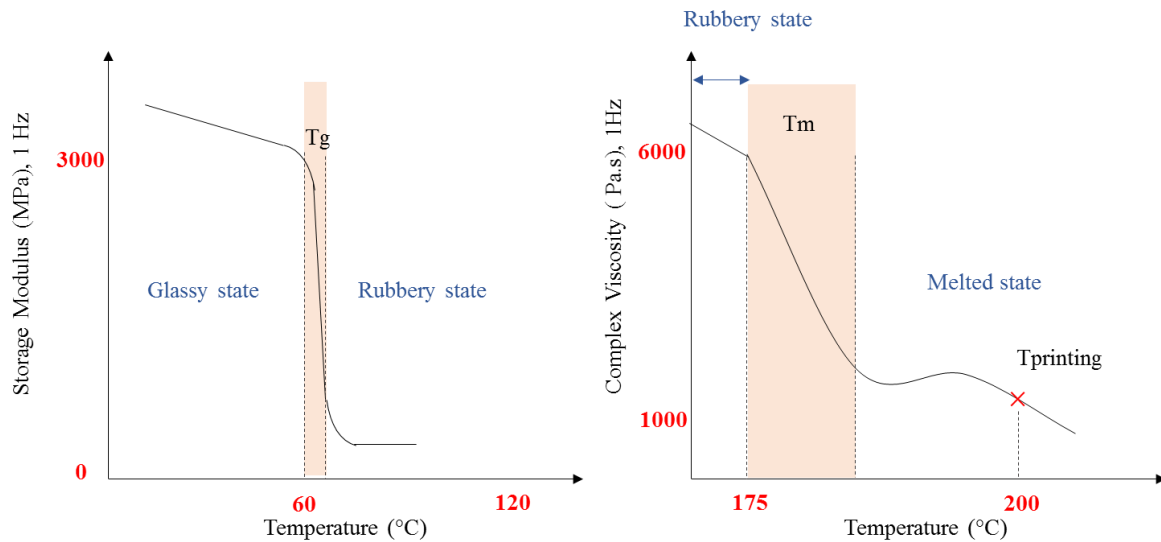


Figure 2 : Évolution du module conservatif et de la viscosité complexe d'un PLA de structure semi-cristalline en fonction de la température (à partir des données de Hassan et al., 2013 et Bakrani-Balani et al., 2019).

Les températures d'impression conseillées par les industriels varient entre 190°C et 250°C, soit largement au-dessus de la température de fusion, afin d'obtenir le niveau de viscosité adéquat. Une viscosité trop forte dans le bloc de chauffe provoque un colmatage de la buse d'impression et une viscosité trop faible entraîne des dimensions d'objet fausses par rapport à celles prévues par le modèle et des fuites de produit au niveau du bloc de chauffe (Bakrani-Balani et al., 2019).

La viscosité des thermoplastiques est également impactée par la vitesse de cisaillement dans la buse. Passée la température de fusion, les thermoplastiques se comportent comme des fluides non-Newtoniens dont la contrainte sous cisaillement est modélisée par la loi d'Ostwald-de Waele (ou loi de puissance):

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

Avec τ , la contrainte de cisaillement, K , l'indice de consistance, $\dot{\gamma}$, la vitesse de cisaillement et n , l'indice d'écoulement. La viscosité, η en Pa.s, s'exprime alors d'après l'équation 2:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

Les thermoplastiques étant des fluides rhéofluidants, l'indice d'écoulement est compris entre 0 et 1.

En termes de paramètres d'impression, la vitesse de cisaillement peut être impactée par le débit d'alimentation de la buse, la vitesse de sortie du cordon et la géométrie de la buse (angle de l'embout, diamètre etc). À titre d'exemple, dans la modélisation de l'impression par Bakrani-Balani et ses collaborateurs (2019), une vitesse de cisaillement de 1700 s⁻¹ est obtenue au centre d'une buse de 0,5 mm de diamètre pour une vitesse d'impression de 30 mm/s pour l'impression de PLA. Les auteurs observent qu'avec un même débit d'alimentation de la buse, la vitesse de cisaillement décroît à 27 s⁻¹ pour un diamètre de buse de 2 mm à vitesse d'impression constante.

Les propriétés rhéologiques après extrusion du matériau fondu sont également déterminantes pour la qualité d'impression. Le cordon extrudé ne doit pas s'écouler sous son propre poids et doit adhérer à la couche sur laquelle il est déposé. En passant rapidement d'un environnement à 200°C à la

température ambiante ou contrôlée sur le plateau d'impression, la viscosité du matériau augmente drastiquement et le cordon se solidifie. Il peut alors supporter les autres couches déposées sans se déformer. La caractérisation des objets imprimés en thermoplastique est réalisée dans la littérature par l'étude de la flexibilité et de la résistance à la contrainte du matériau, mesurées respectivement par des tests de rupture 3 points et de tensions.

Le procédé d'impression reposant sur la connaissance des transitions d'état des matériaux et sur les modifications de leurs propriétés rhéologiques sous l'action de la chaleur a pu être transposé pour l'impression de thermoplastiques comestibles : le sucre et le chocolat.

1.2 Impression du sucre et du chocolat par technologie FDM

Le terme de sucre fait référence à une substance à la saveur douce extraite de plantes. Les sucres sont formés par des glucides et présents sous la forme de monosaccharides ou oligosaccharides. En impression 3D par FDM, le matériau imprimable à base de sucre est produit par la dissolution de mélanges de mono-, di- et polysaccharides dans de l'eau et la concentration de ce mélange par l'évaporation du solvant (Miller et al., 2012). Les mélanges peuvent être des mélanges de saccharose et glucose avec ou sans dextrans (Miller et al., 2012; Pollet et al., 2020), de saccharose et de sirop de maïs (Leung, 2017), ou de polyalcools (Gelber et al., 2018). En anglais, ils sont désignés sous le terme *carbohydrates glass*, en raison de la transparence du matériau obtenu et des similitudes du comportement rhéologique avec le verre. Le chocolat noir, chocolat majoritairement employé pour l'impression 3D (Lanaro et al., 2017; Mantihal et al., 2019) est un matériau semi-cristallin composé de sucre, de cacao et beurre de cacao. Il est structuré par des cristaux de sucre et des particules dans une phase continue rigide de matière grasse solide semi-cristalline (Lanaro et al., 2017).

La structuration du sucre et du chocolat dépend de la température et de la teneur en eau du milieu. L'augmentation de la teneur en eau de ces matériaux entraîne une plus grande mobilité des molécules constitutives et une perte du niveau d'organisation. Les températures de transition d'état pour ces matériaux sont donc fortement dépendantes de leur teneur en eau. Il a été démontré pour des aliments riches en sucre que l'augmentation de la teneur en eau au-delà d'une valeur critique provoque un abaissement de la température de transition vitreuse (Roos and Karel, 1991). Quelques exemples de températures de transition T_g et T_m pour des chocolats et sucres à très faibles teneurs en eau sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Propriétés thermiques et rhéologiques de chocolat et sucres utilisés pour l'impression 3D. Références: [1]: Lanaro et al., 2017 ; [2]: Mantihal et al., 2019 ; [3]: Ostrowska-Ligęza et al., 2019 [4]: Orford et al., 1990; [5]: Wang et al., 2019; [6]: Leung et al., 2017 ; [7]: Pollet et al., 2020.

| Propriétés thermiques et d'impression | Matériaux comestibles imprimables | |
|---|---|---|
| | Chocolat noir | Mélange de sucres dissolus dans de l'eau puis reconcentrés |
| T_g (°C) | Transition vitreuse du sucre autour de 60°C (selon le degré de cristallisation) | Environ 47°C pour des mélanges saccharose-glucose [4] |
| T_m (°C) | Fusion de la matière grasse entre 29-34°C [1], [2] | Entre 155 et 185°C en fonction du ratio du mélange de sucre [5] |
| T_{Printing} (°C) | 28 à 40°C [1], [2], [3] | Entre 90-150°C [6], [7] |
| Viscosité du matériau fondu (Pa.s), (à 10 s ⁻¹) | De 32 à 38 °C, environ 5 Pa.s [1] | 100 Pa.s à 90°C [7] |

Pour solidifier rapidement à température ambiante, le chocolat ou le sucre doivent présenter une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante au niveau du plateau d'impression. Dans le cas du mélange de sucres, la température d'impression doit être suffisamment élevée pour éviter la formation de cristaux de sucre pendant l'impression, pouvant colmater la buse. Produire des matériaux sucrés déshydratés (2% de teneur en eau) est une solution pour limiter la reformation des cristaux de sucres pendant l'impression (Gelber et al., 2018). La comparaison des propriétés thermiques du chocolat et de la température d'impression suggère que l'impression du chocolat est majoritairement contrôlée par la fusion de la matière grasse. Le chocolat et les mélanges de sucres obtenus par la chauffe ont un comportement rhéofuidifiant (Lanaro et al., 2017 ; Pollet et al., 2020). La température d'impression et le cisaillement dans la buse vont donc impacter la viscosité et les propriétés structurales du cordon imprimé. L'impression de ces matériaux donne forme à des objets imprimés de bonne qualité d'impression (précision du dépôt et contour des couches adoucis) mais de résolution plus faible que les objets imprimés en PLA (Figure 3). Par la délimitation nette des couches les unes par rapport aux autres, le sens de construction de l'objet est facilement identifiable.



Figure 3 : Photographies d'objets imprimés en 3D avec un mélange de saccharose et de sirop de maïs (Leung et al., 2018) (A) et avec du chocolat noir (Lanaro et al., 2017) (B).

Depuis les débuts de l'impression de sucre et chocolat dans les années 2000, l'intérêt des industriels et des chercheurs pour développer de nouveaux matériaux alimentaires est croissant. La première étape de production d'un matériau alimentaire compatible avec l'impression FDM est la transformation d'une matière première sous une forme pouvant être pompée vers la buse ou permettant le remplissage d'une cartouche d'impression qui sera fixée à la buse d'impression. Dans l'impression alimentaire, la problématique centrale est de piloter la structuration du matériau pour lui conférer les propriétés rhéologiques compatibles avec les deux étapes du procédé d'impression :

- L'étape d'extrusion, durant laquelle le matériau doit pouvoir être facilement poussé hors de la buse pour former un cordon.
- L'étape d'élaboration de l'objet imprimé en 3D, durant laquelle le cordon de matériau ne doit pas se déformer sous la masse des couches déposées ultérieurement pour former l'objet 3D. L'effet de la température sur le contrôle de la viscosité est alors remis au second plan

1.3 Adaptation de l'impression FDM aux matériaux alimentaires de composition variée

L'intérêt croissant pour cette nouvelle technique de production d'aliment est notamment observable par la forte augmentation du nombre de publications académiques sur ce sujet depuis 2010, avec environ 30 à 40 publications par an depuis 2017 (Ng et al., 2019; Otcu et al., 2019). Une grande partie des publications sur l'impression 3D d'aliments sont postérieures au début du travail de thèse.

Les imprimantes alimentaires inspirées de la FDM sont adaptées en modifiant le principe de fonctionnement : le matériau n'est plus systématiquement chauffé pour être extrudé (Figure 4). On distingue trois catégories d'imprimantes extrudant le matériau pour la formation de couches. Le matériau peut être contenu dans une cartouche et l'application d'un piston ou d'air comprimé forceront le matériau à s'écouler par l'orifice de la cartouche. Une technique moins utilisée permet l'impression en continu du matériau par son extrusion par une vis sans fin.

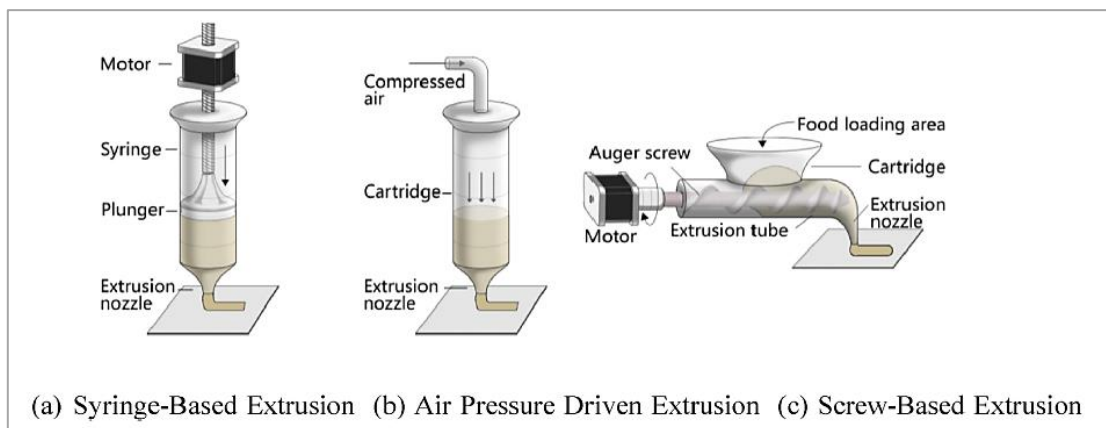


Figure 4 : Mécanismes d'impression par extrusion des matériaux alimentaires (Sun et al., 2018)

Il existe une diversité de matériaux contenant des ingrédients d'origine végétale ou animale compatibles avec l'impression alimentaire par extrusion. Voon et ses collaborateurs (2019) distinguent les matériaux alimentaires selon différentes catégories d'aliments et rapportent des propriétés rhéologiques d'intérêt pour la préparation d'aliments imprimables (Tableau 2). On pourra distinguer des formulations déjà connues des consommateurs, comme la pâte à cake (Azzollini et al., 2018) ou le fromage fondu (Le Tohic et al., 2018) de formulations spécialement conçues pour l'impression 3D. L'impression d'aliments riches en nutriments spécifiques comme les fibres (Derossi et al., 2018), les protéines (Chen et al., 2019), ou contenant des nouveaux ingrédients, tels que les protéines d'insectes (Severini et al., 2018) ou des algues (An et al., 2019) souligne le potentiel de l'impression 3D comme outil de développement de l'alimentation personnalisée. Il est à noter que les formulations contiennent généralement des additifs contribuant notamment à la consistance et à la texture de la pâte à imprimer. Ces additifs (gommes, amidons, gélatine, pectines) sont des texturants alimentaires notoires utilisés pour augmenter la viscosité des aliments en piégeant une partie de l'eau contenue dans les formulations et diminuer son effet fluidifiant.

Les propriétés d'extrusion des matériaux sont caractérisées par la viscosité et le module dissipatif (noté G'' , en Pa), grandeur caractérisant la dissipation de l'énergie par le matériau soumis à une déformation et les indices de consistance et d'écoulement (K et n) tandis que les propriétés de la rétention de forme du cordon sous son poids et sous d'autres couches (*self-supporting ability*) sont approchées par le module conservatif (noté G' , en Pa), la contrainte seuil, la force du gel et sa cohésion (Jiang et al., 2019;

Yang et al., 2018b). La mesure de la viscosité sous une vitesse de cisaillement croissante est intéressante pour comprendre le comportement d'écoulement du matériau lors de l'extrusion. Au repos, le module visqueux doit être suffisamment élevé pour limiter l'écoulement du matériau soit avant impression ou après rétraction du matériau pour le déplacement de la tête d'impression sans dépôt de matière.

Plusieurs travaux indiquent que le module conservatif est un indicateur efficace pour prédire la rétention de la forme du cordon et de l'objet imprimé (Lille et al., 2018; Liu et al., 2017b; Zhang et al., 2018). La rétention de forme est positivement reliée au G' jusqu'à atteindre une valeur pour laquelle l'extrusion et/ou la qualité d'impression globale sont diminuées. La mesure du G' est également comparée à celle de G'' sur des spectres en fréquence, afin d'étudier le comportement viscoélastique dans ces matériaux. D'après les travaux cités par Voon et ses coauteurs (2019), les valeurs de G' mesurées dans les matériaux sont supérieures à celle de G'' sur les gammes de fréquence explorées par les auteurs. Les matériaux alimentaires présentent un comportement de solide viscoélastique. Le facteur de perte, noté $\tan \delta$, est le ratio de G'' sur G' . Pour un solide idéal, il n'y a pas de composante visqueuse, G'' est nul et $\tan \delta$ est également nul. Pour liquide idéal, $\tan \delta$ tend vers l'infini. Le facteur de perte est un indicateur du niveau de structure du matériau : au-dessus de 1, le matériau se comporte plutôt comme un liquide et en-dessous de 1 le matériau se comporte plutôt comme un solide. Les facteurs de perte mesurés dans les matériaux sont inférieurs à 1 pour une fréquence entre 0,01 et 1,6 Hz selon les conditions expérimentales (Lille et al., 2018 ; Le Tohic et al., 2018 ; Yang et al., 2018b; Kim et al., 2018; Liu, Bhandari et al., 2019). Ils traduisent un niveau de structure élevé et un comportement de type solide viscoélastique lorsque le matériau est soumis à un faible cisaillement. Cette propriété de solide est conservée après impression ce qui permet la rétention de la forme de la couche déposée.

La propriété de rétention de la forme du cordon sous un dépôt de couche peut également être approchée par la mesure du seuil de contrainte (*yield stress*). Le seuil de contrainte est la plus faible contrainte de cisaillement au-dessus de laquelle le matériau s'écoule et en-dessous de laquelle le matériau présente les propriétés d'un solide. Cette contrainte est la force minimum nécessaire pour rompre la structure du produit et provoquer son écoulement. Mesurée par la méthode de balayage en contrainte oscillante, la contrainte seuil dynamique des matériaux imprimables varie entre 40 et 135 Pa (Lille et al., 2018 ; Liu, Bhandari et al., 2019). A titre de comparaison, cette valeur est 10 fois plus élevée que la contrainte seuil dynamique mesurée par la même méthode pour du chocolat à 40°C (De Graef et al., 2011).

Tableau 2 : Summary of the categories of food inks in extrusion-based printing. (η : viscosity, G^* : complex modulus, G' : storage modulus, G'' : loss modulus, $\tan\delta$: loss tangent, YS : yield stress, ω : angular frequency, LVR: linear viscoelastic range) (Voon et al., 2019).

| Ink category | General formulations and examples | Main steps in pre-processing, printing, and post-treatment* (*besides refrigeration for storage) | Sample rheological properties |
|---------------|--|---|---|
| Confectionery | Dark or milk chocolate with cranberry powder and methylcellulose (Hao et al. 2019), magnesium stearate or plant sterol powder (Mantihal et al. 2019) | <i>Pre</i> : Mix chocolate and additives by melting or grinding (if loaded as solid into hopper) <i>Print</i> : Syringe or screw extrusion above ambient temperature (approx. 30–40°C) <i>Post</i> : None | Milk chocolate : $\eta = 16$ Pa·s (at almost rest) and 2.35 Pa·s (at 50s ⁻¹) (Lanaro et al. 2017) Dark chocolate with magnesium stearate powder (from hopper before printing) : $\eta = 4.58 \pm 0.86$ Pa·s, $YS = 54.25 \pm 4.74$ Pa (Mantihal et al. 2019) |
| | Dough of flour and water/milk with other ingredients (sugar, butter, egg) and additives, e.g. probiotics (Zhang, Lou, and Schutyser 2018), xanthan gum (Kim et al. 2019), or mealworm powder (Azzollini et al. 2018) | <i>Pre</i> : Mix to form dough, rest <i>Print</i> : Syringe extrusion at ambient temperature, or screw extrusion above ambient (>100°C) <i>Post</i> : Baking in oven (approx. 150–200°C for ≤ 16 min) or dried (60°C for 6 hr) | Dough (icing sugar, butter, low-gluten flour, egg, water) : $\eta = 1.602$ Pa·s (at 1s ⁻¹), $G' = 33.201$ Pa, $G'' = 11.704$ Pa (both at 10s ⁻¹) (Yang, Zhang, Prakash et al. 2018) |
| Dairy | Pastes/gels of milk products, e.g. semi-skimmed milk powder in water (Lille et al. 2018), milk protein concentrate with whey protein isolate (Liu et al. 2018) or in sodium caseinate solution (Liu et al. 2019) | <i>Pre</i> : Mix ingredients, homogenise (by extrusion through syringe), rest <i>Print</i> : Syringe or air pressure-driven extrusion at ambient temperature <i>Post</i> : None or drying (by oven or freeze-drying) | 60% semi-skimmed milk powder in water : $G' = 1550 \pm 230$ Pa, $G'' = 290 \pm 41$ Pa (average in LVR), $YS = 61.1 \pm 0.3$ Pa (Lille et al. 2018) Milk protein in sodium caseinate (400 g/L protein content) : $G' = 3936\omega^{0.3585}$, $YS = 500$ Pa (Liu et al. 2019) |
| | Cheese (Kern, Weiss, and Hinrichs 2018; Le Tohic et al. 2018) | <i>Pre</i> : Melt in syringe (in water bath) <i>Print</i> : Syringe extrusion above ambient temperature (approx. 75°C) <i>Post</i> : None | Processed cheese (unaltered, before melting) : $G^* = 66188 \pm 28229$ Pa (at 30°C), maximum $\tan\delta = 0.29 \pm 0.03$ (at 64.2 $\pm 4.14^\circ$ C) Processed cheese (after low-speed printing) : $G^* = 32242 \pm 4301$ Pa (at 30°C), maximum $\tan\delta = 0.35 \pm 0.02$ (at 62.9 $\pm 1.17^\circ$ C) (Le Tohic et al. 2018) |
| Hydrogels | Gels of one or more hydrocolloids and/or other ingredients in solution, e.g. pectin gel with sugar syrup and bovine serum albumin (Vancauwenbergh, Katalagarianakis, et al. 2017), sodium caseinate dispersion with sucrose, pectin, and starch (Schutyser et al. 2018), fish surimi gel with NaCl (Wang et al. 2018), egg white protein mixture with gelatin, starch, and sucrose (Liu et al. 2019) | <i>Pre</i> : Mix ingredients, homogenise, gelation by crosslinking or heating in water bath (if not done in situ or post-printing) <i>Print</i> : Syringe, screw, or air pressure-driven extrusion at ambient or elevated temperature (usually at or above gelation temperature), gelation (if done in situ) <i>Post</i> : None or gelation by incubating in crosslinker solution | Lemon juice gel with potato starch : $\eta = 8079.3$ Pa·s (at 0.1s ⁻¹), $G' = 4924.2$ Pa, $G'' = 760.8$ Pa, $\tan\delta = 0.155$ (at 0.63 rad/s) (Yang, Zhang, Bhandari et al. 2018) Multi-component gel of k-carrageenan, xanthan, and starch : $G' = 814.8 \pm 34.6$ Pa, $G'' = 189.8 \pm 16.3$ Pa (both at 10s ⁻¹), $\tan\delta = 0.23$, $YS = 60.5 \pm 3.1$ Pa (Liu et al. 2019) |
| Plants | Mashed potato/MP (from raw potatoes or potato flakes in water) with additives, e.g. trehalose and potato starch (Liu, Zhang, et al. 2018), alginate or agar (Dankar, Pujola, et al. 2018), k-carrageenan and xanthan gums (Liu, Bhandari, et al. 2018) | <i>Pre</i> : Prepare MP (cook and mash from raw, or mix potato flakes with hot water), homogenise, wrap and cook in water bath, rest <i>Print</i> : Syringe or screw extrusion at ambient temperature <i>Post</i> : None | MP with 2% potato starch (from raw potatoes) : $\eta = 36.36$ Pa·s (at 100s ⁻¹), $\tan\delta = 0.26$ (at 1 Hz), $YS = 312.16$ Pa (Liu, Zhang, et al. 2018) MP with carrageenan and xanthan (from flakes) : $\eta = 42608$ Pa·s (at 0.01s ⁻¹) and 1018 Pa·s (at 1s ⁻¹), $\tan\delta = 0.15-0.18$ (between 1 and 100 rad/s) (Liu, Bhandari, et al. 2018) $\tan\delta = 0.177$ (average over 1–6.28 rad/s) (Liu, Zhang, and Bhandari 2018) |
| | Other plant-based inks from fresh produce or dehydrated powders with hydrocolloids, e.g. fruit-based 'smoothies' with pectin (Derossi et al. 2018) or collagen (Severini, Derossi et al. 2018), <i>Nostoc sphaeroides</i> algae with starch (An et al. 2019), plant protein concentrates or rye bran in water (Lille et al. 2018), freeze-dried vegetable powders with xanthan gum (Kim et al. 2018) | <i>Pre</i> : (if fresh produce) Blend, dehydrate (in juicer or oven), homogenise, mash/sieve, add hydrocolloid; (if dehydrated) Mix ingredients, homogenise, rest <i>Print</i> : Syringe, screw, or air pressure-driven extrusion at ambient temperature <i>Post</i> : None or drying (by oven or freeze-drying) | Fruit-based smoothie (from fresh produce) : $\eta = 2560$ Pa·s (at 0.14s ⁻¹) and 35.04 Pa·s (at 28.34s ⁻¹) (Derossi et al. 2018) Vegetable inks (with 10% freeze-dried powder) : $G' = 1640-30660$ Pa, $G'' = 250-7880$ Pa (between 1 and 100 rad/s) (Kim et al. 2018) |
| Meat | Pureed meat with texture-modifying or other additives, e.g. scallop or turkey with transglutaminase (Lipton et al. 2010), fibrous meat such as chicken with gelatin (Liu, Ho, and Wang 2018), ground chicken or shrimp with egg white (Hertafeld et al. 2019) | <i>Pre</i> : Puree raw meat, mix with additives <i>Print</i> : Syringe extrusion at ambient, possible in situ cooking with infrared lamp <i>Post</i> : Cooking (deep-frying, sous-vide in controlled-vapour oven) or none (if already cooked in situ) | N/A (no rheological data reported) |

L'imprimabilité du matériau est caractérisée en étudiant la conformité des dimensions et de la forme de l'objet imprimé par rapport au modèle numérique. Généralement, les auteurs ont recours à une méthode d'analyse d'images de la forme externe de l'objet imprimé (Kim et al., 2018 ; Zhang et al., 2018 ; Liu, Liang et al., 2019) et/ou de l'organisation interne de l'objet, notamment à l'aide de techniques de tomographie aux rayons X (Severini et al., 2016 ; 2018).

Comme pour l'impression de thermoplastiques, les paramètres d'impression impactent grandement la qualité d'impression des objets obtenus. En pratique, il n'existe que quelques imprimantes alimentaires, comme l'imprimante Foodini (Natural Machines), dont les paramètres d'impression ont été adaptés pour l'impression de matériaux pâteux. Quelques auteurs ont étudié le lien entre paramètres d'impression et imprimabilité de matériaux alimentaires et qualité d'impression des objets, qui peut être définie comme la proximité de forme et de dimension entre l'objet imprimé et le modèle numérique dessiné sur ordinateur. Dans ses travaux, Severini et ses collaborateurs (2016) étudient l'effet de la hauteur de la couche déposée (ou l'épaisseur de la couche) par rapport à la vitesse d'impression constante sur la qualité d'impression d'objet imprimé à partir d'une pâte à base de farine de blé et de poudre d'insecte. La hauteur d'une couche est liée au paramètre de débit. Trois scénarios sont observés suite au changement de hauteur de couche (Figure 5). Dans le cas A, la réduction de la hauteur de couche induit une réduction du débit de matière trop importante par rapport à la vitesse d'impression. La couche n'est pas déposée uniformément. Dans le cas d'une augmentation de la hauteur de couche (cas C), le débit massique est surévalué par rapport à la vitesse d'impression. La quantité de produit déposée est alors supérieure à celle estimée et induit un surdimensionnement de l'objet. Suite à différents essais d'impression, on détermine alors une hauteur de couche optimum (cas B) pour laquelle le débit et la vitesse de déplacement sont en équilibre et permettent le dépôt d'un cordon ni écrasé et étiré, ni trop large ou épaté par une trop grande quantité de matière déposée (Severini et al., 2016).

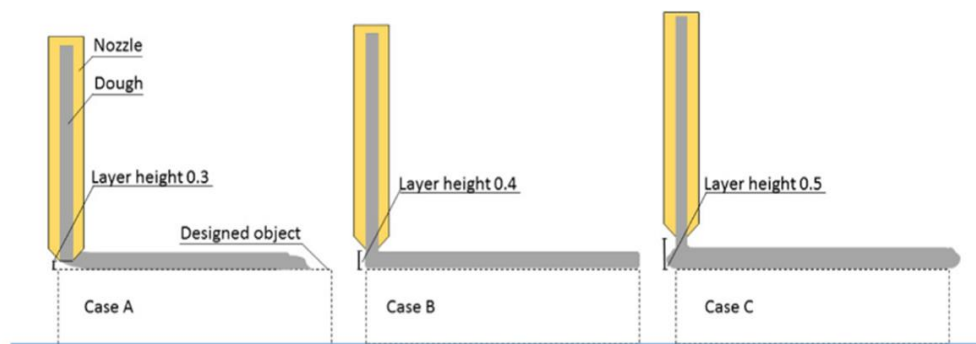


Figure 5: Représentation schématique des scénarios obtenus pendant l'impression pour différentes hauteurs ; Cas A (hauteur=0.4mm), Cas B (hauteur=0.5mm) et Cas C (hauteur=0.6mm), (Severini et al., 2016).

Un matériau imprimé avec un débit d'impression rapide doit également être rapidement déposé par la buse sur le plateau. Un défaut d'ajustement de ce couple de paramètres entraîne une déposition excessive de produit ou l'incapacité d'extrusion du cordon au point donné. Derossi et ses collaborateurs (2018) confirment ces observations et concluent que le volume du produit et la porosité dans une structure dépendent principalement du débit de produit tandis que les variations de la hauteur de l'objet imprimé est fonction de la vitesse d'impression.

Le diamètre de la buse d'impression est également un paramètre important dans l'évaluation de la qualité d'impression des aliments. Un matériau alimentaire peut permettre une qualité d'impression satisfaisante pour un diamètre de buse donné mais ne plus pouvoir être extrudé si ce diamètre diminue ou provoquer un changement conséquent des propriétés rhéologiques par l'augmentation du taux de

cisaillement (Liu et al. 2017a ; Yang et al., 2018a). D'autres paramètres étudiés dans la littérature, tels que la hauteur de la buse par rapport au plateau d'impression, la largeur des couches et la densité de remplissage, impactent le maintien de la forme du cordon et la forme de l'objet 3D (Dankar et al., 2018). Dans l'impression alimentaire, le contrôle de la vitesse de cisaillement dans la buse est crucial. La structure du matériau ne doit pas être entièrement détruite lors de l'extrusion puisqu'une fois déposé le matériau doit se comporter comme un solide. Les travaux de Yang et collaborateurs (2018a) sur la modélisation de l'écoulement d'un jus de citron gélifié pendant son impression sont précurseurs pour la recherche de l'optimisation des paramètres d'impression.

1.4 Modification de la texture des objets imprimés en 3D

Les contraintes sur les propriétés rhéologiques des matériaux alimentaires standardisent le type de texture obtenue après impression. Sans procédé de transformation complémentaire à l'impression, les objets imprimés auront des textures en bouche proches. Il est important de combiner mise en forme et changement de texture dans l'imprimante ou à sa sortie pour offrir en plus de la diversité de forme et de goût, une diversité de textures aux consommateurs. La cuisson permet le développement de la texture, du goût, de l'aspect et de la flaveur d'un aliment. La cuisson désigne le traitement thermique appliqué aux aliments conduisant à des transformations physiques, chimiques et biologiques simultanées (Sablani et al., 1998) et modifiant l'aliment sur les plans sanitaire, nutritionnel et organoleptique. Le processus de cuisson implique trois modes de transfert de chaleur : la conduction, la convection et le rayonnement. La conduction correspond au transfert de chaleur dans un matériau ou entre deux matériaux en contact, de molécule à molécule sans mouvement du milieu. La convection est la propagation de la chaleur dans un fluide dont les molécules sont en mouvement. Au contact d'un aliment, la chaleur sera échangée entre les molécules du fluide et les molécules de l'aliment au contact de ce fluide. La chaleur est ensuite transmise dans l'aliment par conduction. Sous l'effet de la température, les surfaces des corps solides produisent de l'énergie thermique par émission d'ondes électromagnétiques : le rayonnement. Cette énergie de faible portée est associée à un traitement de surface, ne pénétrant que sur une faible épaisseur dans le produit chauffé, ensuite relayée par la conduction de la chaleur à l'intérieur du produit. La quantité d'énergie apportée par chacun de ces modes dépend du type d'équipement employé pour réaliser le traitement thermique.

Dans un four, la chaleur est apportée à la surface du produit par convection lorsque l'air chaud entre en contact avec le produit, par la conduction thermique entretenue par un différentiel de température entre la plaque de dépôt ou le moule et la pâte, et par le rayonnement émis par les surfaces du four. La chaleur est ensuite transportée dans le cœur du produit par conduction (Figure 6). Le rapport entre les différents modes de transferts de chaleur dépend des paramètres du traitement au four : temps, température de consigne, humidité du four, brassage de l'air, des matériaux du four et du support sur lequel le produit est déposé (Broyart et al., 1998).

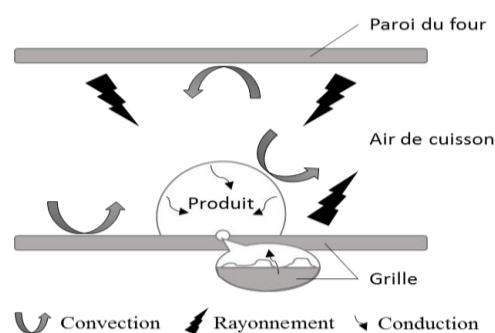


Figure 6 : Les différents types de transferts de chaleur lors de la cuisson au four

La cuisson au four est classiquement utilisée pour modifier la texture des objets alimentaires imprimés (Lille et al., 2018 ; Zhang et al. 2018 ; Kim et al. 2018, Severini et al., 2016 ; Severini et al., 2018). La réduction de la teneur en eau du matériau permet l'augmentation de la dureté des objets imprimés cuits (Severini 2016). Les déformations plus ou moins importantes des objets (étalement, affaissement ou gonflement) sont liées aux barèmes de cuisson et à la composition des matériaux (Kim et al., 2018 ; Severini 2018). L'évaporation de l'eau à travers la cuisson ou le séchage (obtention d'un produit de très faible humidité résiduelle) est un levier intéressant pour modifier la texture des objets 3D alimentaires imprimés. Différents procédés thermiques pourraient être combinés au procédé d'impression, soit pour cuire la totalité de l'objet après impression, soit pour cuire chaque couche de pâte déposée par l'emploi d'une chauffe plus localisée. La Figure 7 présente une comparaison de différentes techniques de chauffe qui ont été testées pour la cuisson ou le séchage d'un même type de produit : les pâtes à base de farine de blé. Ces pâtes sont chauffées par un traitement au four (Baik and Marcotte, 2002; Sakin et al., 2007), sous un rayonnement infrarouge (Ozge-Keskin et al., 2004), dans un four micro-ondes (Ozge-Keskin et al., 2004; Sumnu et al., 1999), par une combinaison de traitements infrarouge (IR) et micro-ondes (Ozge-Keskin et al., 2004 ; Sumnu et al., 1999) et sous un laser bleu (Blutinger et al., 2019). La perte de masse de pâtes céréalieres est représentée en fonction du temps d'exposition. Elle est exprimée en pourcentage de la masse initiale et donne une indication de la perte d'eau de la pâte. Cette représentation est utilisée pour étudier les ordres de grandeur de la perte de masse et du temps d'exposition, étant donnée la variation de l'épaisseur des échantillons traités (de 1 à 40 mm) et de leur teneur en eau initiale (de 0,43 g d'eau/g matière sèche (Ozge-Keskin et al., 2003) à 0,8 g d'eau/g de matière sèche (Sumnu et al., 1999)).

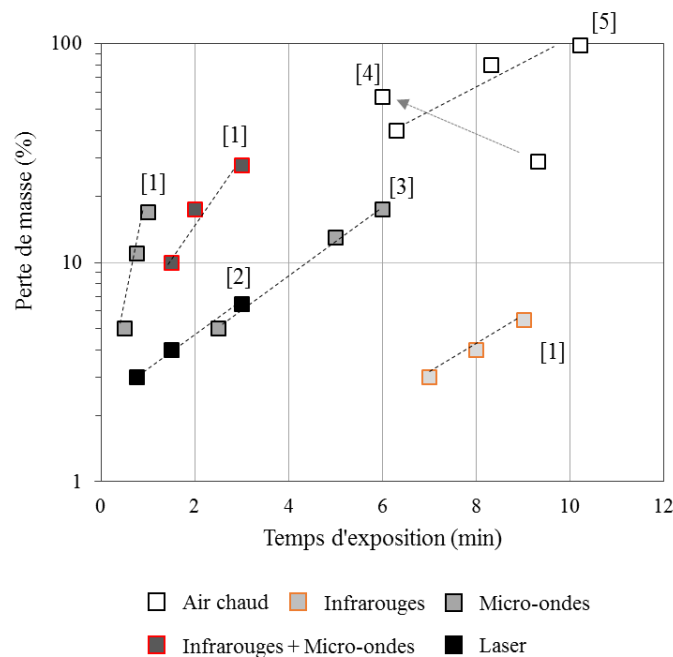


Figure 7 : Perte de masse (%) de pâtes céréalieres en fonction du temps d'exposition pour différentes techniques de chauffe. D'après les données de [1] : Ozge-Keskin et al., 2004; [2] : Blutinger et al., 2019 ; et [3] : Sumnu et al., 1999, [4] : Baik et Marcotte, 2002 ; [5] : Sakin et al., 2007.

Le traitement thermique au four serait le plus efficace pour diminuer drastiquement la teneur en eau dans les pâtes. Les pertes de masse varient entre 30% et 98% dans une couche de pâte d'épaisseur comprise entre 1 mm (Baik and Marcotte., 2002) et 3 mm (Sakin et al., 2007) pour un temps d'exposition entre 6 et 10 min, pour différentes teneurs en eau initiale et températures de four.

Le temps nécessaire pour sécher une couche de pâte de quelques millimètres d'épaisseur est relativement long par rapport au temps nécessaire à l'impression d'une couche de pâte (de l'ordre de la dizaine de mm/s). Cependant l'impression d'objets dans une enceinte dont la température peut être contrôlée, permettrait de coupler l'impression et la cuisson sans manipulation de l'objet imprimé par l'utilisateur et d'optimiser le temps total nécessaire à la production de l'aliment 3D. Pour la même gamme de temps (entre 7 à 9 min), le traitement thermique par infrarouge conduit à une perte bien moins importante de la masse (entre 3 à 5,5%). La cuisson des aliments par infrarouge dépend de la distance de pénétration de l'onde dans le produit. Dans les pâtes céréaliers, elle peut varier de 1 à 7 mm selon la longueur d'onde utilisée et la teneur en eau initiale, positivement corrélée avec la distance de pénétration de l'onde (Datta and Ni, 2002; Skjöldebrand et al., 1988). Le temps d'exposition peut être diminué en variant la longueur d'onde de la source (Wade, 1987). Cette technique serait pertinente pour la cuisson de couches d'aliments imprimés dont l'épaisseur est de l'ordre du millimètre. La perte de masse obtenue pour la cuisson d'une pâte céréalier par un laser est du même ordre de grandeur que pour un traitement sous IR, cependant le temps d'exposition peut être largement réduit. La preuve de concept de la cuisson de pâte par un laser bleu a été faite dans les travaux de Bluntiger et ses coauteurs (2018, 2019). Cependant la pénétration de l'onde reste faible et l'augmentation de la puissance du laser induit un brunissement trop prononcé à la surface de la pâte (Bluntiger et al., 2019). Le traitement en four à microondes permet une perte en masse des pâtes entre 5 et 17% pour un temps variant de 30 s à 6 min selon les auteurs (Sumnu et al., 1999 ; Ozge-Keskin et al., 2004). La puissance du four micro-ondes utilisé est à l'origine de ces variations de temps. Le chauffage par micro-ondes est volumique, la chaleur est générée à cœur dans le produit par effet Joule. Les propriétés diélectriques et par conséquent la capacité d'absorption des micro-ondes sont positivement corrélées avec la teneur en eau dans l'aliment (Gaukel et al., 2017). La combinaison de l'IR et des micro-ondes permet une augmentation de la perte de masse et une diminution du temps de traitement en comparaison d'un séchage par IR (Ozge-Keskin et al., 2004). On soulignera que la chauffe par micro-ondes seul ou en combinaison d'un traitement IR n'est pas indiquée pour le développement d'une croûte dans le cas des produits céréaliers (Sumnu et al., 2005). La chauffe par micro-ondes semble la plus efficace pour diminuer la teneur en eau de l'aliment en un minimum de temps. Néanmoins, intégrer un traitement thermique par micro-ondes sur une imprimante 3D suppose de construire l'imprimante avec des matériaux compatibles avec l'alimentaire et avec le rayonnement des micro-ondes, pouvant augmenter largement le coût de l'imprimante et constitue un défi technologique.

La combinaison de plusieurs procédés de chauffe couplés à l'imprimante permettrait d'optimiser le temps de cuisson. Le matériau peut être préchauffé dans la buse d'impression (chauffe intra-buse) et être extrudé à chaud dans une enceinte dont la température est contrôlée. Un dispositif de chauffe mobile permettrait de suivre le déplacement de la buse et de sécher de façon localisée chaque couche de matériau déposée. Enfin une cuisson de l'objet totalement imprimé permettrait de finaliser la cuisson, de modifier la texture ou de développer des saveurs dans l'aliment imprimé. Le Tableau 3 liste les procédés thermiques identifiés comme ayant le plus de potentiel d'efficacité pour le couplage avec l'impression 3D, en soulignant leurs avantages et inconvénients.

Tableau 3 : Sources de chauffe jugées compatibles pour être associées avec l'impression d'aliment par extrusion.

| | Principe de fonctionnement | Températures atteintes | Applications en alimentaire | Temps de séjour des aliments | Avantages du couplage avec impression 3D | Inconvénients du couplage avec impression 3D | Références |
|---|--|---|---|---|---|---|---|
| Chauffe de l'objet 3D | | | | | | | |
| Mise au contact d'un fluide chaud (air/vapeur/eau/matière grasse) | Conduction et convection de la chaleur. Transfert de chaleur et de matière entre le fluide caloporteur et l'aliment à cuire. | Dépend du fluide caloporteur et de la conductivité thermique de l'aliment: dans un four air peut être chauffé à plus de 1000°C (fours industriels); Température vapeur saturée > 200°C pour environ 16 bar; 100°C pour eau bouillante, 140 à 230°C pour l'huile bouillante, selon l'huile [1] | Largement développée. Cuisson au four déjà employée pour la cuisson des objets 3D alimentaire [2]. Variations des dimensions de l'objet par cuisson frite [3]. | De la minute jusqu'à plusieurs heures. | Techniques matures et robustes. Bonne connaissance des barèmes à employer pour réduire la teneur en eau des aliments. | Développement d'une enceinte isolée dans lequel le fluide sera chauffé potentiellement encombrante sur l'imprimante. Mauvais ratio énergie appliquée/volume de produit chauffé. | [1] Morgan, 1942; [2] Severini et al., 2018; [3] Krishnaraj et al., 2019 |
| Micro-ondes | Chauffage volumique. Echauffement par effet Joule, par la friction entre molécules provoquée par la rotation des molécules d'eau dans le champ électrique. | Températures entre 90°C et 100 °C à cœur dans le produit [4]. | En développement. Séchage de produits céréaliers [5]. | De quelques secondes à la dizaine de minutes en fonction de l'aliment. | Chauffe rapide de l'objet après impression. Peut améliorer la qualité d'impression de l'objet [6]. | Augmentation du coût de l'imprimante. Développement d'une enceinte fermée et sécurisée (rayonnement) augmentant l'encombrement de l'imprimante. Construction avec des matériaux compatibles avec les microondes. | [4]: Perino et Chemat, 2015; [5]: Gaukel et al., 2017; [6]: Yang et al., 2019 |
| Chauffe localisée (couche/couche) | | | | | | | |
| Jet d'air chaud | Transfert de chaleur par conduction et convection d'un jet d'air chaud localisé. | Même capacité que air chaud. L'efficacité du transfert thermique est améliorée. Le temps et/ou la température peuvent être réduits [7]. | Cuisson de pâtes céréaliers dans des fours avec air chaud pulsé [8]. | De quelques seconde à la dizaine de minutes selon les aliments, pour un jet d'air chaud dans une enceinte fermée. | Possibilité de focaliser l'air et de chauffer en des points précis l'aliment. Technique mature. | Encombrement de buse d'impression ou autour du plateau d'impression. | [7]: Walker, 2016; [8]: Yin et Walker, 1995 |
| Infrarouges | Absorption par l'objet des ondes lumineuses (entre 780 et 10 ⁶ nm) et échauffement interne par vibrations moléculaires. | Selon le dispositif IR choisi. Les lampes tungstène et quartz, la température de rayonnement maximal varie entre 2200°C et 1500°C; entre 800 et 200°C pour les éléments chauffants de plus faible intensité [a]. | Cuisson de pâtes céréaliers [9] ou de légumes [10]. Développement en cours pour le traitement post-impression pour la cuisson d'objets 3D comestibles [11]. | De quelques secondes à la dizaine de minutes selon les aliments. | Possibilité de focaliser l'onde et de chauffer en des points précis l'aliment. | Peu flexible car la distance de pénétration des ondes varie d'un aliment à l'autre. Pénétration faible dans des produits céréaliers [12]. Technique non mature dans le domaine alimentaire. | [9]: Wade, 1987; [10]: Nowak et Lewicki, 2004; [11]: Hertefeld et al., 2019; [12]: Skjöldebrand et al., 1988 |
| Laser | Source d'énergie lumineuse (visible, UV et généralement IR) amplifiée, de forte puissance. En fonction du laser on délivrera à l'objet x watts par unité de surface, convertis en chaleur. | Puissance de 1mW à 50kW. Intensité peut être augmentée par focalisation du laser. La température varie de 50 °C pour une utilisation médicale [13] à 1000°C pour la découpe du papier [14] et plus de 1400°C pour la découpe de l'acier [15]. | Test de cuisson de pâte céréalière [16]. | De seconde à la minute pour une application sur des tissus biologiques et la cuisson de la surface de pâtes céréaliers [13],[16]. | Contrôle de l'énergie délivrée très localisée. | Technologie non mature dans le domaine alimentaire. | [13]: Kerbage et al., 2017; [14]: Piili, 2015; [15]: Römer et Meijer, 1995; [16]: Blutinger et al., 2019 |
| Chauffage intrabuse | | | | | | | |
| Résistance électrique | Transfert de la chaleur par contact du matériau conducteur chauffé au produit (conduction). | Jusqu'à 1500°C (selon la nature des résistances). Les éléments sérigraphiés sont pertinents pour cette application. Ils peuvent chauffer à plus de 250°C. | Développée pour des plaques chauffante et fours, ou éléments flexibles sérigraphiés. Employée pour la FDM et impression 3D à chaud d'amidons [17]. | De quelques secondes à la dizaine de minutes. | Technologie robuste. Applicable en sortie de buse. Temps de séjour flexible compatible avec le débit d'extrusion. | Durée de vie des résistances. | [17]: Chen et al., 2019 |
| Induction | Transfert de la chaleur par contact du matériau conducteur chauffé au produit (conduction). | De 50°C (application médicale), [18] à plus de 1000°C (chauffe de l'acier),[19]. | Développée pour le séchage des pâtes alimentaires [20],[21]. Buse d'impression chauffée par induction déjà développée dans l'impression de thermoplastiques [22]. | De quelques secondes à la dizaine de minutes. | Technologie robuste. Applicable en sortie de buse. Temps de séjour flexible compatible avec le débit d'extrusion. | Coût, encombrement de la buse qui devra comprendre un inducteur et un matériau conducteur. | [18]: Lucia et al., 2014; [19]: Fireteanu et Roehr, 2013; [20]: Izuka, 2013; [21]: El-mashad et Pan, 2016; [22]: Jayant et Arora, 2020 |
| Ohmique | Chauffage volumique. Echauffement par effet Joule de l'aliment agissant comme une résistance traversée par le courant et au contact entre deux électrodes. | Température atteinte recensée de 150 °C dans un jus d'orange en 0,68s [23]. Seule limite du chauffage est la conductivité électrique du produit. | Emergent (étude sur conductivité du riz et de la pâte à pain)[24]. Développement pour l'impression 3D alimentaire [25]. | De quelques secondes à la dizaine de minutes [25]. | Temps de séjour compatible avec le débit d'extrusion. Chauffage globalement homogène dans le produit [26]. | Réaction électrochimiques et électrolytiques du produit au contact des électrodes. Dégradation et encrassement des électrodes et risque de formation d'arcs électriques et perte de l'efficacité de chauffage [27]. Zones de points chauds/froids si particules et milieu continu ont des conductivités électriques différentes [26]. | [23]: Leizeron et Shimoni, 2005; [24]: Gally et al., 2016; [25]: Khodeir et al., 2020; [26]: Varghese et al., 2014; [27]: Roux et al., 2016 |

[a]: Rapport de l'industriel Advance Technology. Référence:

https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwj9s_ijk77tAhXqQeAKHQhMDYwQFjACegQIAhAC&url=https%3A%2F%2Fwww.quartzinfrared.com%2FReferences%2Fapplications_of_electric_infrared_heating.pdf&usq=AOvVaw2e_bz9EH4XGA7zhwOUuBP4

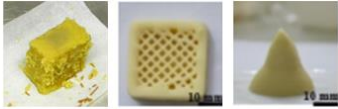

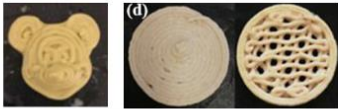

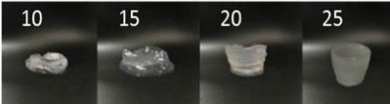
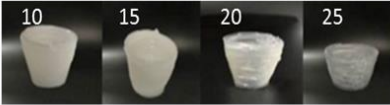

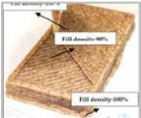
Plusieurs techniques de chauffe à combiner dans l'imprimante sont identifiées comme pertinentes pour la cuisson ou le séchage d'aliments imprimés d'après l'ordre de grandeur du temps nécessaire à la cuisson, la facilité de mise en œuvre et la maturité de la technique de chauffe. La chauffe de la totalité de l'objet pourrait être réalisée par l'application d'air chaud (plus ou moins humidifié) dans une enceinte de température contrôlée. Le temps de cuisson/séchage par cette méthode est compatible avec une chauffe post-impression. La friture peut également être intéressante pour chauffer rapidement des pâtes céréaliers, mais conduit à des variations plus ou moins importantes des dimensions des objets (Lipton et al., 2015). L'air chaud peut également être apporté localement sur la couche de matériau déposée par un système de jet d'air chaud, utilisé dans l'industrie pour diminuer rapidement (en quelques secondes à quelques minutes) la teneur en eau d'un aliment lors de la cuisson au four. La chauffe par contact via des résistances électriques (par exemple des éléments sérigraphiés) ou par induction est caractérisée par une vitesse de chauffe de l'aliment rapide (variant selon l'épaisseur et la nature de l'aliment), ce qui en fait un traitement thermique pertinent pour l'impression à chaud. Ces techniques sont matures comme procédés de chauffe dans l'alimentaire, elles présentent une certaine facilité de mise en œuvre et de développement sur une imprimante, sans augmenter drastiquement le coût de la machine. On pourra souligner que l'imprimabilité des objets imprimés peut être augmentée par l'application d'un traitement thermique. Yang et ses collaborateurs (2019) montrent ainsi que la résolution d'objets imprimés par un jus de mangue gélifié est améliorée après un traitement micro-ondes post impression. Les modifications de la texture des objets par des traitements thermiques de lyophilisation, de congélation ou sous vide n'ont pas été retenues pour cette étude du fait de l'incompatibilité pour le développement d'une imprimante domestique (compacte et économique) bien que ces techniques semblent être intéressantes pour maintenir la rétention de forme des aliments imprimés en 3D (Lille et al., 2018; Yang et al., 2018b ; Lipton et al., 2015).

1.5 Potentiel des ingrédients céréaliers comme matériaux alimentaires

Le lecteur aura sans doute remarqué l'omniprésence des matières premières céréaliers, sous la forme d'additif ou de farine dans les formulations conçues pour l'impression 3D. Ils représentent $\frac{1}{4}$ des formulations référencées par Voon (Voon et al., 2019). Le

Tableau 4 présente quelques résultats d'impression obtenus avec des matériaux céréaliers pour plusieurs paramètres d'impression et dont les formulations incluent différents pourcentages d'ingrédients céréaliers. La farine de blé est régulièrement employée par les auteurs pour structurer les matériaux alimentaires. Le pourcentage de farine et le ratio farine/eau impacteront les propriétés d'imprimabilité du matériau, particulièrement la rétention de la forme de l'objet. Plus la formulation est riche en farine et pauvre en eau, plus la forme de l'objet imprimé est stable après impression (Yang et al., 2018b). Néanmoins, une concentration trop importante en farine peut induire le colmatage de la buse (Lille et al., 2018) ou altérer la finition de l'impression car l'extrusion du matériau est plus difficile (Yang et al., 2018b). L'utilisation de semoule de blé dur a été privilégiée pour l'impression 3D de pâtes alimentaires de formes complexes dans le projet rassemblant l'organisme de recherche TNO et l'entreprise Barilla® (Noort et al., 2017). De nombreux matériaux imprimables contiennent de l'amidon. Les amidons issus des céréales incorporés dans des formulations à différentes proportions permettent d'obtenir une texture de type gel. En fonction de l'origine botanique et du degré de transformation de l'amidon, la concentration requise dans une solution pour imprimer des objets de haute résolution varie : à partir de 15% (p/p) pour du maïs cireux (Lille et al., 2018), de 20% (p/p) pour du maïs non modifié et de 10% (p/p) pour du riz (Chen et al., 2019).

Tableau 4 : Applications et paramètres d'impression de matériaux céréaliers à différentes concentrations d'ingrédients céréaliers (*température d'impression entre 75 et 80°C).

| Ingrédient céréalier | Pourcentage dans la formulation (base humide) | Objets imprimés | Paramètres Impression (hauteur de couche, en mm, vitesse d'impression en mm/s) | Références |
|--|---|---|---|---|
| Farine de blé tendre | 37 à 67% |  | $0,4 \leq \text{hauteur couche} \leq 1$ $6 \leq \text{vitesse impression} \leq 30$ | Severin et al. 2016, 2018 Kim et al. 2019 Liu et al. 2019 Lipton et al. 2010 |
| Semoule de blé dur | Non explicité |  | Non explicité | Noort et al. 2018 |
| Farine de blé à faible teneur en protéines/ gluten | 36 à 56% |  | $1,2 \leq \text{hauteur couche} \leq 2$ $5 \leq \text{vitesse impression} \leq 30$ | Yang et al. 2018 Zhang et al. 2018 |
| Amidon de maïs cireux | 15% |  | hauteur de couche 0,41 mm; Vitesse impression 2 mm/s | Lille et al. 2018 |
| Amidon de maïs | De 10 à 25%* |  | hauteur de couche de 0,8 mm; largeur 2 mm, vitesse d'impression de 20 mm/s | Chen et al. 2019 |
| Amidon de riz | De 10 à 25%* |  | hauteur de couche de 0,8 mm; largeur 2 mm, vitesse d'impression de 20 mm/s | Chen et al. 2019 |
| Son de seigle ou Concentrat de protéines d'avoine | 30% |  | hauteur de couche 0,41 mm; Vitesse impression 2 mm/s | Lille et al. 2018 |
| Farine de millet perle | Environ 22% |  | hauteur de couche 1,6 mm; Vitesse impression 50 mm/s | Varghese et al. 2020 |

Les céréales constituent une part importante de la base de l'alimentation humaine en tant que source de glucides complexes, de fibres et de minéraux. Entre 15 et 37% des apports totaux en glucides des populations européennes proviennent de la consommation de pain (Cust et al., 2009). Les céréales constituent encore la source de glucides principale pour une majorité de la population mondiale (environ 60% des calories consommées dans les pays en développement) (Awika, 2011). Le blé est la seconde céréale la plus cultivée au monde après le riz, et la première cultivée en Europe.

La farine de blé par ses qualités technologiques est utilisée dans la production d'une grande variété de produits céréaliers. Cette diversité est obtenue en premier lieu par une diversité de formulations de pâtes céréaliers et par le développement de différentes textures, grâce à des procédés de mélange et de cuisson. Un aperçu de la diversité des produits à base de farine de blé est donné par la cartographie dessinée en prenant en compte les teneurs en matière grasse, sucre et farine dans la Figure 8.

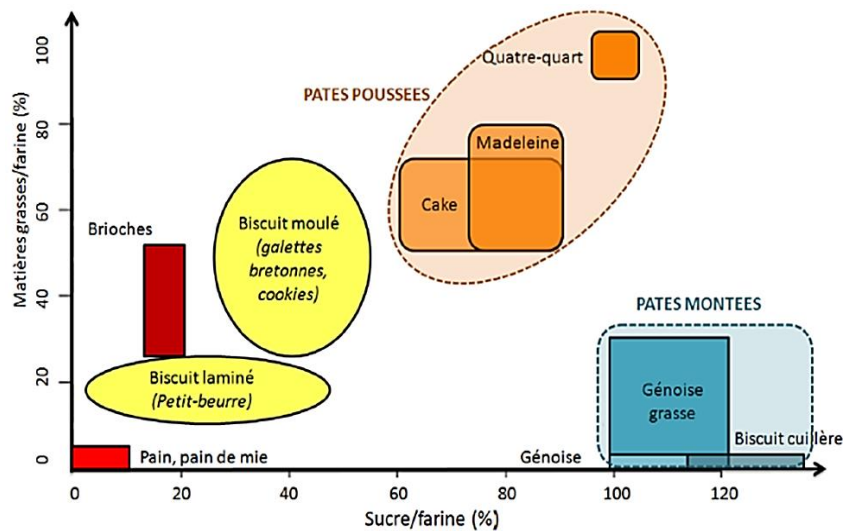


Figure 8: Représentation schématique des grandes classes de produits céréaliers en fonction de leurs proportions respectives en farine, matières grasses et sucres (Dewaest, 2016).

La diversité des compositions associée à des procédés comprenant des opérations unitaires (homogénéisation, incorporation d'air, cuisson, ...) et des itinéraires technologiques différents (ordre des opérations unitaires et de l'incorporation des ingrédients) conduisent à une large gamme de textures. Ainsi, le biscuit laminé est caractérisé par une texture cassante tandis que le cake est caractérisé par une texture moelleuse. Les caractéristiques sensorielles des produits céréaliers en font des aliments appréciés des consommateurs. En 2018, sur 14 pays européens, la consommation de produits de pâtisserie, viennoiserie et pain était en moyenne de 72 kg/personne/an (étude menée par Girafood).

En conclusion, le développement d'un matériau alimentaire à base d'une pâte céréalière est pertinent sur plusieurs points :

- Par traitement mécanique ou thermique, différents auteurs (Severini et al., 2018, Chen et al., 2019 ; Yang et al., 2018b ; Azam et al., 2018 et d'autres) ont utilisé des matières premières céréalières pour piloter les propriétés rhéologiques des matériaux et améliorer leur imprimabilité. Les pâtes formées sont compatibles avec l'impression par FDM ;
- La composition du matériau peut être diversifiée par l'ajout d'ingrédients classiques de la pâtisserie (sucre, matière grasse, ingrédients laitiers) outre la texture, ils participent aux saveurs reconnaissables des produits finis céréaliers ;
- Soumises à un traitement thermique, différentes textures peuvent-être développées selon le procédé de fabrication et la teneur en eau du matériau final.

Chapitre 2. Formulation d'un matériau céréalier : structuration des pâtes de blé par traitement mécanique, thermique et thermomécanique

Dans ce travail, le matériau alimentaire est développé à base de farine de blé dans un objectif de naturalité et d'optimisation de l'utilisation des propriétés fonctionnelles des composés de la farine utiles pour la structuration du matériau.

2.1 Composition d'une pâte de farine de blé

La farine de blé est une des fractions obtenues par la mouture des grains de blé et est en moyenne composée de 8 à 15% p/p d'eau, 70 à 82% p/p d'amidon (base humide), de 7 à 14% p/p de protéines, de 1 à 3% p/p de fibres et d'une faible quantité de sucres solubles et de minéraux (Feillet, 2000).

2.1.1 Le granule d'amidon

Dans le grain de blé, les granules d'amidon sont concentrés dans l'albumen qui constitue un organe de réserve énergétique pour la plante. L'amidon représente entre 54 et 72% du poids sec du grain de blé. Sa structure, sa composition et sa concentration dans le grain sont fonction de l'origine botanique et des conditions de culture. Dans une farine de blé, on distingue des granules d'amidon lenticulaires de diamètre compris entre 20 et 35 μm (granule de type A) et des granules sphériques de diamètre compris entre 2 et 10 μm (granule de type B) (Figure 9). Certains auteurs identifient un 3^{ème} type de granules de diamètre inférieur à 3 μm et de forme irrégulière (granules de type C) (Bechtel et al., 1990; M. Ö. Raeker et al., 1998) souvent considéré, en pratique, comme une sub-population minoritaire (< 3% granules totaux) des granules de type B (Geera et al., 2006) correspondant vraisemblablement aux fragments issus de l'endommagement des amidons.

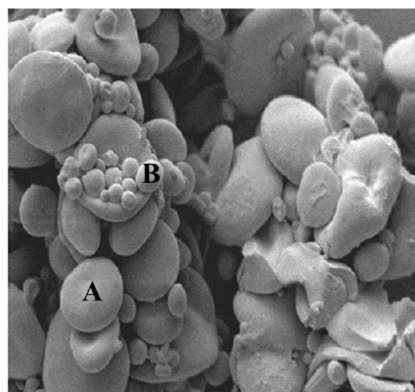


Figure 9 : Granules d'amidon de blé en microscopie à balayage laser X 1000) (Wei et al., 2010). Identification des granules de type A et B.

Le granule est insoluble dans l'eau mais accessible aux enzymes lorsque la plante doit mobiliser ses réserves. Il se compose, en base sèche, de près de 98% de polymères glucidiques, l'amylose et l'amylopectine, et de quelques pourcents de lipides, fibres et de protéines, ces dernières étant localisées à la surface du granule (Schofield, 1994). Les polymères glucidiques sont formés d'un enchaînement d'unités α -D-glucose, reliées entre elles par des liaisons α (1 \rightarrow 4). Le ratio en masse entre amylose : amylopectine dans un granule est d'environ 1 : 3 dans le cas du blé.

L'amylose est essentiellement linéaire et présente un haut degré de polymérisation (DPn d'environ 1000). Dans un milieu aqueux, l'amylose se présente sous la forme de bobines étirées et se structure rapidement en hélices par la complexation avec les lipides de la farine (ou avec d'autres agents tels que des alcools, ou des émulsifiants présents dans les pâtes de farine). La structure hélicoïdale comporte des cavités hydrophobes situées à l'intérieur de l'hélice. Environ 20% (en g/g d'amylose) des groupements hydrophobes de l'amylose sont complexés avec des phospholipides (Bertolini, 2010; Pérez and Bertoft, 2010). Lorsque le granule d'amidon est rompu dans une suspension (par exemple lors d'un traitement thermique et mécanique intense), l'amylose libérée du grain est capable de gélifier la suspension.

L'amylopectine, dont le poids moléculaire se situe entre 50 et 500 kDa est l'une des plus grandes macromolécules synthétisées naturellement connue. La molécule est ramifiée par de nombreux branchements de chaînes d'unité α -D-glucose de faible degré de polymérisation (12 à 30 unités). Grâce à des liaisons α (1 \rightarrow 6). On distingue 3 types de chaînes, classées selon leur environnement immédiat : les chaînes A, les plus externes ne portent pas d'autres chaînes ; les chaînes B, intermédiaires, portent une ou plusieurs autres chaînes; enfin la chaîne C, unique et longue forme le squelette et présente le seul résidu réducteur de la macromolécule (Robin et al., 1974). La présence de branchements représentant entre 4 à 5% des liaisons osidiques totales de la molécule se traduit par des effets considérables sur les propriétés physiques de l'amylopectine par rapport à l'amylose (Pérez, 2000). L'amylopectine est associée au niveau de cristallinité du granule et à la cinétique du gonflement pendant la gélatinisation (Maningat and Seib, 2010).

L'organisation des polymères, très concentrés et peu hydratés, donne au granule une structure semi-cristalline. A l'état natif, la cristallinité du granule d'amidon de blé est estimée à une valeur comprise entre 20 et 39% de l'amidon total (Buléon et al., 1998). L'observation microscopique des granules d'amidon sous lumière polarisée révèle un granule traversé d'une croix blanche centrée sur le hile, identifiée comme « croix de Malte ». De nombreuses études ont été conduites pour déterminer l'architecture du granule d'amidon. Les travaux de Gallant et al. (1997) et de Buléon (1998) ont joué un rôle majeur dans la compréhension de l'organisation du granule d'amidon (Figure 10).

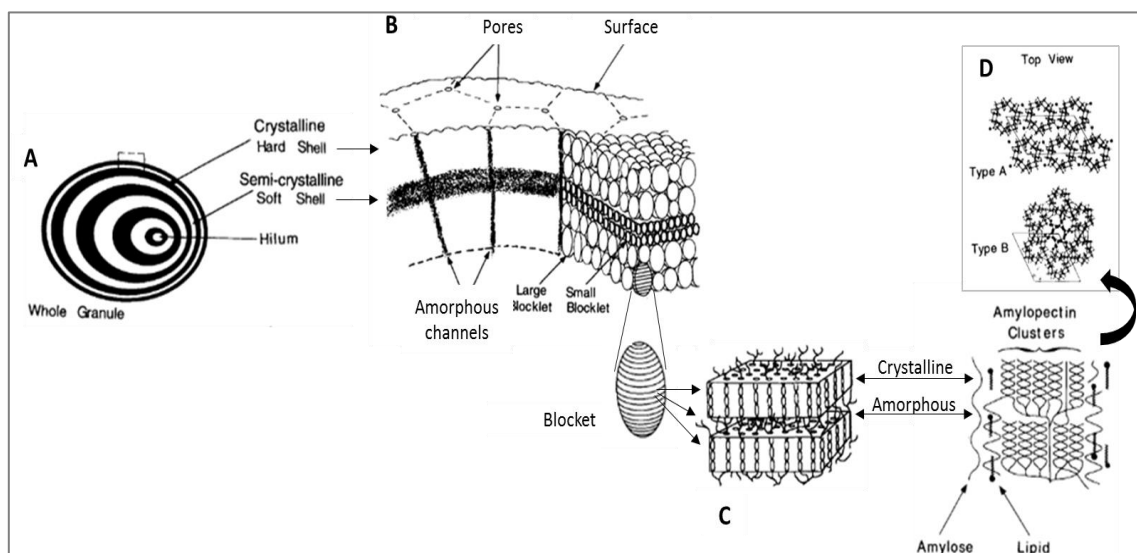


Figure 10 : Structure supramoléculaire du granule d'amidon en alternance de zones cristalline et semi-cristalline (A). Organisation des zones cristallines et semi-cristallines en blocklets (B). Représentation des lamelles cristallines et amorphes des blocklets. (C) La lamelle cristalline est formée par les doubles hélices des chaînes A de l'amylopectine, organisées en clusters stabilisés par les chaînes B de l'amylopectine (D). Les points de branchement des chaînes A et B constituent la lamelle amorphe (Gallant et al., 1997).

Les procédés de mouture (selon leur type, leur intensité et la dureté du grain) provoquent l'endommagement des granules d'amidon. Les granules endommagés sont présents en moyenne à hauteur de 5 à 10% dans les farines. La mouture peut fissurer la surface du granule ou le rompre en fragments de plus petites tailles. Cette modification de la surface conduit à une capacité d'absorption de l'eau nettement supérieure (2 à 4,3g d'eau/g de granules endommagés) à celle des granules intacts (0,37 à 0,87g d'eau/g de granules intacts). La fissuration de la surface induit également une moindre résistance à l'action des amylases, aux traitements acides ou thermiques. Le contenu du granule est répandu dans la phase aqueuse lorsqu'il est chauffé en présence d'eau, sans rupture concomitante du granule.

La capacité d'absorption d'eau et le gonflement du granule d'amidon de blé dépendent des conditions hydrothermiques du milieu et varient également selon l'endommagement des granules, leur composition et leur degré de cristallinité.

2.1.2 Les protéines de la farine

Les protéines sont le second composant majoritairement présent dans la farine de blé. La farine de blé est une source de protéines non négligeable dans l'alimentation humaine. La faible teneur en lysine des protéines de blé implique leur consommation en complémentarité d'autres sources de protéines. Les protéines de la farine ont été dans un premier temps identifiées par la méthode de classification des protéines végétales développée par Osborne (1924) basée sur l'extraction séquentielle dans les solvants suivants : l'eau, une solution saline diluée, un alcool et une solution acide ou basique. Shewry et ses coauteurs (Shewry et al., 1986) ont étayés cette classification par une distinction réalisée sur la teneur en soufre et la masse moléculaire des protéines. Deux grandes classes de protéines sont alors distinguées, les protéines métaboliques, dont les propriétés fonctionnelles dans les pâtes ne sont pas toutes connues et des protéines de réserve, impliquées, en présence d'une certaine quantité d'eau et d'un traitement mécanique, dans la formation d'un réseau protéique tridimensionnel, le gluten. La classification des protéines est donc basée sur leurs propriétés technologiques et sur leurs propriétés biochimiques/génétiques. Au total une centaine de protéines différentes sont présentes dans la farine de blé.

Les protéines métaboliques comportent des albumines et des globulines, avec une prépondérance d'albumines. Ces protéines représentent entre 15 et 20% des protéines totales de la farine (base sèche). Les albumines sont solubles dans l'eau et les globulines dans des solutions salines. Il s'agit de protéines monomériques de faible poids moléculaire ; entre 11 et 30 kDa pour les albumines et entre 1 et 67 kDa pour les globulines. Les peptides et les acides aminés libres font également partie des protéines métaboliques.

Les principales protéines de la farine (entre 80 et 85% des protéines totales) sont les protéines de réserve, ou protéines de gluten et comportent des gliadines et des gluténines. Les gliadines sont des protéines majoritairement monomériques classées en 2 sous-catégories selon leur séquence en acides aminés :

- Les ω -gliadines, plus pauvres en acides aminés soufrés et plus riche en glutamine et proline, de poids moléculaire entre 30 et 75 kDa.
- Les α - β - et γ -gliadines, riches en acides aminés soufrés et plus pauvres en prolamine et glutamine, de poids moléculaire compris entre 30 et 45 kDa. On compte 6 résidus cystéine portés par les α -et β -gliadines et 8 résidus cystéine portés par les γ -gliadines, tous engagés dans des liaisons intramoléculaires.

Les gluténines sont des protéines polymériques solubles dans des solutions d'acide acétique ou alcalines. Elles représentent 40 à 50% des protéines totales de la farine. Elles sont également distinguées en sous unités gluténines de haut poids moléculaire (SG-HPM) et sous unité gluténines de faible poids moléculaire (SG-FPM). Les polymères de gluténine sont stabilisés par des ponts disulfures intra- et intermoléculaires (Tatham and Shewry, 2002). Les larges agrégats de gluténines ainsi stabilisés sont qualifiés par certains auteurs de macropolymères de gluténines. Leur présence entraîne une plus grande élasticité de la pâte, déterminant ainsi la qualité technologique de la farine. Bien que moins nombreux (20% des gluténines), les SG-HPM ont un effet majeur sur les propriétés rhéologiques du gluten et de la pâte (Belton, 2004)

2.1.3 Autres composants de la farine

Les pentosanes sont des polysaccharides non amylacés contenus dans la paroi végétale. Les pentosanes identifiés dans le grain de blé sont les arabinoxylanes et les arabinogalactanes qui représentent 2,5% des glucides totaux dans le grain et 1 à 3% de farine (base humide). Les arabinoxylanes sont constitués d'un squelette d'unité de xylose (100 à 500 unités) reliées en β -(1 \rightarrow 4) sur lequel sont greffés de manière aléatoire des résidus d' α -L-arabinofuranose (sur les carbones 2 et 3). Certains des arabinoses sont estérifiés par une molécule d'acide férulique au niveau de leur carbone 5. En plus faible proportion, les arabinogalactanes sont formés d'un squelette de D-galactose. La solubilité des pentosanes varie selon la taille de la molécule, on estime que 20% de pentosanes sont solubles et 80% de pentosanes sont insolubles. Les arabinoxylanes solubles ont une forte capacité de rétention d'eau, autour de 15 g d'eau/ g de fibre (Feillet, 2000). La viscosité d'une solution peut être augmentée au-delà d'une concentration de 0,2% (p/p) en arabinoxylanes solubles (Rouau et al., 1994). Lors de la formation d'une pâte, la teneur en pentosanes influence la compétition pour l'eau entre les pentosanes, l'amidon et les protéines, pouvant modifier le développement de la pâte. La farine contient également environ 2% de glucides (base humide) sous la forme de saccharose, de maltose et de glucose. Ils sont directement accessibles aux levures et permettent donc d'initier la fermentation anaérobie, étape clé de la fabrication du pain.

Les lipides sont présents à hauteur de 1 à 3% (base humide) dans la farine. Les principaux lipides de la farine sont des triglycérides. À l'échelle de la pâte de farine, les lipides sont impliqués dans la stabilisation des associations protéiques par liaisons hydrogène et hydrophobe notamment lors de la formation d'un réseau de gluten (Pomeranz and Chung, 1978). De plus, l'oxydation des lipides par action de lipoxygénases entraîne leur répartition dans les fractions moins solubles de gluténines. Une partie des lipides interagit par ailleurs avec l'amidon par la formation des complexes amylose-lipides.

La farine est également composée de moins de 0,5% de minéraux et de vitamines (B1, B2, PP et E). La teneur en minéraux dans la farine est approximée par la mesure du taux de cendres. Les minéraux constitutifs sont du phosphore, du potassium et du magnésium. Les lipases sont actives lors du stockage de la farine induisant l'augmentation de la teneur en acides gras libres en fonction de la teneur en eau de la farine, de la température et du temps de stockage.

Enfin, la teneur en eau de la farine est maintenue sous le seuil de 15% (masse farine), afin de permettre le conditionnement sur le long terme de la farine dans les conditions habituelles de stockage.

La plupart des procédés de fabrication des produits céréaliers comprennent une étape de formation d'une pâte et une étape de cuisson de cette pâte. Le mélange farine de blé - eau permet de former une pâte dont la structure et les propriétés rhéologiques dépendent de la

teneur en eau et du procédé de mélange. La cuisson permet la transformation de cette pâte plus ou moins fluide en un produit solide plus ou moins rigide, de propriétés organoleptiques distinctes de la pâte initiale. La structuration des pâtes et des produits céréaliers dépend en majorité des transformations hydrothermiques de l'amidon et des protéines de gluten. Un diagramme d'état positionnant les températures de transition d'état des polymères en fonction de la teneur en eau permet de décrire les transformations et l'évolution des propriétés rhéologiques d'un produit tout au long d'un itinéraire technologique (Condé-Petit, 2001; Cuq et al., 2003; Levine and Slade, 1990)

2.2 Structuration des pâtes céréaliers

2.2.1 Transition d'état de l'amidon et des protéines au sein du diagramme température-eau

A partir des propriétés thermiques de suspensions d'amidon et de gluten humide identifiées dans la littérature, Monnet et ses coauteurs (2019a) proposent un diagramme d'état simplifié de l'amidon et des protéines de la farine (Figure 11).

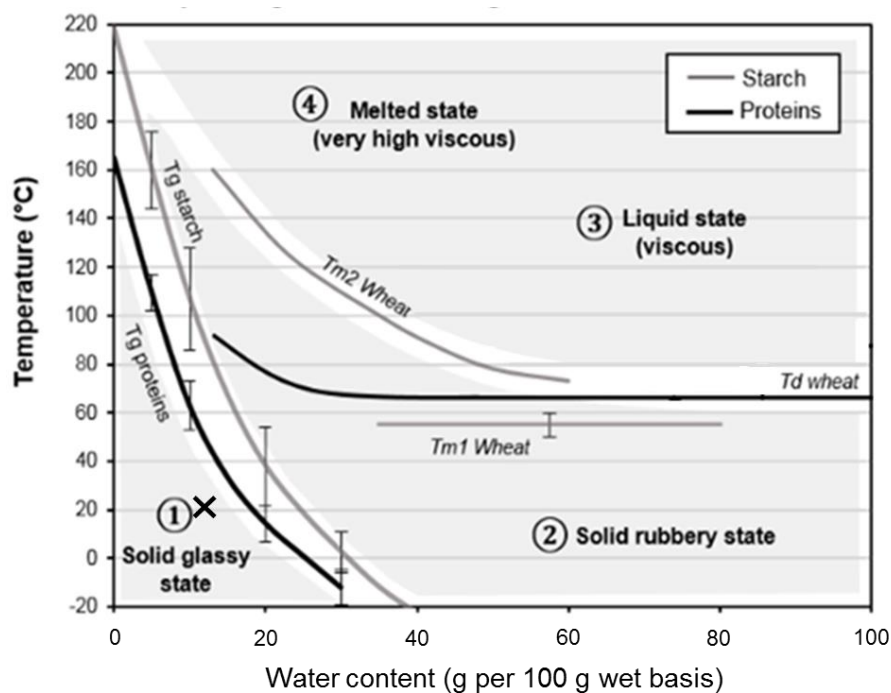


Figure 11 : Représentation schématique du diagramme température-teneur en eau pour l'amidon et les protéines de la farine de blé. La croix noire présente l'état des polymères dans la farine. T_g : température de transition vitreuse ; T_{m1} & T_{m2} : température de fusion de l'amidon T_d : température de dénaturation thermique des protéines. (D'après Monnet et al., 2019a).

Le diagramme d'état de référence en science des polymères établit trois états : l'état vitreux caractérisé par des matériaux rigides et cassants, l'état caoutchoutique caractérisé par des matériaux mous et largement déformables avant la rupture et l'état fondu caractérisé par des matériaux à l'état liquide et de viscosité comprise dans une large gamme. Le passage d'un état à l'autre se fait par l'augmentation de la température couplée ou non à une augmentation de la teneur en eau. L'amidon et les protéines sont caractérisés par une gamme de températures de transition vitreuse, dont le

franchissement par l'augmentation de la teneur en eau conduit à l'état caoutchoutique. La transition de l'état caoutchoutique à l'état liquide ou fondu est fonction de la température de fusion de l'amidon et de la température de dénaturation des protéines. Comme pour le sucre et le chocolat, les températures de transition d'état dépendent de la teneur en eau du milieu. L'eau a un effet dépresseur sur les températures de transition. En s'appuyant sur ce diagramme nous nous intéresserons dans un premier temps à la structuration d'une pâte céréalière issue du mélange entre l'eau et la farine. Dans un second temps, nous présenterons les mécanismes de structuration de la pâte pendant un procédé thermique.

2.2.2 Structuration des pâtes céréalières par procédé mécanique

Transition d'état de l'amidon et des protéines à température ambiante

Dans la farine à température ambiante (<15% d'eau), l'amidon et les protéines sont « figés » dans un état respectivement semi-cristallin et vitreux. Le procédé d'obtention des farines par fragmentation des grains de blé conduit généralement à la formation de deux classes de particules de farine (Monnet et al., 2019b):

- L'une correspondant aux cellules d'albumen individuelles ou regroupées, dont la taille est proche 100 µm.
- L'autre correspondant au granule d'amidon isolé entouré d'une couronne de protéines d'une taille comprise entre 10 et 30 µm.

Sous cette forme, les composés de la farine n'interagissent pas entre eux. La formation d'une pâte nécessite la rencontre des particules de farine avec de l'eau, sous agitation mécanique. L'eau permet la solubilisation de composés solubles (protéines métaboliques, sucres solubles et minéraux) et la désagrégation des particules de farine sous l'action mécanique du mélange permettant l'hydratation des constituants. L'hydratation des polymères au-delà de 25% d'eau (base humide) à température ambiante conduit au passage de la température de transition vitreuse pour les protéines et le changement de l'état vitreux solide à l'état caoutchoutique mou. Sous cette forme hydratée, les protéines insolubles sont capables de se gonfler d'eau ou d'interagir entre elles et de former une matrice protéique continue. Le passage de la transition vitreuse de l'amidon est provoqué par l'augmentation de la mobilité des polymères des zones amorphes du granule, simultanément à l'absorption d'eau (Cuq et al., 2003). Cependant, à température ambiante l'entrée d'eau est limitée (excepté pour l'amidon endommagé) et n'entraîne pas un changement important du volume des granules (Condé-Petit, 2001).

Pour former 100 g de pâte à partir d'une farine T55 standard, différentes quantités d'eau doivent être ajoutées: 15 g d'eau pour une pâte à biscuits et pour les produits extrudés expansés, 32 g d'eau pour une pâte à gâteau, 43 g d'eau pour une pâte à pain, et 60 g d'eau pour une pâte à crêpe ou pancake (Guibert-Martin et al., 2017; Kiszonas et al., 2015; Monnet et al., 2019a).

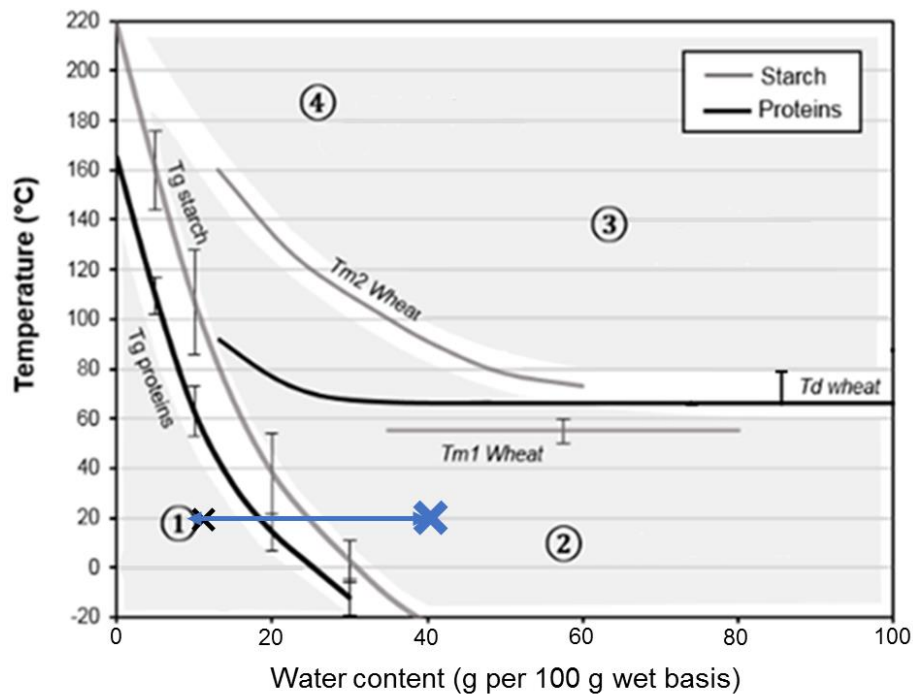


Figure 12 : Positionnement de la gamme de teneur en eau explorée par les auteurs pour la production de matériau céréalier (flèche bleue). ① : état solide vitreux, ② : état solide caoutchoutique ③ : état liquide (visqueux), ④ : état fondu (très visqueux)

Dans le contexte de la formulation d'un matériau alimentaire pouvant être sucré ou salé, et/ou incorporant une diversité d'ingrédient, nous nous intéresserons dans un premier temps à des formulations à base de farine et d'eau, pour une teneur en eau supérieure à 30%, afin de former une pâte homogène et cohésive (Figure 12).

Effet d'un traitement mécanique sur le mélange farine-eau

Le traitement mécanique est la première étape de structuration des produits céréaliers. Le vocabulaire décrivant ce traitement varie selon les applications : il est qualifié de pétrissage et/ou de mélange dans la fabrication des pâtes boulangères et biscuitières alors qu'on parlera de battage dans le cas de la fabrication de pâtes aérées (type pâte à cake). Ce choix du vocabulaire est intimement lié à la nature des opérations unitaires et à leur rôle dans la structuration des pâtes. Plus généralement, le traitement mécanique des pâtes permet :

- La formation d'une matrice macroscopiquement homogène (homogénéisation de la répartition des ingrédients par leur mise en contact avec l'eau et par l'action mécanique).
- Le développement de la pâte (interactions entre l'eau et les constituants, et entre constituants ce qui conduit à une organisation différente au niveau microscopique).
- L'incorporation d'air (incorporation de microbulles d'air de façon simultanée au procédé de mélange et d'homogénéisation des ingrédients).

L'eau ajoutée pendant l'étape de formation de la pâte se répartit entre les composés de la farine. Dans des conditions non limitantes en eau à température ambiante, l'amidon intact capte entre 0,4 et 0,87 g d'eau, l'amidon endommagé entre 2 et 4,3 g d'eau, les protéines entre 1,1 et 2,1 g d'eau et les pentosanes entre 5 et 15 g d'eau, par gramme de composés (Berton et al., 2002, Feillet, 2000). La grande variabilité des mesures provient de la diversité des techniques de caractérisation (Berton et al. 2002).

En fonction de la quantité d'eau ajoutée et de la composition de la pâte, une compétition pour l'eau entre les différents ingrédients/composants y prend place. Cette compétition influence les propriétés viscoélastiques et les propriétés thermiques de la pâte.

L'action mécanique permet aux protéines gonflées de se rencontrer et d'interagir. Le développement d'une matrice protéique formant un réseau tridimensionnel, le gluten, a été largement étudié dans la littérature. L'organisation des protéines résulte de différentes modifications physicochimiques simultanées des protéines insolubles sous l'effet de leur interaction avec une partie de l'eau ajoutée et de l'énergie mécanique apportée par le pétrissage. La première étape conduit à des modifications de conformation des gluténines hydratées. L'oxydation de la fonction thiol (groupe SH) des acides aminés soufrés des gliadines et des gluténines engendre la formation de ponts disulfures respectivement intra et intermoléculaires. Cependant ces liaisons ont une durée de vie finie du fait des réactions d'oxydo-réduction qui s'enchaînent et permettent de faire et défaire ces liaisons. L'action mécanique entraîne le déplacement des différents sites réactifs les uns vis-à-vis des autres et la formation de ponts disulfures à partir de groupes SH provenant de ponts disulfures précédemment formés sur d'autres résidus cystéines. Ces actions répétées d'agrégation et de dissociation des macromolécules déterminent la nature transitoire du gluten (Schiedt et al., 2013). Les macromolécules forment alors un réseau tridimensionnel de filaments protéiques interconnectés de plusieurs micromètres, stabilisé par des liaisons non covalentes (hydrogènes, hydrophobes entre acides aminés hydrophobes et de Van der Waals). Les forces en présence lors du mélange impactent l'orientation des polymères. En début du mélange les gluténines sont plus ou moins reliées et orientées aléatoirement dans la pâte. Avec l'augmentation des forces de cisaillement et d'élongation appliquées pendant le pétrissage, les gluténines s'étirent et s'alignent permettant une augmentation de la formation de liaisons covalentes avec d'autres protéines (Létang et al., 1999). Il est maintenant admis que les gliadines sont responsables du comportement visqueux du réseau et déterminent son extensibilité tandis que les gluténines apportent l'élasticité au réseau (Eliasson et Larsson, 1993). Le contrôle du temps de mélange est un paramètre important du développement du réseau de gluten.

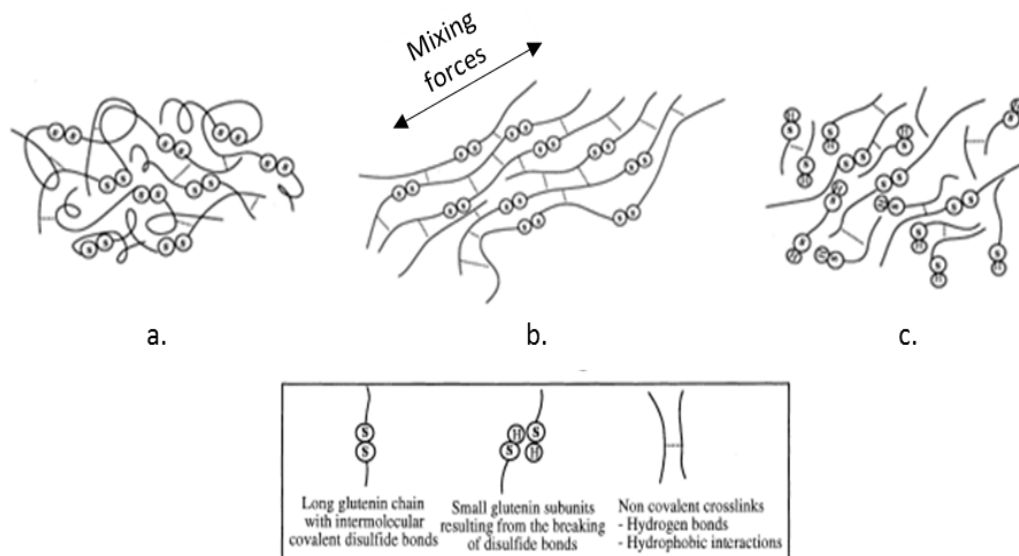


Figure 13 : Développement du gluten au niveau moléculaire. Début du mélange (a), temps optimal du développement (b) et sur-pétrissage de la pâte (c) (Létang et al., 1999).

Il existe un temps optimal de développement pour lequel la consistance et l'élasticité de la pâte sont maximales reflétant la présence d'un réseau protéique complètement développé (Figure 13.b).

L'augmentation du temps de pétrissage au-delà d'un temps de développement optimal de la pâte induit la diminution de la consistance et de l'élasticité des pâtes, et entraîne le sur-pétrissage de la pâte (Figure 13.c). D'après Létang et ses coauteurs (1999) des temps de pétrissage excessifs provoquent la dépolymérisation des gluténines par rupture des ponts disulfures. Le sous pétrissage désigne un traitement mécanique ne permettant pas d'atteindre le développement maximal des pâtes (Figure 13.a).

La microscopie confocale est un outil pertinent pour observer le développement du gluten. La Figure 14 montre le développement du réseau protéique (protéines représentées en noir) dans une pâte à pain pétrie dans un mixeur planétaire à différents temps du mélange. Après quelques minutes de mélange, les protéines sont sous forme d'amas individualisés. La taille de ces amas augmente avec le temps de pétrissage du fait de l'agrégation des protéines. En atteignant un temps de mélange proche de celui considéré comme optimal pour le développement de la pâte, les larges agrégats protéiques se connectent et s'étirent. La formation des filaments de gluten est amorcée. Au temps de développement optimal, les protéines forment des filaments connectés qui donnent au gluten son élasticité. Le passage d'agrégats filamentaires à des filaments plus fins et connectés est réalisé en 5 min soit 10% du temps total tandis que l'amorçage du réseau représente 90% du temps de mélange.

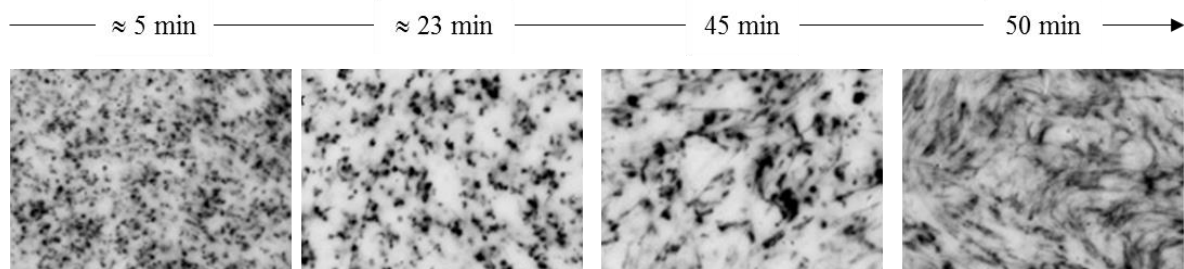


Figure 14 : Images d'une pâte type pâte à pain (51g d'eau/100 g de pâte) à différents temps du mélange. Les protéines sont représentées en noir. 50 min est le temps nécessaire pour le développement idéal de la pâte (Images de Van der Mijnsbrugge et al., 2016).

Lorsqu'on augmente l'hydratation de la pâte au-delà de 50 g d'eau pour 100 g de pâte, la formation du réseau de gluten est moins rapide voire impossible. La fréquence d'interaction des protéines est diminuée par l'effet diluant de l'eau. (Jekle and Becker, 2011) observent par microscopie confocale la diminution du niveau de connexion entre les filaments de gluten lorsque la teneur en eau augmente dans des pâtes à pain. Néanmoins certaines études (Auger et al. 2008, Van der Mijnsbrugge, 2016) concluent que les interactions protéiques et le développement d'un réseau protéique peuvent structurer des pâtes très hydratées en allongeant les temps de mélange de l'ordre d'un facteur 5. Auger et ses coauteurs (2008) soulignent que l'observation des interactions protéiques dans des pâtes de différents teneurs en eau permettrait de décrire plus précisément les phénomènes physicochimiques à l'origine de la formation de gluten.

Le réseau de gluten confère à la pâte des propriétés viscoélastiques déterminantes dans la qualité des pâtes pour la fabrication de produits de panification. L'étape de pétrissage permet l'incorporation d'une quantité définie d'air. Elle permet aussi la formation d'une pâte continue et relativement imperméable aux gaz, ce qui, lors de la fermentation, empêche la perte d'une partie des gaz (CO_2 et O_2) et contribue à faire lever la pâte. Si le réseau protéique est trop élastique et trop tenace, le gonflement de la pâte pendant la fermentation est limité, le gaz formé ne permettant pas de déformer la pâte. Si le réseau est trop faible, les gaz s'échappent de la pâte qui ne gonfle pas.

La structuration des pâtes céréalieres n'implique pas systématiquement la formation d'un réseau protéique. Dans les pâtes à gâteaux, dont l'hydratation est d'environ 30 g d'eau/g pâte, les protéines du gluten forment des amas non connectés entre eux (Dewaest et al., 2017). Dans une pâte faiblement hydratée (en deçà de 20 g d'eau/g de pâte, comme les pâtes biscuitières), le développement du réseau protéique n'est pas désiré. La limitation du développement du réseau de gluten dans ces pâtes permet de diminuer la rétractation des biscuits après laminage (Contamine et al., 1995) et l'augmentation de leur dureté après cuisson (Manohar and Rao, 1997). Dans le cas du développement d'un matériau céréalier pour impression 3D, l'élasticité de la pâte peut également conduire à des défauts d'impression, du fait de la rétraction de la couche de pâte déposée. Le réglage des paramètres d'impression est alors important pour anticiper ce phénomène (variation de la vitesse et du débit d'impression).

L'effet de l'hydratation et du procédé de mélange sur la structuration des pâtes sont intimement liés. Sans apport mécanique, la répartition de l'eau et des éléments peut être hétérogène et conduire à une hydratation partielle. De plus l'impact du mélange sur l'étirement et l'orientation des gluténines en fait un paramètre pour contrôler le développement du gluten. L'énergie apportée à la pâte par le traitement mécanique (pétrissage ou battage) est un paramètre de premier ordre sur la structuration des pâtes. Elle se décompose en énergie mécanique qui dépend de la vitesse et de la durée de mélange pour une géométrie fixée et en énergie thermique qui résulte de la friction des éléments constitutifs des pâtes. Le système de mélange le plus largement utilisé dans l'industrie céréalier est le pétrin. Jongen et ses coauteurs (2003) ont démontré par la modélisation que les pétrins induisaient de multiples mouvements de la matière dans les pâtes provoquant une déformation élongationnelle, une déformation rotationnelle et la rotation des corps particuliers rigides, sans impact en terme de déformation. La combinaison entre le design du pétrin (ou de la cuve de mélange) et la géométrie du mobile est réfléchi pour l'application de ces déformations et l'incorporation d'air. Pour la production de cake aéré, des batteurs équipés d'un outil permettant le foisonnement de la pâte (fouet) sont employés et l'énergie apportée ainsi que le type de cisaillement différent de ceux mis en œuvre dans le pétrissage. Le temps de traitement varie selon l'application : entre 5 à 15 minutes dans le cas de la production de gâteaux, de l'ordre de 15 à 20 minutes pour les pâtes de boulangerie et 5 à 10 min en biscuiterie (Feillet, 2000; Manohar and Rao, 1999; Olewnik and Kulp, 1984). En augmentant la vitesse de mélange, le temps de développement optimal de pâtes boulangères peut être réduit (Auger et al., 2008) et la quantité d'air incorporé dans des pâtes à cake et à biscuit peut être augmentée (Kilborn and Tipples, 1972; Massey et al., 2001). L'impact de l'énergie spécifique apportée à la pâte (specific mixing energy, SME), de la température de la pâte pendant le mélange, du type de pétrin et du temps de mélange sur les propriétés rhéologiques des pâtes a été étudié par de nombreux auteurs. Le lecteur pourra se référer aux travaux de Cappelli et ses coauteurs (2020) qui ont proposé un travail de revue bibliographique reprenant de façon exhaustive les principaux effets du pétrissage sur les propriétés rhéologiques des pâtes céréalieres et la qualité des produits finis céréaliers.

En résumé, la structuration des pâtes par traitement mécanique correspond à la formation de matrices majoritairement homogène à l'échelle macroscopique composées d'une phase continue formée par l'eau, les solubles et les protéines de gluten insolubles dans laquelle les granules d'amidon (ainsi que la matière grasse et les bulles d'air) sont dispersés de manière homogène. Les protéines de gluten peuvent former un réseau tridimensionnel dans certaines conditions de teneur en eau et de mélange, dans lequel l'amidon et les lipides sont enchâssés. Si les conditions de développement du gluten ne sont pas réunies, les protéines insolubles forment des amas non connectés entre eux pouvant incorporer des granules d'amidons. Le procédé de mélange et la composition des pâtes sont les principaux paramètres pilotant la structuration et les propriétés rhéologiques des pâtes.

Bloksma (1990) souligne l'importance de l'échelle d'observation de la pâte pour interpréter le comportement rhéologique des pâtes céréalieres. Un exemple des différents niveaux d'observation de la structure de pâte à pain est proposé dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Niveaux de résolution pour l'observation des pâtes de farine de blé (pain) (Amemiya and Menjivar, 1992)

| Niveaux de résolution | Phases à distinguer dans la pâte |
|-----------------------------------|---|
| Millimètre > 1 mm | Matrice continue liquide, dans laquelle sont dispersées des bulles de gaz |
| Microscopique > 0,1 μm | Matrice protéique continue, dans laquelle sont dispersés des granules d'amidon |
| Moléculaire > 0,1 nm | Phase continue aqueuse contenant les protéines solubles, dans laquelle sont dispersées les protéines insolubles |

Rhéologie des pâtes de blé

La rhéologie mesure la relation entre la déformation ou la vitesse d'écoulement d'un produit et les contraintes qui lui sont appliquées. Les propriétés rhéologiques des pâtes céréalieres, en fonction de leur composition (type de farine, additifs et ingrédients usuels, teneur en eau) et du procédé de mélange (vitesse, temps, design du mélangeur) ont été largement discutées dans la littérature (Doublier, 1981; Hibberd, 1970; Larsson and Eliasson, 1996; Navickis et al., 1982). On peut distinguer des méthodes de caractérisations rhéologiques empiriques et des méthodes fondamentales, chaque groupe présentant des points d'intérêt pour la caractérisation des pâtes.

Méthodes empiriques

Estellé et ses coauteurs (2011) proposent une définition de la rhéologie empirique : « Lorsqu'au moins une des grandeurs, contrainte ou déformation, ne peut pas être calculée moyennant des approximations acceptables (ou justifiées), on parle de rhéologie empirique ». Les méthodes de caractérisation rhéologique empiriques sont largement utilisées dans le secteur céréalier. Elles répondent aux attentes des acteurs du secteur pour la caractérisation rapide des propriétés fonctionnelles des matières premières (farines), pâtes et produits finis. Les outils tels que le Farinograph (Brabender, US), le Mixolab (Chopin, F) ou l'Alvéographe (Chopin, F) sont utilisés (depuis plus de 80 ans dans le cas du Farinograph et l'Alvéographe) pour caractériser la capacité d'absorption d'eau de la farine, le temps de mélange nécessaire au développement de la pâte, le travail à fournir pour la pétrir, son extensibilité et son élasticité. Les essais de compression, pénétrométrie ou d'analyse du profil de texture par des texturomètres (développés par Brookfield ou TA Instruments) permettent de déterminer la consistance ou l'étalement des pâtes ou bien la dureté et la friabilité des produits cuits (Bourne, 1990). Ces méthodes permettent de mesurer les propriétés des produits en mimant des conditions de contrainte proche de leur application (ex : pétrissage des pâtes, section et mastication d'un biscuit). Le comportement des produits sous de faibles et de larges déformations peut être étudié par ces méthodes. Cependant, ces techniques sont employées uniquement pour des études comparatives, les résultats obtenus dépendant du dispositif expérimental (appareil de mesure, design de la géométrie) et des interactions entre le produit et le dispositif (adhésion à la cellule de mesure ou glissement).

Méthodes fondamentales

L'étude du comportement des pâtes céréalieres sous de faibles déformations est importante pour comprendre la relation entre de la structure des pâtes et leurs propriétés viscoélastiques. Les mesures en mode oscillatoire, sous de faibles déformations et dans la zone de pseudo-linéarité viscoélastique constituent un mode de caractérisation très répandu des pâtes à base de farine de blé. Dans ces conditions, la structure de la pâte n'est pas détériorée par la mesure. Le domaine de linéarité des pâtes de farine de blé est étroit : la sortie du domaine de linéarité a été établie autour de 0,2 % de déformation (Berland and Launay, 1995a; Dus and Kokini, 1990; Weipert, 1990) dans des pâtes boulangères et des pâtes à biscuits (Contamine et al., 1995). Dans ce domaine de déformation, le module de cisaillement complexe G^* (Pa) s'écrit comme la somme d'une composante réelle, le module conservatif (G' , Pa) et d'une composante imaginaire, le module dissipatif (G'' , Pa). Le module conservatif caractérise l'énergie restituée au produit après déformation. Le module dissipatif caractérise l'énergie dissipée pendant la déformation. La viscosité complexe, η^* (Pa.s), correspond à la viscosité mesurée en régime harmonique, aux petites déformations pour lesquelles le produit n'est pas déstructuré. Pour les pâtes céréalieres, le modèle décrivant l'évolution de η^* lorsque la fréquence augmente (ω , en rad.s^{-1} ou f , en Hz) est une loi de puissance (Amemiya et Menjivar, 1992; Berland et Launay, 1995a). Les valeurs du G' sont supérieures à celles du G'' sur l'ensemble de la gamme de fréquence classiquement étudiée dans la littérature (de 0,1 à 10Hz ou 0,2 à 20 rad.s^{-1}). Cette observation traduit des propriétés d'un liquide très élastique, pour lequel l'énergie conservée est supérieure à l'énergie dissipée ($\tan \delta < 1$). Le

Tableau 6 donne un aperçu des niveaux des modules conservatif et dissipatif, mesurés dans le domaine de pseudo-linéarité, à une fréquence de 1Hz, dans des pâtes céréalieres de différentes compositions.

Tableau 6 : Modules conservatif et dissipatif et facteur de perte de pâtes céréalieres de différentes compositions.

| Systèmes | Composition | Conditions de mesures | G' (Pa) | G'' (Pa) | Tan delta | Références |
|-------------------------------------|---|-----------------------|-----------|------------|-----------|------------------------------------|
| Pâte à pain | 39 % eau ,61 % farine | 6 rad/s | 35 000 | 10 000 | 0,29 | Navickis et al., 1982 |
| | 47 % eau ,53 % farine | 6 rad/s | 1 500 | 1 000 | 0,67 | |
| Pâte à pain (43 g d'eau/ 100g pâte) | 17,5 % protéines ^a | 6 rad/s | 10 000 | 5 000 | 0,50 | |
| | 10,3 % protéines ^a | 6 rad/s | 7 000 | 3 000 | 0,42 | |
| Pâte à cookie | 20 % eau, 56 % farine MG ^b , Sucre | 1 Hz | 95 000 | 20 000 | 0,21 | Milašinovic Šeremesic et al., 2013 |
| Pâte à cake | 19 % eau (œufs) 30 % farine MG ^b , Sucre | 1 Hz | 400 | 300 | 0,75 | Hesso et al., 2015a |

^a : Protéines de la farine, ^b : Matière grasse

Dans les pâtes à pain la viscoélasticité est pilotée par le développement du réseau élastique de protéines du gluten. Une augmentation de la teneur en eau dans les pâtes, diminue fortement les modules G' et G'' (Hibberd 1970, Dreese, 1988, Berland and Launay, 1995b). Les propriétés du réseau de gluten sont également fonction de la composition de la farine. L'augmentation de la teneur en protéines dans la farine entraîne en général une augmentation de G' et de G'' (Navickis et al., 1982).

Dans les pâtes à cake, la présence d'autres ingrédients comme le sucre ou la matière grasse liquide, limite le développement du réseau de gluten (van der Sman and Renzetti, 2019) et induit la diminution des modules G' et G'' . En effet ces ingrédients modifient le mécanisme d'hydratation des protéines de gluten allongeant le temps nécessaire pour le développement du réseau (Kweon et al., 2014; Owelnik and Kulp, 1984).

Si les études aux faibles déformations donnent des informations sur la viscoélasticité des pâtes, les études du comportement rhéologique aux grandes déformations permettent de se rapprocher du comportement du matériau dans des conditions plus proches des conditions réelles de traitement mécanique au cours du procédé de fabrication. On étudie alors la déstructuration du matériau en appliquant des contraintes au-delà de la contrainte seuil. Pour les pâtes céréalieres comme pour la majorité des aliments, la viscosité décroît lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Les pâtes sont donc des fluides rhéofluidifiants, présentant un comportement à l'écoulement complexe (Lefebvre, 2009).

Après la fabrication de la pâte, le procédé de fabrication des produits céréaliers se poursuit par la mise en forme des produits (pâton, laminage des pâtes à biscuits, dépôt dans des moules de cuisson), puis une étape de fermentation dans le cas des produits de panification, avant l'étape finale de cuisson. Lors de la cuisson, des réactions physicochimiques impliquant notamment l'amidon et le gluten et des réactions physiques pilotent une nouvelle étape de structuration de la pâte. Cette structuration est associée à une nouvelle texture qui caractérise le produit fini.

2.3 Structuration d'une pâte de farine de blé par traitement thermique

2.3.1 Transition d'état des polymères et réactions physicochimiques au cours du traitement thermique

Le traitement thermique au four est la technique de cuisson la plus répandue pour la transformation des pâtes céréalieres, bien que certaines recettes mettent en œuvre la cuisson par un procédé d'extrusion, par la mise au contact d'eau chaude ou bouillante (pochage de la pâte ou pâte bouillie), ou d'huile bouillante (bain de friture ou cuisson à la poêle). Les conditions hydrothermiques de la pâte sont modifiées par le traitement thermique, provoquant ou non une diminution de la teneur eau dans la pâte avec l'augmentation de la température. En prenant un matériau alimentaire correspondant à une pâte de blé contenant 40g d'eau/ 100g de pâte (Liu, Liang et al., 2019), le traitement appliqué permet la transition d'état des polymères avec une modification potentielle de la structure de la pâte.

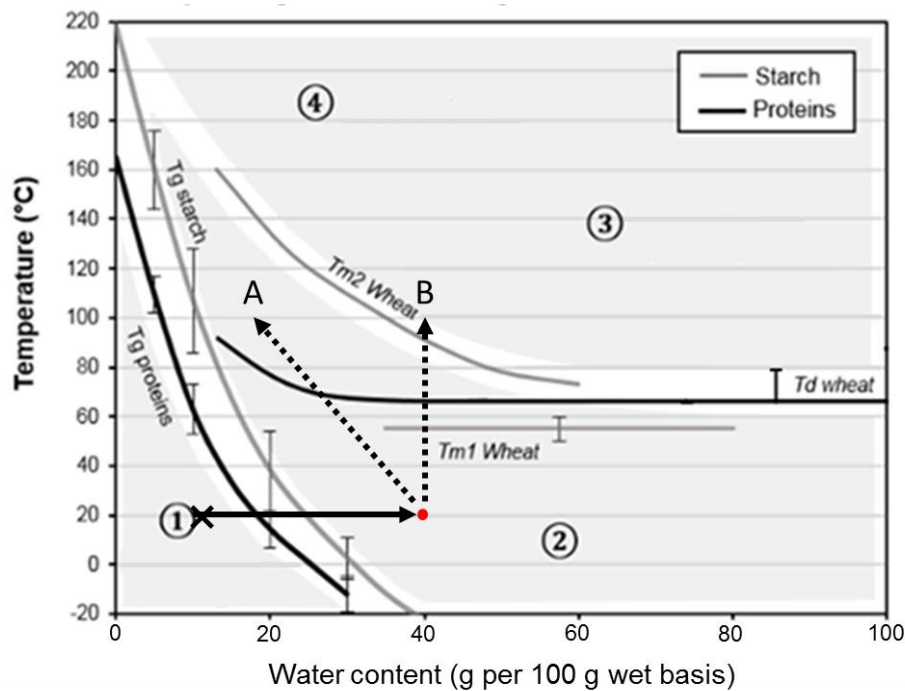


Figure 15 : Itinéraire thermique d'une pâte à 43g d'eau (pour 100g de pâte) utilisée comme matériau alimentaire selon un procédé diminuant la teneur en eau dans la pâte (A) et un procédé maintenant la teneur en eau constante (B). ① : état solide vitreux, ② : état solide caoutchoutique ③ : état liquide (visqueux), ④ : état fondu (très visqueux) (Inspiré de Monnet et al., 2019a).

L'application d'un traitement thermique modéré (100°C) conduit à la dénaturation des protéines de la farine. La température de dénaturation des protéines de gluten est stable entre 55 et 75°C pour une teneur en eau supérieure à 30 g d'eau (100g de pâte), (Schofield et al., 1983) et augmente à 85°C dans des pâtes de teneur en eau inférieure à 20% (Leon et al., 2003). La dénaturation des protéines correspond à un réarrangement de la structure tertiaire protéique pour retrouver un équilibre de conformation. Les changements de structure entraînent des changements de solubilité des protéines pouvant conduire à l'agrégation de protéines. Lors du traitement thermique, les albumines et les globulines sont d'abord dénaturées suivies par les gliadines puis les gluténines. L'effet de la température induit un réarrangement des protéines insolubles suivant un mécanisme en 2 étapes décrit par Domenek et ses collaborateurs (2003) : la première étape est un dépliage réversible des gluténines suivi par la formation de nouveaux ponts disulfures pour stabiliser les chaînes protéiques entraînant la formation d'agrégats protéiques composés de gluténines et de gliadines. La réorganisation des protéines entraîne une modification des propriétés rhéologiques du gluten. Wang et ses collaborateurs (2017) ont suivi l'effet de l'augmentation de la température sur le module conservatif et le $\tan \delta (=G''/G')$ du gluten humide (18% de gluten, p/p). Ils observent la diminution de G' de 25 à 60°C, avant une augmentation rapide de G' après 60°C et la formation d'un solide viscoélastique ($\tan \delta$ inférieur à 1). Sous l'action de la température les protéines de la farine forment une matrice protéique élastique. Les propriétés viscoélastiques de cette matrice sont dépendantes des paramètres du procédé thermique (Lagrain et al., 2005) et de la composition de la phase continue. Il a notamment été démontré que le traitement thermique de mélanges de gluten et de protéines sériques conduisait à la diminution de l'élasticité de la matrice de protéines de gluten dénaturées par des interactions non covalentes et covalentes (ponts disulfures) entre les protéines sériques et les protéines de gluten (Lupano, 2000). La dénaturation des protéines conduit à une libération de l'eau d'hydratation, au profit des transformations de l'amidon lors du chauffage de la pâte de blé.

La transition de l'amidon de l'état caoutchoutique à l'état fondu ou liquide est totale lorsque la gamme de températures de fusion (T_{m1} et T_{m2}) du granule est franchie. La fusion du granule se fait en plusieurs étapes : i) la fusion rapide d'une partie des cristaux au passage de T_{m1} , ii) la fusion lente des cristaux résiduels au passage de T_{m2} et iii) la fusion des complexes amylose-lipides (T_{m3} , non représentée) (Condé Petit, 2001). L'effet dépressur de l'eau sur la gamme de T_m a été démontré dans la littérature (Donovan, 1979; Eliasson, 1980). Pour une teneur en eau inférieure à 20%, la température de fusion varie entre 140°C et 200°C (Cuq et al., 2003). De 35 à 60% d'eau la gamme de température de fusion définie par T_{m1} et T_{m2} s'élargit de 55 °C à 90°C. T_{m3} varie entre 140 et 100°C (Vanin et al., 2009). Au-delà de 60% d'eau, T_{m1} varie autour de 60°C (Bertolini, 2010; Condé-Petit, 2001) et T_{m3} autour de 90°C (Vanin et al., 2009). Les températures de fusion correspondent à l'énergie thermique nécessaire à la fusion des zones cristallines du granule. Cette fusion des cristaux est simultanée à une entrée d'eau importante dans le granule.

L'observation d'une suspension d'amidon chauffée au-delà de 60°C révèle la disparition de la croix de Malte, soit la perte de l'organisation radiale des polymères, suivie par une augmentation du volume des granules absorbant l'eau du milieu. À l'échelle nanométrique, la gélatinisation est un phénomène de dégradation partiellement irréversible de la structure semi-cristalline du granule. Elle est observée lors d'un procédé thermique en présence de suffisamment d'eau. L'analyse calorimétrique différentielle est utilisée pour déterminer les températures de début de gélatinisation et de vitesse maximum de réaction (pic) et l'énergie associée à cette transformation (aire sous le pic). Ces mesures sont couramment réalisées à une vitesse de chauffe de 10°C/min. En fonction du système étudié (échantillon et type de capsule), cette vitesse de chauffe peut néanmoins surestimer la température de gélatinisation (Yu and Christie, 2001). La température de début de gélatinisation se stabilise autour de 60°C lorsque la teneur en eau est supérieure à 30% dans une suspension d'amidon-eau (Beleia et al., 1996) et correspond alors à T_{m1} .

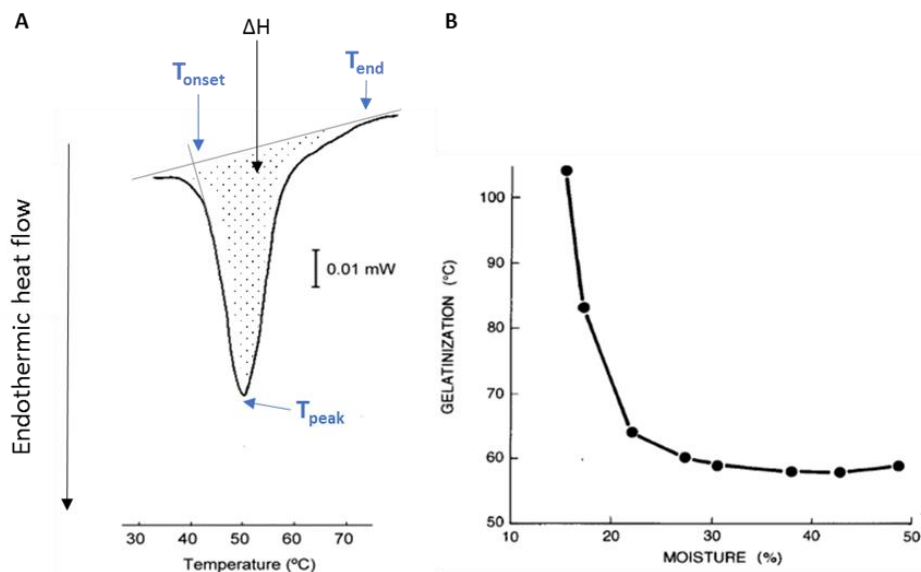


Figure 16 : Détermination des températures de début (T_{onset}), maximale (T_{peak}) et de fin (T_{end}) de gélatinisation et de l'enthalpie de la transformation (ΔH) dans une suspension d'amidon 10%(p/p) (rampe de température : 10°C/min), (données de Kohyama et al., 2004) (A). Effet de la teneur en eau sur la température T_{onset} de mélange eau-amidon (d'après Beleia et al., 1996) (B)

Dans des conditions d'excès d'eau (60 g d'eau/100 g de suspension) (Condé Petit, 2001), la gélatinisation d'un granule d'amidon de blé permet l'augmentation du volume du granule initial d'un facteur 2,5 à 6 (Tester and Morrison, 1990).

Le pouvoir de gonflement de l'amidon traduit la capacité de rétention d'eau de l'amidon par liaison hydrogène au sein du granule. Il est corrélé négativement avec le taux d'amylose et positivement avec les températures de gélatinisation (Sasaki and Matsuki, 1998). En absorbant l'eau et en encombrant le milieu, le granule réduit la mobilité des objets en suspension dans la pâte et pilote l'augmentation de la viscosité du mélange.

Dans une pâte, l'augmentation importante de la viscosité sous un traitement thermique résulte de la gélatinisation de l'amidon et de l'agrégation des protéines dénaturées. De nombreux auteurs décrivent une augmentation exponentielle de la viscosité, du module conservatif et du module complexe dans des pâtes de blé pour une température appliquée supérieure à la température de début de gélatinisation (Campos et al., 1997; Champenois et al., 1998; Eliasson, 1986; Vanin et al., 2018).

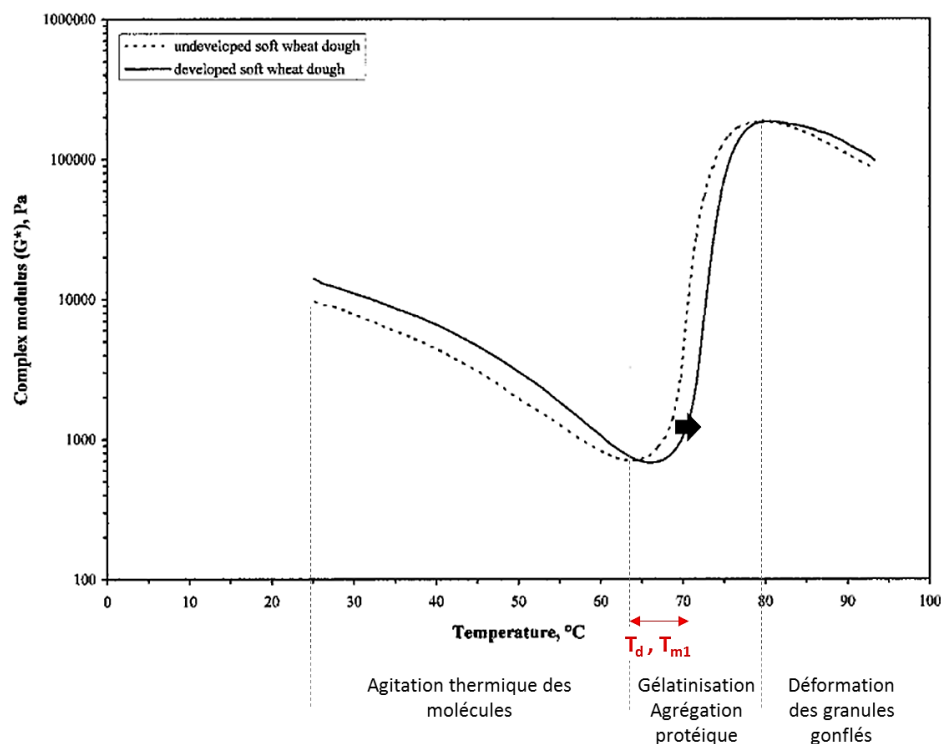


Figure 17 : Évolution de G^* pour une pâte non développée (sans réseau de gluten) et une pâte de blé structurée par un réseau de gluten sous un traitement thermique (1Hz, 1°C/min, 0,2% de déformation). La flèche noire indique le décalage de la température de prise en viscosité. T_d : température de dénaturation des protéines, T_{m1} : température de début de gélatinisation (Inspiré de Campos et al., 1997).

Avant d'atteindre la température de gélatinisation, le module complexe de la pâte chauffée diminue par agitation thermique des molécules (Figure 17). Le début de la prise en viscosité/élasticité dépend de la disponibilité de l'eau pour l'amidon. Ainsi la température de gélatinisation est augmentée par la présence d'un réseau protéique dense autour des granules. Néanmoins l'élasticité mesurée dans des pâtes structurées par un réseau de gluten ou non est la même après gélatinisation de l'amidon et agrégation des protéines, ce qui montre que le gluten n'affecte pas le pouvoir de gonflement des granules d'amidon et que les protéines de gluten dénaturées se réassocient sans effet de l'organisation initiale des protéines. Après l'obtention d'une viscosité maximale pendant le traitement par les transformations hydrothermiques des polymères, la viscosité diminue à nouveau avec l'augmentation de la température du fait de l'augmentation de la déformabilité des granules à l'état fondu ou liquide et de l'augmentation de l'agitation thermique. Après refroidissement, les pâtes de blé chauffées montrent un G' supérieur à G'' dans la zone de pseudolinéarité, avec G' et G'' évoluant selon une loi

puissance en fonction de la concentration en farine dans la pâte (Champenois, 1998). La cinétique de prise en viscosité des pâtes peut également modifier par la composition en sucres de la phase continue. Levine et Slade (1988) indiquent que le sucre a un rôle antiplastifiant sur les polymères de l'amidon conduisant à l'augmentation de l'énergie nécessaire pour initier la gélatinisation. L'augmentation de la température de début de gélatinisation dans des suspensions très diluées d'amidon atteste d'une interaction physicochimique entre les sucres et les granules (Allan et al., 2018; Perry and Donald, 2002) plutôt que d'un effet de la limitation de la disponibilité de l'eau pour l'amidon.

Sous un traitement thermomécanique intense, le granule perd sa structure particulière et libère son contenu dans le milieu. La sortie de l'amylose et de l'amylopectine hors du granule et le refroidissement du mélange induit la formation d'un gel structuré par un réseau tridimensionnel d'amylose, incorporant une phase soluble et des fragments d'amidon. Ce phénomène est désigné sous le terme de rétrogradation de l'amidon et contribue à augmenter la viscosité de la pâte pendant son refroidissement.

Lors de la cuisson au four, la viscosité de la pâte est d'abord diminuée entre 25 et 50°C par l'agitation moléculaire puis est augmentée par la gélatinisation et la polymérisation des protéines dénaturées. Au cours d'un traitement thermique à teneur en eau constante de pâtes humides (au-delà de 30g d'eau/100 g de pâte), l'augmentation de la température autour de 100°C conduit à la gélatinisation de l'amidon sans rupture du granule enchâssé dans une matrice de protéines dénaturées (itinéraire B, Figure 15). Les propriétés élastiques et d'imperméabilité aux gaz de la pâte obtenue permettent le maintien de bulles d'air formées pendant la cuisson dans la pâte et limite leur coalescence. Dans le cas d'une diminution de la teneur en eau concomitante à l'élévation de la température (itinéraire A, Figure 15), la dénaturation des protéines est initiée mais la gélatinisation est partielle voire impossible du fait de la diminution de l'eau. Une transition d'état est possible pour de très fortes températures (160 à 200 °C) mais sans s'accompagner du gonflement du granule.

Les conditions de faible teneur en eau et de haute température sont favorables aux réactions impliquées dans la coloration et la production de saveurs. Une faible teneur en eau et une température proche de 110°C sont propices à la réaction de Maillard (Wählby and Skjöldebrand, 2002). Cette transformation regroupe une chaîne de réactions complexe qui débute par la condensation entre le groupement amine des protéines ou acides aminés et le groupement carbonyle du glucose. Elle conduit à la formation de composés bruns qui donnent leur couleur caractéristique aux produits céréaliers. La croûte formée pendant la cuisson de pain ou de gâteau est donc un milieu propice à la réaction de Maillard. Lorsque la température atteint 160°C pour une teneur en eau faible dans la pâte, l'amidon et le saccharose peuvent être hydrolysés en sucres réducteurs et participer à la caramélisation (Capuano et al., 2008) conduisant à la production de composés bruns et à des saveurs perçues comme étant proche de celle du caramel (Purlis, 2010). Ainsi, la teneur en amidon dans la croûte est inférieure à la teneur en amidon dans la mie (Vanin et al., 2009). D'après les travaux de Wählby et Skjöldebrand (2002), le brunissement de la croûte est proportionnel à la perte en eau.

Lors de la cuisson au four, le changement de structure de la pâte est en partie dépendant de la gélatinisation de l'amidon et de la dénaturation des protéines. Les transferts d'eau et de chaleur définissent les conditions hydrothermiques de transformation de la pâte. Ils sont également impliqués dans l'expansion des bulles d'air modifiant le volume de la pâte et contribuant à la texture du produit.

Transfert de chaleur et d'eau participant à la structuration d'un produit céréalier (>30 d'eau/100 g de pâte) lors de la cuisson au four

Les différents modes de transfert de chaleur prenant place dans la cuisson au four ont été abordés dans le chapitre I.1.4. La chaleur est apportée à la surface de la pâte par convection et rayonnement. Elle est transmise vers le cœur de la pâte par conduction. Zanoni et ses coauteurs (1993) ont suivi la température à différents points d'un pâton de pâte à pain enfourné dans une enceinte à 200°C (Figure 18). En surface, la montée en température est rapide et tend vers la température du four (à la surface exposée à l'air ou en contact avec le moule). Entre 25 et 100°C, la vitesse de chauffe est en moyenne de 9,4°C/min à la surface d'une pâte à pain (Vanin et al., 2009). En prolongeant le traitement au-delà de 30 min, la cinétique de montée en température à la surface s'accélère. La montée de température dans le cœur de la pâte suit une évolution d'abord linéaire et tend lentement vers la température de vaporisation de l'eau avant de s'y stabiliser. La vitesse de chauffe pour atteindre 100°C est de 2,9°C/min (Vanin et al., 2009). Le séchage plus intense de la surface conduit à la formation d'une croûte. Les températures du produit à 1 cm de la surface et au centre restent stabilisées à 100°C du fait de la diminution des échanges de chaleur induite par la formation de la croûte et par le mécanisme d'évaporation et de condensation de l'eau qui garde le centre de la pâte humide (Wagner et al., 2007). Cette partie humide correspond à la mie. Ces différentes cinétiques sont observées dans les pâtes relativement hydratées (pain, gâteaux moelleux) dont le procédé de cuisson conduit au développement d'une croûte en surface.

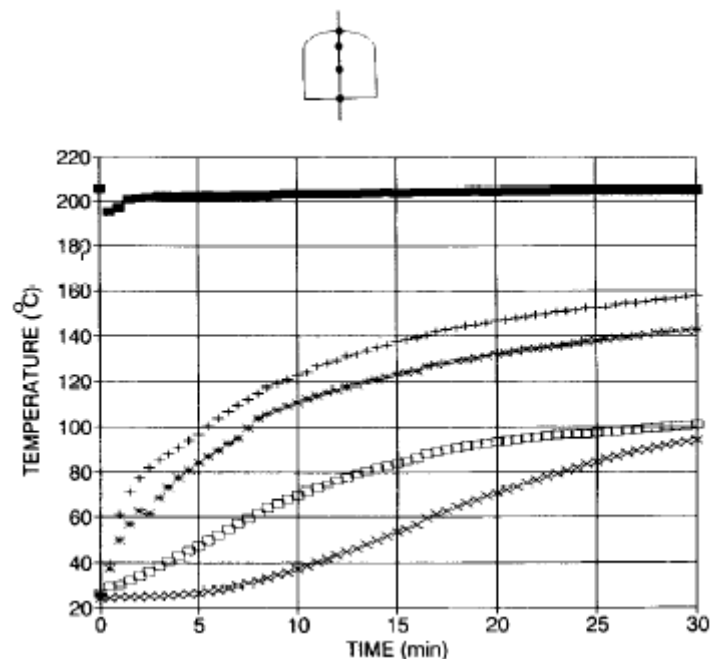


Figure 18 : Variations des températures pendant la cuisson de pain: température du four (■), température surface pâte à pain (+), température de la surface au contact du support(*), à 1 cm sous la surface haute (□) et dans la mie (x) (Zanoni et al, 1993).

Le transfert de chaleur se fait simultanément au transfert d'eau et à la structuration du produit par les transformations hydrothermiques de l'amidon et des protéines et par l'expansion de bulles d'air.

L'augmentation rapide de la température de surface de la pâte crée un front d'évaporation de l'eau en surface. L'eau contenue dans les premiers millimètres d'épaisseur de la pâte s'évapore. Par le différentiel de teneur en eau entre la surface et le cœur, l'eau diffuse dans la phase liquide du cœur vers la surface de la pâte.

Simultanément à la diffusion de l'eau, des bulles d'air incorporées dans la pâte lors du mélange gonflent par l'effet de l'évaporation de l'eau (initiée dès 30°C) et du CO₂ produit lors de l'étape de fermentation ou par l'action des poudres levantes pendant la cuisson. Ces gaz se dilatent autour de 40°C. La pression des gaz dans la pâte étant supérieure à la pression atmosphérique, la taille de la bulle croît (Fan et al., 1999). Les bulles grossissent en premier lieu dans la périphérie de la pâte (proche de la surface) puis dans les couches inférieures. L'expansion des bulles crée un gradient de pression de vapeur d'eau de la surface vers le cœur de la pâte, où la pression de vapeur d'eau saturante y est plus faible. La chaleur est ainsi apportée vers le centre de la pâte par le mécanisme d'évaporation-condensation (Wagner et al., 2007), en plus du transfert par conduction. En grossissant les bulles proches entrent en contact et fusionnent si le film de pâte les séparant est rompu. Le transfert de l'eau du centre du produit vers la surface par la phase gazeuse (convection et diffusion) devient alors majoritaire. Les gaz sont libérés à la surface de la pâte.

Le transfert de chaleur vers le centre de la pâte permet donc des changements importants de structure de la pâte pendant les 10 premières minutes de cuisson et correspond à la première phase de la cuisson. L'assèchement progressif de la surface par l'évaporation de l'eau, le mécanisme d'évaporation-condensation et l'ébullition de l'eau lorsque la température atteinte 100°C en surface conduisent à la formation d'une croûte. La distinction entre la croûte et la mie correspond à la seconde phase de cuisson pendant laquelle le transfert de chaleur vers le centre de la pâte est diminué. La croûte constitue un frein important à l'évaporation de l'eau au cœur. Une modélisation de la teneur en eau sur une épaisseur de cake de 0.7mm proposé par Cevoli et ses co-auteurs (2020) démontre que la variation de la teneur en eau de la surface est 7 fois moins élevée que la teneur au cœur du cake après 15 min de cuisson à 180°C et 5 fois moins élevée après 40 min de cuisson. Cette modélisation souligne la résistance interne au transfert de chaleur diminuant l'évaporation de l'eau au cœur de la pâte lorsqu'une fine croûte est développée pendant les 10 premières minutes de cuisson sur une épaisseur inférieure au mm. Ainsi la teneur en eau de la mie reste très proche de la teneur en eau de la pâte initiale tandis que la teneur en eau de la croûte est diminuée de 60% à 90% par rapport à la teneur en eau initiale (Vanin et al., 2009). Dans le cas des produits alvéolés, la seconde étape de cuisson correspond à un affaissement de la structure alvéolaire. Enfin, selon les paramètres de cuisson, la croûte formée peut être asséchée dans une dernière phase de cuisson. La température de la croûte ré-augmente et tend vers la température du four, permettant la diminution de la teneur en eau en surface et le début des réactions de Maillard et de caramélisation.

2.3.2 Résumé des mécanismes à l'origine de la structuration thermique d'une pâte de blé humide

La structuration des pâtes céréalieres par traitement thermique est un processus complexe mettant en jeu des réactions physicochimiques pilotées par la composition de la pâte et par son procédé de fabrication. Le schéma proposé par Monnet (2019) donne une vue d'ensemble précise des réactions physicochimiques mises en jeu lors de la structuration d'une pâte humide lors de la première phase de cuisson en four (Figure 19).

Pour des teneurs en eau initiales dans les pâtes supérieures à 30 g/ 100g de pâte, l'évaporation de l'eau va piloter l'expansion de bulles d'air stabilisées par un film de pâte élastique dont la viscosité évolue avec les transformations hydrothermiques de l'amidon et des protéines. En comparaison des températures indiquées dans le diagramme d'état des polymères, la température de début de gélatinisation est augmentée par la présence d'un réseau de protéines.

En effet les protéines entourant l'amidon limitent d'abord le transfert de l'eau vers l'amidon ce qui entraîne l'augmentation de la température de début de gélatinisation donc de l'énergie thermique à fournir au système pour passer cette limitation et permettre le gonflement du granule (Jekle et al., 2016). Pour la fabrication de produits alvéolés, la viscosité de la pâte doit être suffisamment faible pour permettre l'expansion des bulles d'air lors de la levée de la pâte et suffisamment forte pour stabiliser les bulles d'air au début de la cuisson. L'expansion des bulles peut être également limitée dans la pâte selon le moment de prise en viscosité du film de pâte entre les bulles par la gélatinisation et la dénaturation des protéines. Ces transformations déterminent l'état final de l'expansion des bulles. Dans le cas d'une montée rapide de la température au-delà des températures de transition d'état des polymères, l'expansion est limitée et la pâte peu gonflée.

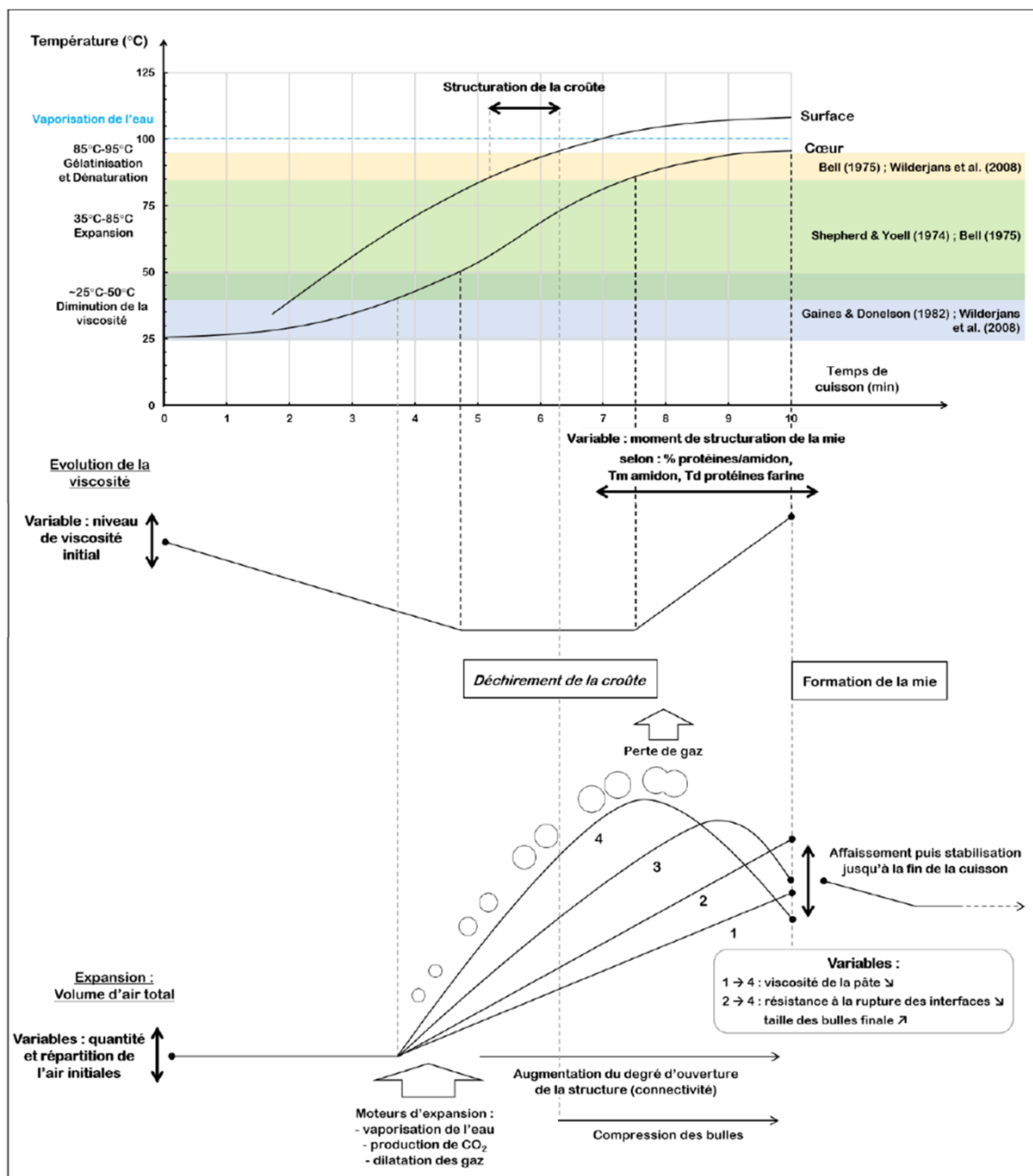


Figure 19 : Schéma récapitulatif des mécanismes en jeu lors de la première phase de cuisson et du lien entre les variables physico-chimiques déterminantes en entrée (variables pâte) et lors de la cuisson (Monnet, 2019).

Dans le contexte de l'impression 3D, l'expansion des bulles d'air doit être limitée. En effet, le gonflement de l'objet imprimé à partir d'une pâte de blé conduit à une perte de la qualité d'impression lors du traitement thermique post-impression. Dans le cas d'une structuration thermique de la pâte de blé pendant l'impression, l'expansion de bulles d'air entraîne la variation de la capacité thermique de la pâte et des difficultés de contrôle des paramètres d'impression.

Lors du refroidissement du produit après cuisson au four conduit à la diminution de la teneur eau à la surface du produit et une transition de l'état fondu de l'amidon vers un état réorganisé vitreux. Les protéines dénaturées dans la croûte reviennent également à un état vitreux. La croûte formée a des propriétés de solide cassant. La mie qui reste à une teneur en eau proche de la pâte permet le passage de l'état liquide ou fondu des polymères vers un état caoutchoutique pendant le refroidissement et au développement d'une texture moelleuse.

Le contrôle des propriétés mécaniques d'un aliment imprimé à partir d'une pâte de farine de blé imprimable peut être réalisé en jouant sur la teneur en eau et la température atteinte dans la pâte. Selon le trajet dans le diagramme d'état, la texture de l'aliment peut varier d'un caractère « mou » à un caractère « cassant ». La cuisson au four conduit à une distribution de température hétérogène dans l'épaisseur du produit à l'origine de zones pour lesquelles la totalité des granules d'amidon n'est pas forcément gélatinisé. La propriété texturante du granule d'amidon pourrait être pleinement exploitée dans un traitement thermique de la pâte à teneur en eau constante. Pour éviter la formation d'un gel rigide, un traitement mécanique simultané à la chauffe améliorerait les échanges d'eau entre protéines et amidon pendant le traitement thermique et permettrait de moduler la prise en viscosité.

2.4 Evolution de la structuration des pâtes lors d'un traitement thermomécanique

La structuration des pâtes de farine humides obtenues par un traitement thermomécanique est relativement peu étudiée car ce procédé est rarement utilisé dans le domaine des produits céréaliers. Un exemple d'application d'un traitement thermomécanique sur des pâtes humides est la fabrication de pâte à choux (Hanneman, 2005). Ce procédé pourrait néanmoins être pertinent pour la structuration de pâtes de blé compatibles avec l'impression 3D. En effet, nous avons pu voir dans les sections précédentes que la viscosité de la pâte dépend des transformations hydrothermiques de l'amidon et des protéines. Il apparaît donc possible de piloter la viscosité d'une pâte selon la teneur en eau, l'action mécanique appliquée (formation ou non d'un réseau 3D de protéines) et le traitement thermique (gélatinisation de la totalité des amidons et agrégation protéique). Les travaux de Champenois et coauteurs (1998) sur des pâtes très hydratées (entre 90g d'eau et 60g d'eau/ 100 g de pâte) montrent que le module conservatif de pâtes soumises à un traitement thermomécanique diminue lorsque le ratio entre amidon et gluten augmente dans la farine (teneur en eau constante). Ils concluent que le positionnement de filaments de protéines de gluten dénaturées entre les granules conduit à la dilution du système encombré par les granules et à la diminution de l'élasticité. Quelques granules sont rassemblés dans ce que les auteurs appellent des « cellules » délimitées par des filaments de protéines de gluten dénaturées (Figure 20).

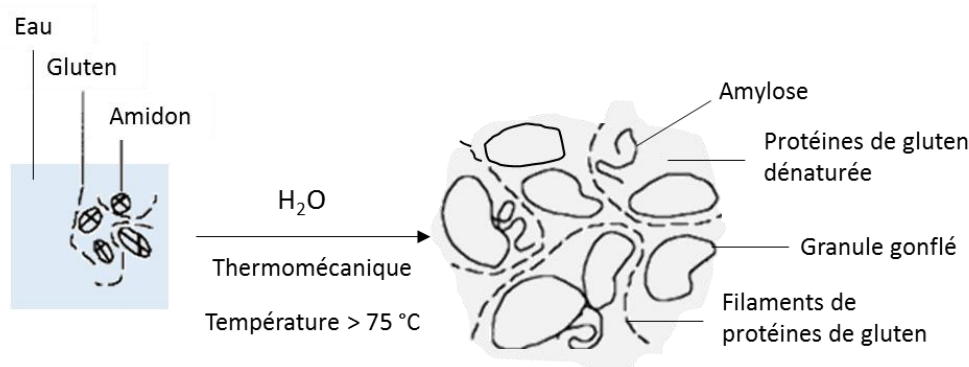


Figure 20 : Structure d'une pâte hydratée (60g d'eau/ 100g de pâte) soumise à un traitement thermomécanique. Inspiré de Champenois et al., 1998.

Dans des pâtes très hydratées, le traitement thermomécanique à teneur en eau constante permettrait la formation de particules de pâte composées de granules d'amidons gélatinisés enchâssés dans une matrice de protéines dénaturées. Ce système encombré correspondrait à un système dense, dans lequel les particules de pâte seraient au contact les unes des autres. Les protéines dénaturées apporteraient un caractère collant à ces particules de pâtes, ce sont elles également qui joueraient le rôle de ciment entre les granules d'amidon gonflées, apportant ainsi de la cohésion au sein des particules de pâtes. A notre connaissance, il n'existe pas d'études sur la formulation de matériaux céréaliers exploitant un procédé thermomécanique pour l'augmentation de la viscosité des pâtes pour les rendre imprimables.

En conclusion de ce chapitre, nous pouvons souligner le potentiel des pâtes de blé pour la fabrication de matériaux alimentaires. D'une part, la composition variée des pâtes céréalières et la diversité de textures de produits céréalières obtenus après cuisson démontrent la possibilité de former des aliments imprimés de propriétés organoleptiques variées. La pâte de farine de blé en tant que matériau est donc robuste vis-à-vis de changements de composition et permet le développement de différentes structures selon le procédé de fabrication. La preuve de concept sur l'imprimabilité de pâte de blé a déjà été donnée par des travaux antérieurs. Le rôle de la farine de blé dans ces formulations est de créer une matrice homogène élastique, par le développement d'un réseau de gluten. D'autres études pilotent l'augmentation de la viscosité du matériau par la gélatinisation de l'amidon. Le matériau à base de farine de blé contient de l'amidon et des protéines de gluten. En partant d'une formulation aussi simple que de la farine de blé et de l'eau, le procédé de fabrication permet de piloter finement les propriétés rhéologiques des pâtes/produits cuits pour s'approcher de structures et de propriétés rhéologiques compatibles avec l'impression 3D par extrusion. Le choix des étapes unitaires de l'itinéraire de transformation de la farine de blé en matériau alimentaire doit être guidé par la compréhension de mécanismes de structuration de la pâte et de leurs impacts sur ses propriétés rhéologiques.

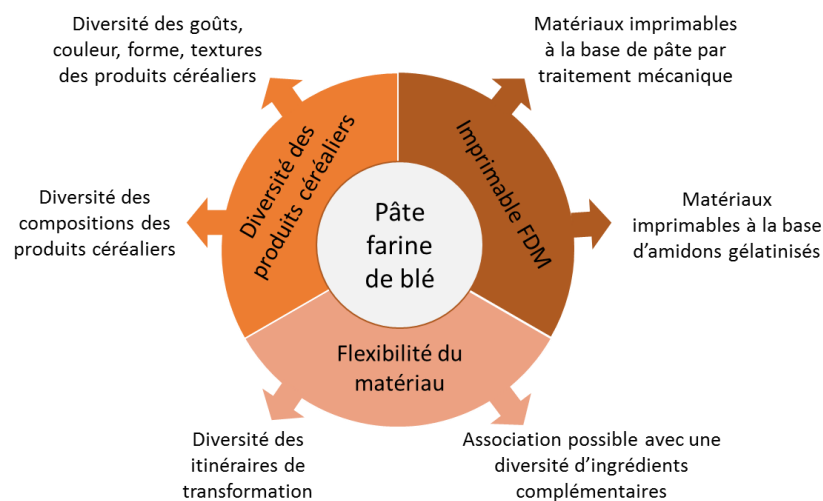


Figure 21: Potentiel technologique de la pâte à base de farine de blé pour la production de matériau alimentaire

La question de la diversification des goûts, des couleurs et des textures des objets imprimés est centrale. Si l'impression 3D présente un fort potentiel pour rendre attractif des aliments par une grande flexibilité des mises en forme, l'appréciation des consommateurs reste principalement dépendante du goût et de la flaveur des aliments. Les associations de goûts entre des produits céréalières et des aliments d'origine végétale ou animale sont très courantes dans la gastronomie internationale. En France, les pâtes de blé sont utilisées comme des supports (fond de tarte, pains tranchés etc) ou des liants (cake, gâteau, tourte etc.) dans un grand nombre de recettes contenant des légumes, des fruits, des produits laitiers, et carnés. Un matériau d'impression à partir de farine de blé utilisé comme liant pour l'impression d'aliments très divers est donc une voie pertinente pour créer des recettes innovantes par impression 3D. L'incorporation d'ingrédients dans le matériau céréalière suppose que ces ingrédients sont apportés sous forme liquide ou sous forme de broyat ou de poudres dont la taille de particules est inférieure au diamètre de sortie de la buse d'impression. Il est donc intéressant de réfléchir à la diversification de la composition d'un matériau céréalière à travers l'incorporation de purées de fruits et légumes, de lait et de yaourt, et son impact sur les propriétés de texture des pâtes.

Chapitre 3. Étude de systèmes particulaires

3.1 Généralités sur la rhéologie des systèmes particulaires

Un système particulaire correspond à une suspension plus ou moins concentrée en objets solides désignés comme étant des particules. La rhéologie des systèmes particulaires est fonction des propriétés des particules (concentration, masse volumique, taille, rigidité, forme, interactions), des propriétés de la phase continue (viscosité, masse volumique, coefficient de diffusion brownien) et des conditions expérimentales de l'étude (température, déformation, temps) (Quemada, 2006). Le volume occupé par les particules rapporté au volume total est la fraction volumique des particules. En 1906, Einstein établit que la viscosité d'une suspension de particules rigides en milieu très dilué dépend de la fraction volumique occupée par les particules, notée Φ , et de la viscosité de la phase continue, notée η_0 , telle que :

$$\eta(\Phi) = \eta_0 (1 + 2,5\Phi) \quad (5)$$

Depuis, de nombreux modèles, y compris des modèles phénoménologiques ont été développés pour étendre la relation à des milieux semi-dilués à concentrés, comportant des particules de propriétés diverses, en intégrant les interactions particules-phase dispersante. Pour la plupart des systèmes particulaires, il existe une fraction volumique critique pour laquelle la viscosité croit fortement et brusquement (on dit que la viscosité diverge). La fraction volumique des particules dépend de la concentration, de la taille, de la forme et de la déformabilité des particules. Shewan et Stokes (2013) proposent une représentation de l'évolution de la viscosité et de la viscoélasticité des systèmes de particules molles en fonction de la fraction volumique (Figure 22). Dans des milieux dilués et semi-concentrés, l'évolution de la viscosité est semblable à celle mesurée pour des systèmes de particules solides. La viscosité augmente lorsque la fraction volumique augmente jusqu'à un niveau d'encombrement maximal, traduit par une fraction volumique proche de 1. Cependant, dans le cas des particules molles, les particules en contact (régime concentré) sont capables de se déformer permettant l'augmentation de la concentration en particule et de la fraction volumique au-delà de 1.

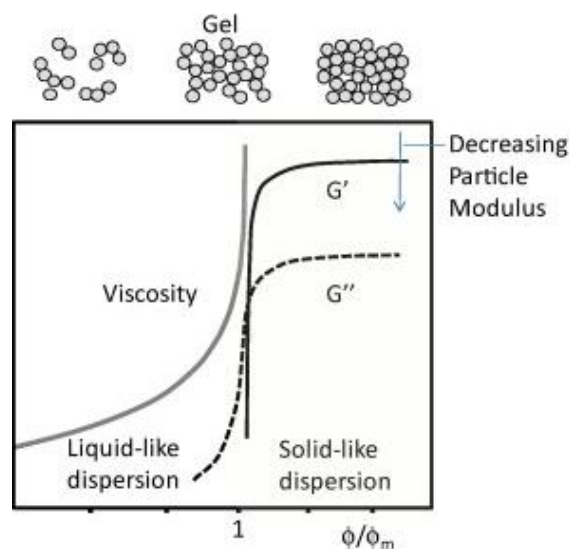


Figure 22 : Schéma du comportement rhéologique des suspensions de micro-gels en fonction de la fraction volumique (Φ) et de leur microstructure sous la forme d'un gel. Les micro-gels ont un comportement visqueux jusqu'à la fraction volumique maximale (Φ_m) au-dessus de laquelle ils présentent un comportement élastique. Shewan et Stokes, 2013

Dans le domaine alimentaire, la plupart des particules sont compressibles, ce qui complexifie la détermination d'une fraction volumique réelle qui dépend de la méthode choisie (filtration, centrifugation) et des paramètres définis par l'expérimentateur (Rao, 2007). Lors de la gélatinisation de suspensions d'amidon, la fraction volumique s'accroît avec le gonflement des granules. En gonflant, la déformabilité des granules augmente. D'après Bagley et Christianson (1982), la déformabilité des granules gonflés est telle qu'ils peuvent occuper 100% du volume (Figure 23).

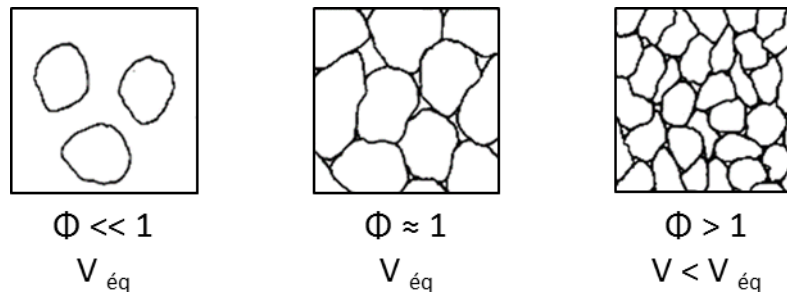


Figure 23 : Domaines de concentration de suspensions de particules molles (amidons gélatinisés), d'après Steeneken (1989) : de gauche à droite : dilué, intermédiaire et concentré. Φ est la fraction volumique des particules et V_{eq} est le volume à l'équilibre occupé par une particule.

En milieu dilué les granules d'amidon absorbent l'eau au maximum de leur capacité, jusqu'à leur volume d'équilibre. Pour une concentration intermédiaire en amidon, les granules gonflent à leur volume d'équilibre jusqu'à remplir 100% du volume de la suspension. En régime concentré, les granules gonflent sans atteindre leur volume d'équilibre et sont moins déformables qu'en régime intermédiaire. La vitesse d'augmentation de la viscosité en fonction de la fraction volumique diminue lorsque $\phi > 1$. Lors du traitement thermique d'une pâte, l'amidon ne gonflerait pas à son maximum de capacité, au vu de la concentration en amidon et de l'encombrement de la pâte par d'autres composés.

Dans les systèmes particulaires concentrés, les propriétés viscoélastiques et d'écoulement dépendent principalement de la rigidité des particules, de leur forme, des interactions de contact entre particules (frictions) et de leur organisation spatiale (aléatoirement ou selon un schéma défini). La prépondérance de la propriété de rigidité des particules sur les propriétés rhéologiques des systèmes concentrés a notamment été observée par Steeneken (1989) dans des expériences mettant en jeu des échantillons d'amidon de capacité de gonflement différente. La capacité de gonflement est positivement corrélée à la déformabilité des granules. L'auteur montre que pour une fraction volumique donnée, en régime concentré, la viscosité d'une suspension chauffée de granules d'amidon déformables est inférieure à la viscosité d'une suspension chauffée de granules d'amidon moins déformables. Ces résultats sont confirmés par ceux d'Adams et ses collaborateurs (2004) sur des microgels d'agar-agar dont la rigidité est modifiée par le degré de réticulation des polysaccharides.

La forme des particules molles affecte également la viscosité des suspensions en régime concentré. D'après les travaux de Leverrier et co-auteurs (2017) sur des cellules végétales de purée de pomme, plus la forme des particules est irrégulière, plus élevée est la viscosité. La question de la contribution des interactions des particules molles sur la viscosité en régime concentré a notamment été étudiée dans les travaux de Fridrikh et ses coauteurs (1996) sur des particules de latex réticulées. Ces particules sont formées d'un cœur dense de polymère fortement réticulé et d'une couronne de polymères greffée au cœur (Figure 24).

En régime concentré, le système de particules forme un gel pour lequel les interactions de contact entre particules sont renforcées par la présence des cheveux de polymères qui s'enchevêtrent d'une particule à l'autre (Figure 24).

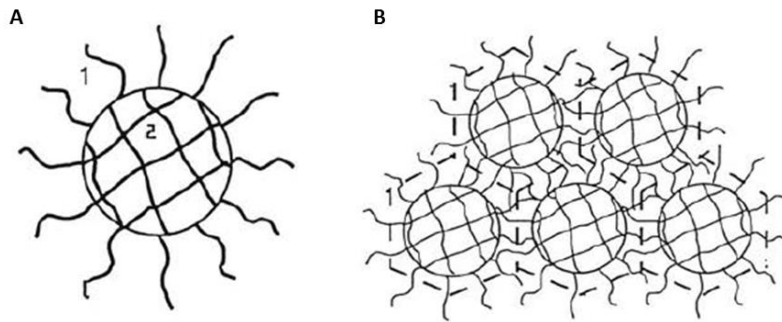


Figure 24 : Micro-gel gonflé : 1- couronne (cheveux de polymères), 2-cœur (réseau de polymères) (a). Association des micro-gels en régime concentré (b). (Fridikh et al., 1996).

Les auteurs concluent que la valeur du module conservatif dépend de la densité de réticulation dans le cœur de la particule plutôt que du niveau de réticulation de la partie « couronne ». Autrement dit, la cohésion entre les particules affecte moins l'élasticité du système concentré de particules déformables que la rigidité de la particule elle-même. Lorsque les interactions sont rompues, le système s'écoule. Dans d'autres domaines de recherche, le terme collant est associé aux particules d'argile comme une étape à l'origine d'une agrégation des particules. Cependant les interactions liantes sont majoritairement électrostatiques et les gels formés sont facilement dilués pour revenir à un état de suspension (Mongondry et al., 2005).

L'état de surface et la rigidité des particules définissent en partie les forces des interactions de contact et la capacité des particules à se déformer pour une faible vitesse de cisaillement puis à s'aligner dans le sens de l'écoulement pour une vitesse de cisaillement plus élevée, ce qui affecte le comportement rhéofluidifiant du système. La rhéologie du système particulaire sous faible déformation est également pilotée par les interactions de contact entre les particules (Coussot and Ancy, 1999) et par l'organisation spatiale des particules (Quemada, 2006). Le réseau stable doit être rompu par l'application d'une contrainte supérieure à la contrainte seuil du système pour permettre l'écoulement et augmenter la contribution des interactions hydrodynamiques entre la phase continue et les-particules (énergie dissipée par les frictions visqueuses de la particule en mouvement) (Coussot and Grossiord, 2001). Sous l'action du cisaillement, la particule molle se déforme et augmente sa surface de contact avec les autres particules ce qui lui permet de mieux résister à la déformation (Adams et al., 2004). Les systèmes denses de particules molles sont ainsi généralement caractérisés par une contrainte seuil et présentent un comportement rhéofluidifiant au-delà de cette contrainte.

L'effet de la phase continue varie selon la concentration en particules. Dans des suspensions diluées la viscosité de la phase continue impacte majoritairement la viscosité du système. Dans un système particulaire dense, la viscosité de la phase continue a un effet mineur sur la viscosité de système. Cependant, des interactions entre des éléments de la phase continue et les particules peuvent modifier les propriétés rhéologiques du système dense de particules (Rao, 2007).

3.2 Purées de fruits et légumes

Les purées de fruits et légumes sont des suspensions concentrées de particules végétales déformables en suspension dans une phase aqueuse riche en sucres et pectines solubles. Les purées sont obtenues par un traitement thermomécanique des fruits/légumes développé pour déstructurer plus ou moins intensément le tissu ou « parenchyme » des matières premières végétales. Ces procédés thermomécaniques ont un effet sur la taille et la dispersion de taille des particules (fragments de parenchyme, cellules isolées ou amas de cellules), sur leurs propriétés physico-chimiques et sur la viscosité de la suspension. La pulpe correspond à l'amas de cellules obtenues après transformation. La paroi des cellules végétales est majoritairement composée de fibres (cellulose, hémicellulose et pectines). Pour une concentration en parois cellulaire de l'ordre de 1 à 3 g /100 g de purée, selon l'origine botanique (Borowska et al., 2003; Tarea, 2005), la totalité du volume de la purée est occupé par les amas de cellules ou de cellules individuelles contenant la phase continue (Espinosa, 2012).

La phase aqueuse est le sérum, composé de sucres solubles, de pectines solubilisée par le traitement thermique, d'acides organiques et de minéraux (Espinosa, 2012). Selon l'origine botanique, la composition en sucres solubles du sérum varie : dans le sérum de pomme le sucre majoritairement en solution est le fructose (Le Bourvellec et al., 2011) tandis que le sérum de carottes est majoritairement composé de saccharose (Demi and Savas, 2007). La porosité des parois des cellules permet l'équilibre de composition entre les sérums intracellulaire et extracellulaire.

3.3 Lait et yaourt brassé

Le lait de vache est le lait majoritairement utilisé dans l'industrie alimentaire. Cette suspension est composée de 82 et 88% d'eau, de matière grasse (3,5 à 7%) dispersée dans la phase aqueuse sous la forme de globules gras, de protéines (3 à 4,5%), de lactose (entre 4 et 5,5%) et de divers minéraux (potassium, calcium phosphore, sodium) (de 0,7 à 1%) (Iyengar, 1982). Le lait est un système colloïdal dans lequel sont dispersés des globules gras et des micelles de caséines. Dans le lait les globules gras sont composés à 97% de triacylglycérol (Lindmark Månsson, 2008) et ont un diamètre compris entre 4 à 5 μm . Les caséines sont associées sous la forme de micelles sphériques dont la taille varie entre 50 et 600 nm, de taille moyenne de 150 nm et qui représentent 80% des protéines du lait (Fox and Brodkorb, 2008).

Les protéines de lactosérum sont des protéines solubles représentant 20% des protéines du lait. On distingue 4 types de protéines sériques dans le lait : l' α -lactoglobuline (taille de 1,8 nm), la β -lactoglobuline (sous la forme de dimère de taille 3.5 nm), l'albumine sérique bovine (BSA, de taille 4 nm) et les immunoglobulines de taille 6 nm (De Wit, 1998).

L'agrégation des protéines laitières est à l'origine de la formation des gels de yaourts. Les étapes de la fabrication d'un yaourt sont par ordre chronologique, la pasteurisation du lait, l'homogénéisation, et l'acidification.

Sous l'action de la température lors du procédé de pasteurisation, les protéines globulaires du lait se déplient (pour une température supérieure à 60°C pour les b-lactoglobulines) et exposent des régions hydrophobes et des groupements thiols alors accessibles pour des réactions. La poursuite du traitement thermique conduit à l'agrégation irréversible des protéines sériques entre elles et des protéines sériques avec la k-caséine, protéine participant à la structure de la micelle de caséine. La structure de la micelle n'est globalement pas altérée par le traitement thermique.

L'homogénéisation est une étape du procédé dont la fonction est la réduction de la taille de globules gras, de 5 μm à 0,5 à 1 nm de diamètre. L'étape d'acidification par fermentation lactique correspond à la diminution du pH du milieu par la fermentation du lactose en acide lactique. La diminution du pH conduit à la diminution des répulsions électrostatiques des micelles de caséines (dont le point iso-électrique est modifié par la présence des agrégats de protéines sériques) et à la formation d'un réseau tridimensionnel protéique stable composé de micelles de caséines et d'agrégats de protéines sériques, emprisonnant le lactosérum (Famelart et al., 2011).

L'étape de brassage a pour objectif de rompre le gel caséique et de former ainsi une suspension concentrée de microgels laitier. Ces micro-gels ont la capacité de fixer une quantité définie de phase continue. Moussier (2019) propose une représentation schématique de la structuration du yaourt brassé aux différentes étapes du procédé de production (Figure 25).

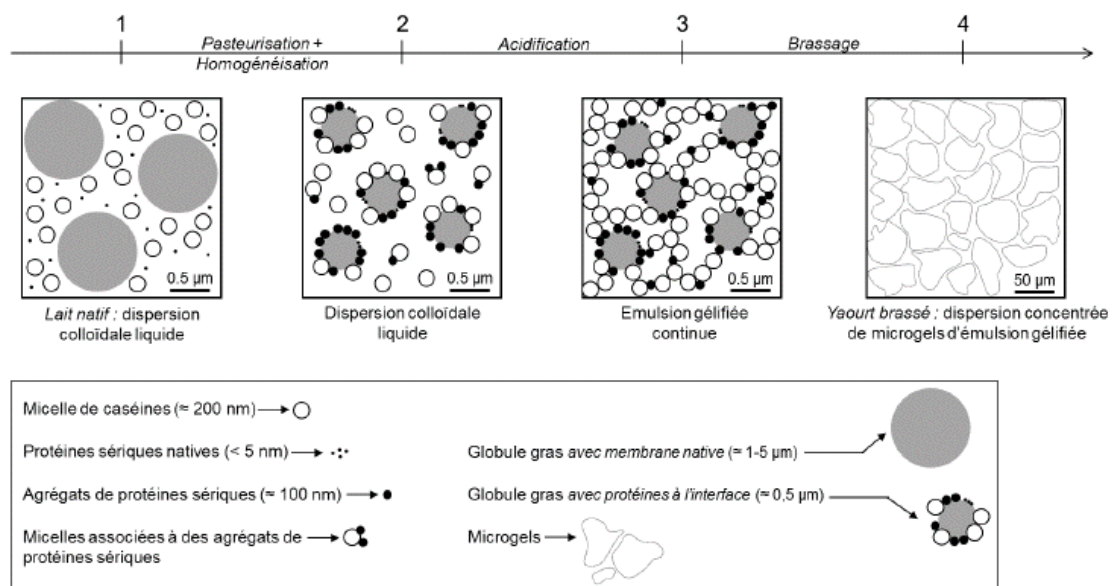


Figure 25: Structuration du yaourt brassé au cours de son procédé de fabrication (Moussier 2019).

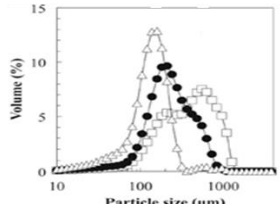
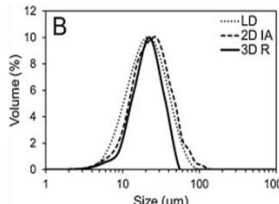
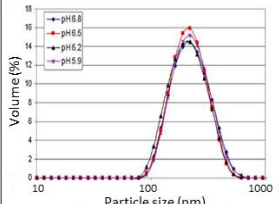
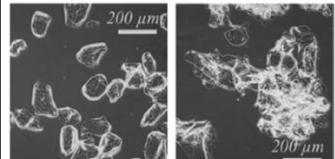
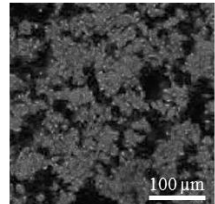
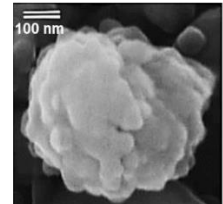
La taille des micro-gels varie de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. La distribution de taille des micro-gels de yaourt est polydisperse et dépend du procédé de brassage.

La composition du yaourt est très proche de la composition du lait. Le yaourt se compose de 81 à 88% d'eau, de 3 à 5% de protéines, de 3 à 4% de lipides, d'environ 5% de glucides (principalement du lactose) et 1% d'acide lactique et de quelques mg de minéraux (Deeth and Tamine, 1981). Environ 30% du lactose du lait est converti en acide lactique pendant la fermentation (Harju et al., 2010). L'incorporation du lait et du yaourt dans la pâte de blé (avec ou sans traitement thermique) diffère principalement par la taille des particules ajoutées et le pH de la phase continue (autour de 6.8 pour le lait et de 4.5 pour le yaourt).

3.4 Quelques caractéristiques des cellules végétales, micelles de caséines et microgels laitiers et interactions avec les composés de la farine

Le Tableau 7 recense quelques caractéristiques de taille, forme, déformabilité des particules contenues dans les purées végétales, dans le yaourt brassé 0% de matière grasse et dans le lait écrémé.

Tableau 7 : Caractéristiques des objets composant les ingrédients incorporés à la formulation du matériau céréalier

| Caractéristiques des particules | Cellules végétales des purées | Microgels de yaourt brassé | Caséines |
|----------------------------------|---|--|--|
| Composition | Cellule individualisée par une paroi principalement composée de cellulose et hémicellulose et pectines. Sérum intracellulaire en équilibre de composition avec le milieu. | Agrégats de micelles de caséines stabilisées par des protéines sériques. Contient de l'eau plus ou moins liée au microgel. | Association de 4 type de caséines, peptides de caséine et minéraux. Contient de l'eau ($\approx 3\text{g d'eau/g}$ de protéines). |
| Diamètre moyen | De 200 μm à 1mm dans la purée de pommes en fonction du procédé [1]. Environ 300 μm dans une purée de tomates [2]. 350 μm dans une purée de carotte homogénéisée sous haute pression [3]. | De 10 à 500 μm [7],[8] | De 50 à 600 nm. 150 nm en moyenne [13] |
| Distribution de taille |  <p>Purée de pomme non broyée (□), modérément broyée (●), très broyée (Δ) [4]</p> |  <p>Yaourt brassé 0% matière grasse (méthodes: Laser diffraction, Analyse d'image 2D, Reconstruction 3D) [8]</p> |  <p>Caséines d'un rétentat de filtration de lait à différents pH [14]</p> |
| Morphologie |  <p>Cellules pomme individualisées (gauche) ou en amas (droite) selon le broyage (Δ) ou (□) observées par microscopie à contraste de phase. [4] Formes diverses selon origine</p> |  <p>Agrégats fractals observés en microscopie confocale à balayage laser [9]</p> |  <p>Caséines observée en microscopie électronique à balayage [15]. Forme sphérique</p> |
| Déformabilité et compressibilité | Déformable et compressible [1], [4], [5] | <ul style="list-style-type: none"> Déformable [10], [11] Comportement à la compression non répertorié. On peut supposer que l'effet de la pression impliquera d'abord une variation du volume du microgel expulsant de l'eau avant la rupture du microgels en plus petits éléments pour une pression seuil atteinte. | Déformable [16], [17] et partiellement compressible [16] |
| Interactions entre particules | <ul style="list-style-type: none"> Non répertorié. Pas d'interactions modifiant les propriétés d'empesage de l'amidon (viscosité maximale et température d'empesage) dans des pâtes contenant de la farine de blé et différentes purées (carotte, betterave, épinard et tomate) [6] | Incompatibilité thermodynamique entre les microgels et l'amidon natif et gélatinisé. Les protéines de lait forment un gel indépendant du gel particulaire formé par les amidons gonflés. [12] | <ul style="list-style-type: none"> Pas d'interactions physicochimiques entre caséines et amidon. Lorsque l'amidon gélatinise, les caséines, particules plus rigides et de plus petites tailles que les amidons, sont concentrées dans la phase continue et remplissent l'espace intergranulaire [18], [19] |
| Références | [1] Espinosa et al., 2013 [2] Tan and Kerr, 2015 [3] Moelants et al., 2014 [4] Leverrier et al., 2016; [5] Schijvens et al., 1998 [6] Rekha et al., 2012 | [7] Moussier, 2019 [8] Moussier et al., 2019 [9] Laiho et al., 2017; [10] Hahn et al., 2012 [11] Lucey et al., 1997 [12] Azim et al., 2010 | [13] Fox and Brokorb, 2008 [14] Kühnl et al., 2010 [15] McMahon and McManus, 1998 [16] Bouchoux et al., 2010 [17] Olivares et al., 2013 [18] Considine et al., 2010 [19] Wong et al., 2020 |

3.4.1 Taille et forme des objets solides dans le lait écrémé, les purées de fruits/légumes et les micro-gels

La taille du granule d'amidon de blé gélatinisé en excès d'eau pour une rampe de température de 5°C/min est située entre 30 et 60 µm (Patel and Seetharaman, 2006). Selon le procédé de production, la taille des cellules et amas cellulaire dans les purées est du même ordre de grandeur que celui des granules d'amidon de blé gélatinisés. La forme des objets est variable selon l'origine botanique et l'intensité du procédé permettant d'avoir ou non des cellules végétales individualisées. Les micelles de caséines sont des éléments sphériques, en moyenne, mille fois plus petits qu'un granule d'amidon gélatinisé. Les micro-gels de yaourt brassé ont une taille de l'ordre de grandeur ou inférieure à la taille d'un granule d'amidon gélatinisé. Il est cependant établi que la taille des micro-gels diminue avec l'intensité du cisaillement (van Marle et al., 1999). Le micro-gel laitier pourrait donc être réorganisé ou rompu en sous-unités sous l'effet du cisaillement ou de l'encombrement lorsqu'il est incorporé dans une pâte.

3.4.2 Déformabilité

Dans le cas des purées, les cellules végétales après traitement thermomécanique sont déformables et compressibles. La porosité de la paroi végétale permet l'absorption ou l'expulsion d'eau hors de la cellule sans détériorer l'intégrité de la cellule. Les micelles de caséines sont moins déformables que les granules d'amidon gélatinisé. Bouchoux et ses collaborateurs (2010) ont mis en évidence les propriétés de déformabilité et de compressibilité des micelles de caséines. Ils indiquent que la micelle est formée de régions déformables et de régions non-déformables. Sous compression, les régions molles se déforment et expulsent de l'eau de la micelle tandis que des régions non-déformables sont poussées les unes contre les autres et résistent à la compression. Les régions rigides sont séparées ou connectées par du vide ou par des régions déformables, rappelant l'organisation d'une éponge (Bouchoux et al., 2010). Par définition, les micro-gels laitiers sont relativement déformables. Lucey et ses coauteurs (1997) observent que la déformabilité des micro-gels augmente lorsque la densité du réseau d'agrégats de protéines diminue. D'après les travaux de van Marle (1999), la taille des micro-gels laitiers diminue jusqu'à une taille unitaire minimale qui ne peut être rompue que sous des pressions et/ou un cisaillement intenses. Sous cette forme unitaire, le micro-gel laitier peut être considéré comme étant incompressible, bien qu'il n'existe, à notre connaissance pas d'étude sur la compressibilité des micro-gels laitiers.

3.4.3 Interactions amidon-et objets solides des purées, du lait et des yaourts brassés

La littérature sur l'interaction entre amidon et cellules végétales est peu fournie, ces systèmes étant éloignés d'applications concrètes de formulations alimentaires. On citera ici les travaux de Rekha et de ses collaborateurs (2013) sur la cuisson-extrusion, avec la formulation de pâtes de farine de blé contenant des purées de différents légumes. Les auteurs montrent que l'addition de purées n'a pas d'incidence sur la température d'empesage de l'amidon ou la viscosité maximale atteinte lors de l'empesage. Néanmoins, la matrice d'amidon et de protéines obtenues après extrusion est modifiée par la présence des cellules végétales en fonction de l'origine botanique des purées.

L'effet de l'ajout de différentes protéines laitières (caséines micellaires, caséinates ou protéines sériques) sur les propriétés rhéologiques de systèmes concentrés en amidon dépend de la nature de l'amidon (Noisuwan et al., 2011, 2008). La viscosité de suspension d'amidon de manioc chauffée est augmentée par l'introduction de protéines sériques dont la dénaturation thermique conduit à la formation d'un gel (Aguilera and Baffico, 1997). Cependant plusieurs études montrent qu'il n'existe

pas d'interactions physicochimiques entre les granules d'amidon et les micelles de caséines ou les micro-gels de yaourt (Considine et al., 2011). Ces auteurs affirment que lors de la gélatinisation d'un système contenant de l'amidon, des caséines ou des agrégats de caséines, ces derniers sont concentrés dans la phase continue du mélange et représentés comme des particules rigides inactives remplissant l'espace intergranulaire. La réassociation de l'amylose et de l'amylopectine après rupture du granule au cours de la montée en température exclut les micelles de caséines du réseau en formation, conduisant à l'agrégation des micelles et à la séparation de phase (Figure 26).

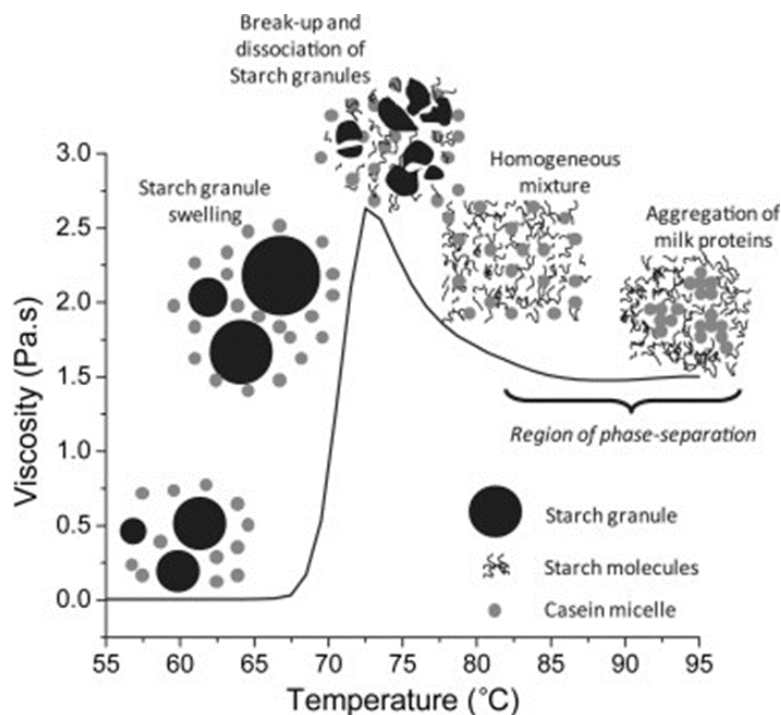


Figure 26 : Profil de viscosité du mélange amidon de riz cireux- lait écrémé (PLE) composé de 10 wt% d'amidon et 10 wt% de poudre de lait écrémé. Des représentations schématiques de l'état de l'amidon et des protéines de lait dans la suspension sont présentées au-dessus du graphe au cours du procédé thermomécanique. Considine et al., 2011.

Dans des systèmes concentrés en micro-gels de yaourt, l'ajout d'amidon augmente la viscosité et le module élastique du yaourt formé jusqu'à un encombrement maximal du système traduit par un plateau de viscosité (Wong et al., 2020). Les granules d'amidons gonflés sont déformés et sont au contact direct avec d'autres granules et des micro-gels. Au-delà de ce niveau d'encombrement, une séparation de phase entre micro-gels et granules est observée conduisant à la formation de systèmes particuliers indépendants et à la diminution du module élastique de la matrice (Wong et al. 2020 ; Azim et al., 2010). Les interactions entre les gels d'amidon et de protéine formés sont très faibles (Figure 1.17).

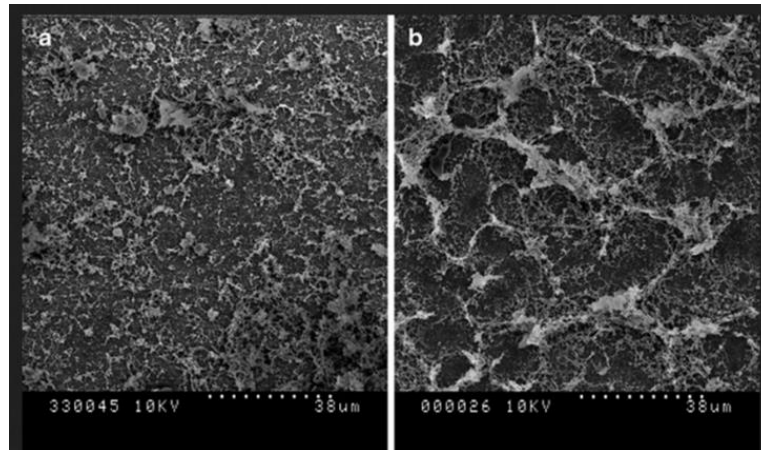


Figure 27 : Images de microscopie électronique à balayage de lait fermenté à 40 °C avec (a) 0%, (b) 2.5% d'amidon de maïs modifié. Barre d'échelle 38 μ m. Les amidons ont été retirés simplement lors du lavage de l'échantillon (Azim et al., 2010)

Les cellules végétales, les caséines ou les micro-gels laitiers interagissent très peu ou pas directement avec l'amidon et ne modifient pas sa capacité à gonfler pendant un traitement thermique.

3.4.4 Interaction entre les protéines de la farine et les objets solides des purées, du lait et des yaourts brassés

L'incorporation de purées de légumes dans des pâtes de blé traitées thermomécaniquement conduit à la variation de la viscosité maximale obtenue pendant et après la chauffe (Prerana and Anupama, 2020; Rekha et al., 2013). La matrice protéique serait affaiblie par rapport au contrôle sans purée, selon le type de purée ajouté (Rekha et al., 2013). L'apport de sucres et de fibres modifient les propriétés de la phase continue pouvant affecter la structure des agrégats protéines formés sous la chauffe.

Les protéines de gluten et les caséines sont thermodynamiquement incompatibles à température ambiante (Polyakov et al., 1997). En étudiant l'extractabilité d'un mélange chauffé de gluten et de caséine, Wouters et ses coauteurs observent qu'il n'y a pas d'effet de l'ajout de caséines sur la polymérisation des protéines de gluten et aucune évidence d'interactions entre les caséines et le gluten. A priori, les micelles de caséines seraient des objets relativement inactifs avec les autres composants de la pâte.

Les ingrédients complémentaires ajoutés à la farine présentent des points communs quant à la composition de la phase continue. La phase continue est riche en eau (entre 82% dans le yaourt à plus 88% dans le lait) et contient des sucres solubles.

L'incorporation d'ingrédients complémentaires correspondant à des ingrédients particuliers, dans une pâte de blé correspond à la modification de la composition de la phase continue dans laquelle sont dispersés des objets solides issus des ingrédients et les granules d'amidon. Selon le procédé de fabrication de la pâte, les protéines peuvent également être dispersées ou fonctionnalisées en un réseau protéique. Les objets incorporés sont relativement inertes vis-à-vis du développement du réseau de gluten pendant le traitement mécanique de la pâte ou du gonflement des granules d'amidon pendant la gélatinisation. Cependant les propriétés rhéologiques de la pâte formée et de la pâte transformée peuvent être modifiées par la présence de ces objets. En effet, ils encombrant le milieu et potentiellement augmentent la viscosité de la pâte selon leur concentration, leur taille et leur rigidité. De plus, les composés solubles dans la phase continue modifient les propriétés du réseau de gluten (sucre soluble, matière grasse, protéines sériques, pectines solubles) et la cinétique de la gélatinisation de l'amidon (sucre, matière grasse) conduisant aux modifications des propriétés rhéologiques des pâtes et potentiellement de l'imprimabilité des matériaux céréaliers

II Objectifs et stratégie

Nous avons identifié que l'emploi de la farine de blé serait pertinent pour la production d'un matériau alimentaire permettant l'impression d'aliments de composition et de texture variées. L'analyse de l'état de l'art a conforté ce choix en soulignant les nombreuses possibilités de structuration des pâtes céréalieres selon le procédé de transformation. Ces procédés activent plus ou moins, et à différents moments, les deux acteurs principaux de la texture composant la farine de blé qui sont :

- Les protéines (gluténine et gliadine). En fonction de la quantité d'eau ajoutée, elles peuvent ou non former un réseau de gluten grâce à un traitement mécanique et sont dénaturées par un chauffage au-delà de 70°C. Elles contribuent aux propriétés élastiques du matériau.
- Les granules d'amidon. Lors d'un traitement thermique, en présence de suffisamment d'eau, ils gonflent fortement, contribuant à une augmentation de la viscosité du matériau.

Pour transformer la farine de blé mélangée à de l'eau en un matériau pour impression 3D, il faut donc prévoir les deux opérations unitaires « traitement mécanique » et « traitement thermique » en les appliquant une ou plusieurs fois. Une bonne connaissance des mécanismes de structuration des pâtes de farine de blé au cours des procédés de transformation et de la relation entre la structure et les propriétés rhéologiques du matériau obtenu permettra de piloter et améliorer l'imprimabilité des matériaux céréaliers et la texture des aliments imprimés en 3D.

Au regard de l'état de l'art et des objectifs du projet de thèse, plusieurs questions de recherche sont formulées :

- Quels sont les mécanismes de structuration des pâtes de farine de blé selon la teneur en eau dans une gamme de concentration plus élevée que celle habituellement étudiée et selon le nombre et l'enchaînement des opérations unitaires de traitements mécanique et thermique ?
- La structuration « à façon » de la pâte permet-elle de modifier sa rhéologie en vue d'assurer une bonne imprimabilité? Si oui, quels sont les leviers d'action ?
- Quel est l'impact de l'introduction d'ingrédients complémentaires de diverses origines et propriétés sur la structuration du matériau céréalier et son imprimabilité ? Quels sont les leviers d'action permettant de garantir une bonne qualité d'impression ?
- Un procédé d'impression incluant une étape de séchage est-il pertinent pour modifier en post-impression les propriétés mécaniques de l'aliment imprimé ?

Afin de répondre à ces questions, nous nous sommes dotées d'une stratégie de recherche basée sur des hypothèses de relations entre la structure du matériau, son comportement rhéologique, son imprimabilité et les propriétés mécaniques de l'objet imprimé après séchage. La figure ci-dessous présente une schématisation de la démarche expérimentale.

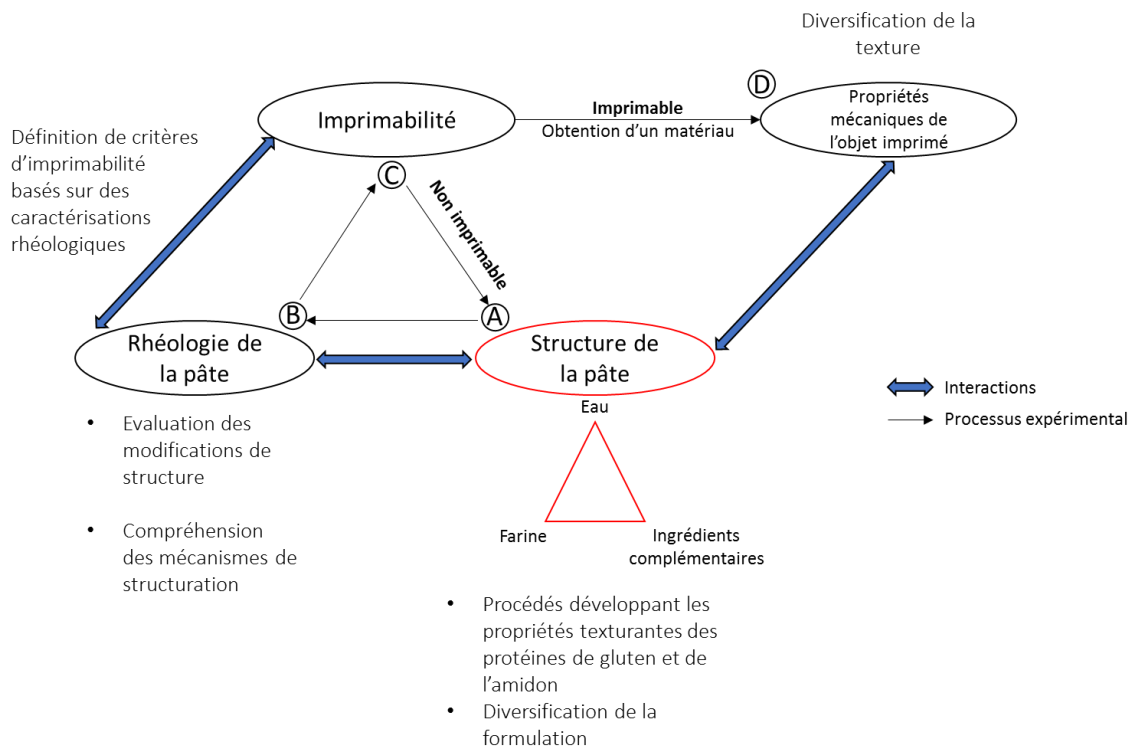


Figure 28 : Schématisation de la démarche de recherche suivie dans ce travail. Les doubles flèches bleues mettent en évidence les interactions multi-échelles entre la structure de la pâte, sa rhéologie, son imprimabilité et les propriétés mécaniques de l'aliment imprimé. Le déroulement de la démarche au plan expérimental est traduit par les lettres capitales et flèches noires.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressées à la fabrication d'un matériau céréalier par le mélange de l'eau et de la farine de blé par une opération unitaire « traitement mécanique » précédant une étape de « traitement thermique ». Afin de permettre le gonflement des granules d'amidon au cours de l'opération thermique, la gamme de teneur en eau étudiée pour la fabrication de la pâte de blé est plus élevée que la gamme habituellement retrouvée dans les pâtes cérésières. Les pâtes de farine contenant une concentration en eau importante ne sont pas stables. L'objectif était donc d'observer si un ajout d'eau en deux étapes permettait la formation d'un réseau de gluten après le premier ajout d'eau, et s'il persistait dans la pâte après le second ajout d'eau. La présence d'un réseau pourrait permettre d'augmenter la stabilité de la pâte afin d'envisager une mise en cartouche à ce stade et l'application d'un traitement thermique dans la buse, juste avant la dépose du ruban pour l'impression 3D. Les résultats de ces travaux sont présentés dans le premier chapitre de la partie IV.

Un deuxième itinéraire technologique a été étudié. Il comprenait une étape de mélange de la farine de blé à l'eau (ajoutée en une seule fois) suivie d'une étape de traitement thermomécanique de la pâte. Cet itinéraire de transformation visait d'abord à hydrater les différents constituants de la farine puis à gélatiniser l'amidon et dénaturer les protéines de la farine pour augmenter fortement la viscosité et ainsi stabiliser la pâte avant la mise en cartouche. Il faut noter que pour ces pâtes, le traitement thermique appliqué permet de stabiliser les pâtes au niveau microbiologique et rend non indispensable un chauffage au moment de l'impression. Après la mise au point d'un matériau à base de farine et d'eau, des ingrédients connus pour modifier la structure des pâtes de farine de blé, le sucre et la matière grasse, ont été ajoutés en différentes concentrations dans la formulation. L'observation microscopique des pâtes post-traitement thermomécanique et la caractérisation de leurs propriétés rhéologiques et thermiques nous ont permis d'identifier les leviers de formulation robustes pour cibler des propriétés rhéologiques d'intérêt reflétant l'imprimabilité du matériau et la qualité d'impression

des objets imprimés. Grâce à ces leviers, les pâtes ayant le plus de potentiel pour l'impression 3D d'aliments ont été identifiées. Les résultats de ce travail sont présentés dans le second chapitre de la partie IV.

La diversification des recettes conduisant à ajouter d'autres ingrédients (purées de fruit et de légumes, lait et yaourt), l'étape suivante a consisté à étudier l'effet de l'ajout de ces ingrédients en différentes proportions, leur point commun étant d'être constitués d'objets dispersés dans une phase continue aqueuse. Pour chacun d'entre eux, nous avons pris en compte la taille, le nombre, les propriétés mécaniques et le niveau d'affinité à l'eau de ces objets ainsi que les propriétés de la phase continue sur les propriétés des pâtes résultantes. Ce travail est restitué dans le troisième chapitre de la partie IV.

La dernière étape de ce travail a été la réflexion autour d'un procédé d'impression multifonctions permettant l'impression d'aliments de texture variée. Le procédé d'impression peut être étudié comme une technique de mise en forme du matériau (proposée par une majorité d'études sur l'impression 3D alimentaire) ou un procédé de transformation du matériau suivi de sa mise en forme (observé dans le cas de l'impression de thermoplastiques). Dans notre réflexion sur l'utilisation d'opérations unitaires successives à combiner pour permettre d'obtenir les propriétés finales du produit imprimé, il s'est avéré nécessaire de développer une buse d'impression chauffante compatible avec le prototype d'imprimante 3D alimentaire en cours de développement dans le projet ID3AL et de faire la preuve de concept et de l'intérêt d'une étape de séchage post-impression. Les résultats sur les modifications de la structure du matériau pendant son impression et sur les propriétés de la couche de matériau post-séchage sont présentés dans le quatrième chapitre de la partie IV.

III Matériels et Méthodes

Ce chapitre a pour objectif de décrire l'ensemble du matériel et méthodes utilisé dans le cadre du travail de recherche présenté dans ce manuscrit. Les techniques de caractérisation des ingrédients utilisés, des pâtes et des matériaux alimentaires y sont développées. Les protocoles conçus et réalisés pour la fabrication des pâtes et matériaux, l'impression et les traitements post-impression sont également détaillés dans ce chapitre. Une partie de ce manuscrit étant écrit sous format d'article, des précisions sur le matériel et méthodes employés spécifiquement pour la production des résultats sont donnés dans chaque l'article.

Chapitre 1. Caractérisations des ingrédients incorporés dans les formulations des matériaux alimentaires

Les ingrédients et leurs conditions de stockage avant utilisation pour la fabrication de pâtes et de matériaux imprimables sont présentés dans le Tableau 8, ci-dessous :

Tableau 8 : Ingrédients utilisés dans les formulations de matériaux imprimables et conditions de stockage avant utilisation

| Type d'ingrédients | Obtention/Fournisseur | Conditions de stockage |
|--|--|---|
| <u>Ingrédients de base:</u> | | |
| Eau distillée | Obtenu du système de purification Milli-Q (Millipore, Merck, Allemagne). | - |
| Farine de blé T55 | Fournils du Val de Loire (Agromousquetaires) | Seau plastique en chambre froide à -20°C, remise à 20°C pour expérimentation puis conservation à 4°C pour 7 jours |
| <u>Ingrédients additionnels:</u> | | |
| Sucre en poudre | Saint Louis | Sac plastique à fermeture hermétique, température ambiante, local sec |
| Huile de tournesol | Distributeur Cora | Bouteille plastique, température ambiante, local sec |
| Poudre de lait écrémé | Distributeur Cora | Seau plastique, température ambiante, local sec |
| Isolats de protéines de lactosérum en poudre (Prolacta95) | Lactalis | Tonneau plastique fermé hermétiquement, température ambiante, local sec |
| Yaourt brassé 0% Matière grasse à 5 g de protéines/ 100g (marque Taillefine) | Danone | Stockage en l'état, à 4°C |
| Yaourt brassé 0% Matière grasse à 6,5 g de protéines/ 100g (marque Yaos) | Danone | Stockage en l'état, à 4°C |
| Purée de céleri, brocoli, carottes (surgelé, 100% légumes) | Picard | Stockage en état à -20°C, remise à température ambiante avant utilisation |
| Purée de pommes (UHT, 100% pommes) | Groupe Valade | Stockage en état, local sec |
| Purée de mangue (surgelé, 100% mangue) | Boiron | Stockage en état à -20°C, remise à température ambiante avant utilisation |

La farine T55 et l'eau distillée nécessaire à la formation de pâte de farine de blé sont présentes dans toutes les formulations. La poudre de lait écrémé est utilisée pour reconstituer du lait, avec 100g de poudre et 930 mL d'eau distillée.

1.1 Caractérisations de la farine

1.1.1 Composition chimique

La composition de la farine T55 a été caractérisée en laboratoire et par un laboratoire d'analyse externe (Qualtech, France). Le Tableau 9 présente les principales caractéristiques de composition et les méthodes de caractérisation employées.

Tableau 9 : Composition de la farine T55

| Composition | | Méthodes | Réalisation |
|---|----------------------|---|--|
| Teneur en eau (% p/p) | 14,55 (±0,07) | NF EN ISO 712 | En laboratoire et par laboratoire externe Qualtech (France). |
| Cendres (% p/p, base sèche) | 0,58 (±0,01) | NF EN ISO 18122 | En laboratoire |
| Protéines totales (% p/p, base sèche) | 11,29 (±0,29) | NF EN ISO 16634-2 | Laboratoire Qualtech (France) |
| Protéines de gluten (% p/p, base sèche) | 8,63 (±0,18) | NF EN ISO 21415-4 | En laboratoire et par laboratoire externe Qualtech (France). |
| Amidons endommagés (UCD) | 21,8 (±0,2) | SD matic (Chopin) (titrage ampérométrique à l'acide citrique et iodure de potassium) | En laboratoire |

1.1.2 Observations microscopiques

Des échantillons de farine sont également observés au microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) (FEI Quanta 200, Thermo Scientific™ Quanta™, É-U.) afin de visualiser les grains de farine et l'organisation des amidons dans ces grains. Le MEBE est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires. Les conditions d'observation sont les suivantes : mode faible vide, voltage de 12.5 kV, pression appliquée de 80 Pa et distance de travail de 6,3 mm. Les échantillons de farine sont directement placés sur des portes échantillons équipés d'une pastille circulaire adhésive de carbone double face. Sur les images obtenues montrées en Figure 29, on observe des grains de farine de diamètre inférieur à 100 µm dans lesquels les grains d'amidons (éléments sphériques) sont enchâssés. On observe une diversité de taille des particules de farines. Certains granules sont isolés hors des particules de farines. On distingue globalement deux tailles de granules d'amidon ; autour de 4 µm et 20 µm de diamètre. L'organisation des composants dans la farine sera drastiquement modifiée dès la rencontre entre les particules et l'eau. Lors du procédé de fabrication de la pâte, les particules de farine hydratées seront rompues par l'action mécanique, libérant les protéines et les granules d'amidons enchâssés. L'observation au MEBE est également réalisée sur des pâtes dans les conditions d'observation détaillées dans le chapitre IV.1.

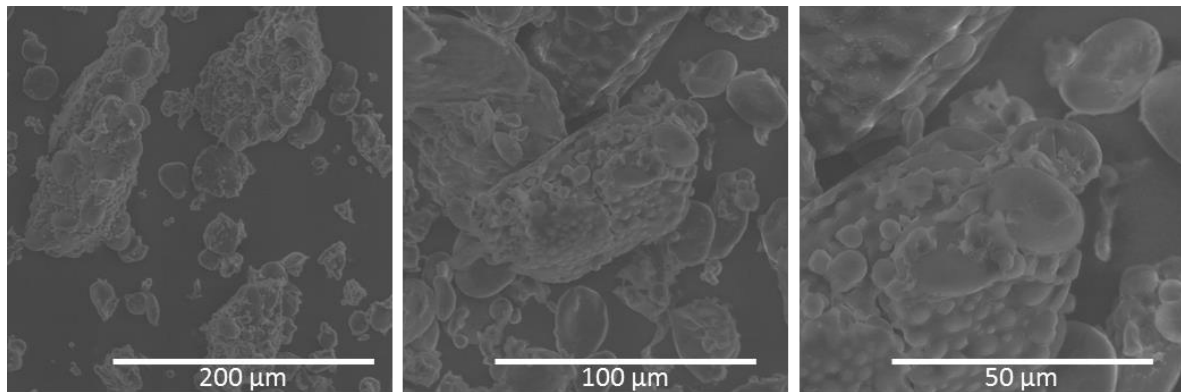


Figure 29 : Observations au MEBE de la farine T55. Grossissement de X500, X1000 et X2000, respectivement de gauche à droite.

1.2 Caractérisations et protocoles de préparation des purées et yaourts

Les purées de fruits et légumes et les yaourts sont ici considérés comme des systèmes particuliers. La teneur en eau et la granulométrie sont caractérisées.

1.2.1 Teneur en eau

La teneur en eau dans la farine, les purées et les yaourts est déterminée par étuvage d'un échantillon de produit. Une quantité d'environ 5 g de produit est pesée dans une balance de précision (balance Mettler AE 240) dans une coupelle en aluminium de masse m_0 connue (précision à 0,001 g près). Les coupelles sont séchées à l'étuve (Chopin Technologies, É-U.) puis refroidies avant utilisation. La masse de coupelle avec prise d'essai est notée m_1 . L'échantillon est alors placé dans l'étuve à 105°C. L'étuvage est arrêté lorsque la masse de l'échantillon (après refroidissement au dessiccateur) est constante, soit lorsque les pesées successives ne révèlent pas un écart de plus de 0.5 mg. La masse de l'échantillon séché est notée m_2 . La teneur en eau du produit, exprimée en g/100 g de produit humide est calculée d'après l'équation (3):

$$T.E = 100 \times \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \quad (3)$$

Le temps d'étuvage pour les purées et les sérums de purées était compris en 5 et 6h.

Les conditions de dessiccation était de 103°C de pendant 24h pour les échantillons de yaourts et de poudres lactières. La teneur en eau des ingrédients est intégrée dans le calcul de la teneur en eau totale ciblée dans la pâte (Eq3.9) pour des teneurs en eau supérieures à 6% (p/p).

1.2.2 Broyage des purées

Afin d'homogénéiser la taille des cellules et amas cellulaires des purées, un broyage des purées est réalisé avant incorporation dans les pâtes. Une quantité de 300 g de purée (température d'utilisation de 20°C) de céleri, brocoli, carottes ou pommes est versée dans un broyeur à couteaux (Grindomix GM 200, Retsch, Allemagne) et broyée à 10000 rpm pendant 5 min.

La purée de mangue n'est pas broyée en raison d'une augmentation trop importante de sa consistance après broyage, traduisant des modifications de la structure de la purée.

1.2.3 Granulométrie

Une taille des objets incorporés supérieure de 500 µm pourrait modifier la cohésion du matériau imprimé en une couche de quelques millimètres de diamètre. La distribution de taille des particules est déterminée par diffraction laser dans un MasterSizer 2000 (Malvern Instruments, R.-U.). Les échantillons sont dilués au 10ème dans l'eau distillée (indice de réfraction : 1,33) puis quelques gouttes sont ajoutées dans le réservoir de l'appareil. Les paramètres de mesure utilisés pour la caractérisation des purées sont de 1,52 pour l'indice de réfraction et 0,1 d'indice d'absorption (Espinosa, 2012 ; Leverrier et al., 2017). Les mesures sont réalisées en triplicata. Pour les mesures sur les yaourts, les microgels sont associés à un indice de réfraction de 1,46 et un indice d'absorption de 0,01 (Moussier et al, 2019). Les courbes de la représentation en volume dans l'échantillon des tailles des objets mesurées en granulométrie nous permettent de comparer la dispersion en taille d'un produit à l'autre par des certains indicateurs : la distribution granulométrique en volume, les tailles des particules représentant moins de 10% ($d(0,1)$, µm), 50% (diamètre médian $d(0,5)$, µm) et 90% ($d(0,9)$, µm) de l'échantillon et la largeur de la distribution (span) exprimée par l'équation 4 :

$$span = \frac{d(0,9) - d(0,1)}{d(0,5)} \quad (4)$$

Le diamètre moyen pondéré en surface ($D[3,2]$, µm) correspond au diamètre de la particule en sphère équivalente occupant le plus de surface de l'échantillon. Le diamètre moyen pondéré en volume ($D[4,3]$, µm) correspond au diamètre de la particule en sphère équivalente occupant le plus de volume de l'échantillon. Ils sont calculés d'après l'équation 3 :

$$D[m, n] = \frac{\sum volume_i \times d_i^{m-3}}{\sum volume_i \times d_i^{n-3}} \quad (5)$$

Le $D[3,2]$ sera influencé par la présence de petites particules tandis que le $D[4,3]$ sera influencé par la présence de larges particules.

1.2.4 Teneurs en pulpe et insolubles secs

Teneur en pulpe (*Pulp content*) :

Après broyage, un échantillon d'environ 80 g de purée est centrifugé à 10 000 tours/minute pendant 30 minutes à 20 °C (centrifugeuse Sigma 3K 12, Bioblock Scientific, États-Unis). À l'issue de la centrifugation, la phase surnageante est majoritairement composée du sérum et le culot est composé de la pulpe. Le sérum est récupéré et séché selon le protocole décrit plus haut afin de déterminer sa teneur en eau et en insolubles secs. Le culot est pesé. La teneur en pulpe (% Pulp) est exprimée en g/100g de purée, par le rapport de la masse de la pulpe récupérée en anglais *weight of pulp* (W_{pulp}), sur la masse totale de la purée introduite dans le tube, en anglais *weight of puree* (W_{puree}) tel que (équation 6) :

$$\% Pulp = 100 \times \frac{W_{pulp}}{W_{puree}} \quad (6)$$

Teneur en insolubles sec (*Dry insoluble solids content*) :

Comme mentionné dans les travaux de Leverrier et collaborateurs (2017), la teneur en insolubles secs exprimée en g/100g de purée correspond à la quantité de parois végétales contenues dans la purée. La teneur en insolubles secs, en anglais *dry insoluble solids content* (DIS), est calculée par la différence de matière sèche de la purée, en anglais *dry matter of puree* (DM puree) et de la matière sèche du sérum, en anglais *dry matter of serum* (DM serum), équation 7. DIS est exprimé en g d'insolubles/ 100 g de purée.

$$DIS = DM_{puree} - DM_{serum} = (100 - T.E_{puree}) - (100 - T.E_{serum}) \quad (7)$$

1.2.5 Mesures réalisées sur le sérum

° Brix et pH :

Le ° Brix correspond à la quantité de saccharose (en g) dissous dans 100 g de liquide. Les valeurs de °Brix ont été mesurées dans les sérums de purée à l'aide d'un réfractomètre de poche (réfractomètre de poche pal-1, ATAGO). Environ 2 mL de sérum ont été déposés sur la fenêtre de mesure de l'appareil. Bien que les purées contiennent d'autres éléments solubles que des sucres, le °Brix sera utilisé pour estimer la teneur totale en sucre dans les purées. Les mesures sont répétées 3 fois, sur différents lots de purées. Le pH des sérums est mesuré par un pH-mètre (dispositif de mesure pHenomenal, VMR).

Viscosité du sérum :

La mesure de la viscosité des sérums est réalisée à l'aide d'un rhéomètre à contrainte contrôlée (MCR301 Anton Paar, Autriche) équipé de cylindres coaxiaux à double fente (DG26.7, diamètre 26,666 mm et diamètre interne 24,656 mm). Le taux de cisaillement a été augmenté de 10 s⁻¹ à 100 s⁻¹ et la viscosité du sérum a été mesurée dans le plateau newtonien à faible taux de cisaillement.

Chapitre 2. Fabrication des pâtes de blé et analyses des pâtes de blé et des matériaux céréaliers

2.1 Calcul de la teneur en eau des pâtes

Le calcul de la teneur en eau de la pâte prend en compte l'eau contenue dans la farine et dans les ingrédients ajoutés. Lorsque l'humidité dans ces ingrédients est inférieure à 6%, elle est ignorée du calcul. On considère ainsi comme nulles, les teneurs en eau du sucre, de la poudre de lait et de la poudre d'isolats de protéines sériques.

Le pourcentage de farine dans la pâte F(%) dépend donc du pourcentage des ingrédients ajoutés Ing(%) et de la teneur en eau apportée par chaque ingrédient (T.E_{Ing}).

La fraction de matière sèche des ingrédients est notée % M_{Ing}. La fraction de la matière sèche dans la farine est notée %M_F. Les fractions de matières sèche dans les ingrédients et farine sont calculés à partir de la teneur en eau des ingrédients (T.E_{Ing}) et de la farine (T.E_F). La somme de la teneur en eau

ciblée dans la pâte, T.E (%) et de la somme totale de matières sèches est égale à 100. Le pourcentage de farine est obtenu d'après l'équation 10.

$$\%M_F = 1 - \frac{T.E_F}{100}; \%M_{Ing} = 1 - \frac{T.E_{Ing}}{100} \quad (8)$$

$$100 = T.E + F \times \%M_F + \sum_i (Ing_i \times \%M_{Ing,i}) \quad (9)$$

$$F = \frac{[100 - T.E - \sum_i (Ing_i \times \%M_{Ing,i})]}{\%M_F} \quad (10)$$

Le pourcentage d'eau à ajouter à la farine, E en g d'eau/100g de pâte est calculé par l'équation 9 :

$$E = 100 - F - \sum_i Ing_i \quad (11)$$

Ainsi, pour TE = 65% dans la pâte, 6% de sucre et T.E_F = 15%, le pourcentage de farine sera

$$F = \frac{100 - 65 - 6 * 1}{0,85} = 34,1\% \quad (12)$$

$$E = 100 - 34,1 - 6 = 59,9 \% \quad (13)$$

Pour réaliser 600 g cette pâte, il faudra donc peser 204,6 g de farine, 359,4 g d'eau et 36 g de sucre. Des tableaux rappelant les formulations des pâtes étudiées dans ce projet sont présentés dans les chapitres IV.2 et IV.3.1.

2.2 Pâtes formées par procédé mécanique

Les pâtes sont formées dans un mixeur planétaire (KSS KitchenAid, É-U.) équipé d'un mobile type « feuille ». Cet équipement offre la possibilité de varier la vitesse de mélange et de permettre l'incorporation d'ingrédient à tout moment au cours du procédé de mélange. Les ingrédients sous forme de poudre (farine, sucre et poudre d'isolats de protéines sériques) sont mélangés à la main avant ajout d'eau, excepté la poudre de lait qui est mélangée avec l'eau distillée pour recomposer le lait avant ajout. Les purées broyées et non broyée, sérums et yaourts sont ajoutés à l'eau distillée et doucement mélangés avec un agitateur magnétique pendant jusqu'à l'obtention d'un liquide (plus ou moins épais) homogène à l'œil nu. La farine ou le mélange de poudre sont mise en mouvement sur vitesse 1 (50 rpm) pendant 1 min avant ajout de l'eau ou de la suspension d'ingrédient. L'agitation est augmentée de 1 à 4 (130 rpm) quand l'eau/la suspension est versée sur la farine. Dans les pâtes contenant de l'huile, l'ajout de l'huile s'effectue 6 min après avoir débuté le mélange pour limiter l'interaction entre huile et les particules de farine sèches et éviter la formation de grumeaux. La masse totale de pâte formée est maintenue constante à 600 g.

Un protocole original d'ajout d'eau en plusieurs étapes lors du mélange est également mis en œuvre (Figure 30). Des pâtes à base de farine et d'eau sont préparées par l'ajout d'eau en 1 ou 2 étapes.

La première étape du protocole consiste mélanger de l'eau et de la farine pour former une pâte à 50% d'eau (p/p), ①TE (Figure 30). La seconde étape est une dilution de la pâte formée précédemment par

un second ajout d'eau, augmentant la teneur en eau de la pâte entre 55 et 70% d'eau (p/p). La teneur en eau finale ciblée dans la pâte correspondant à cette dilution est notée ②TE. Le volume de pâte dans le bol peut influencer la structuration de la pâte. La masse de pâte finale est donc fixée à 600 g. Pour calculer la masse de farine et d'eau à ajouter à la 1^{ère} et 2nd étape, les masses de farines et d'eau nécessaires pour former 600 g de pâte pour la teneur en eau ②TE sont calculées avec les équations 3.8 et 3.9. En fonction de la masse de farine obtenue, la quantité d'eau à ajouter pour atteindre 50% d'eau dans la pâte est calculée par ces mêmes équations. Par la soustraction de la masse d'eau à ajouter pour atteindre 50% (p/p) d'eau à la masse totale à ajouter pour atteindre ②TE, on obtient les masses d'eau à ajouter à chaque étape. Ce protocole est utilisé pour comparer la stabilité des pâtes formées en 1 ou 2 étapes d'ajout d'eau et représenté dans le chapitre IV.1.

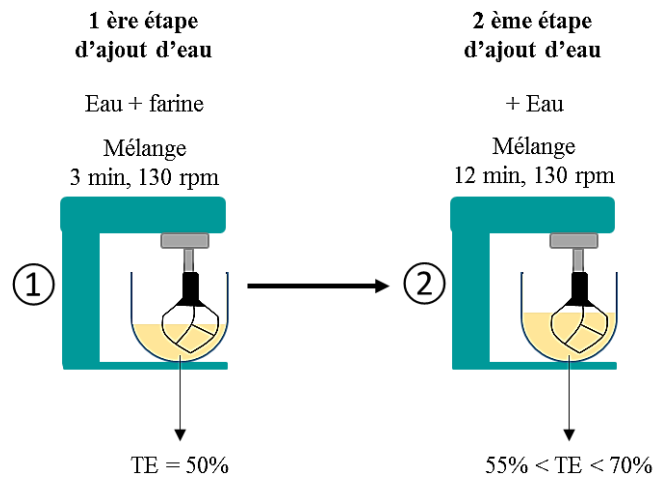
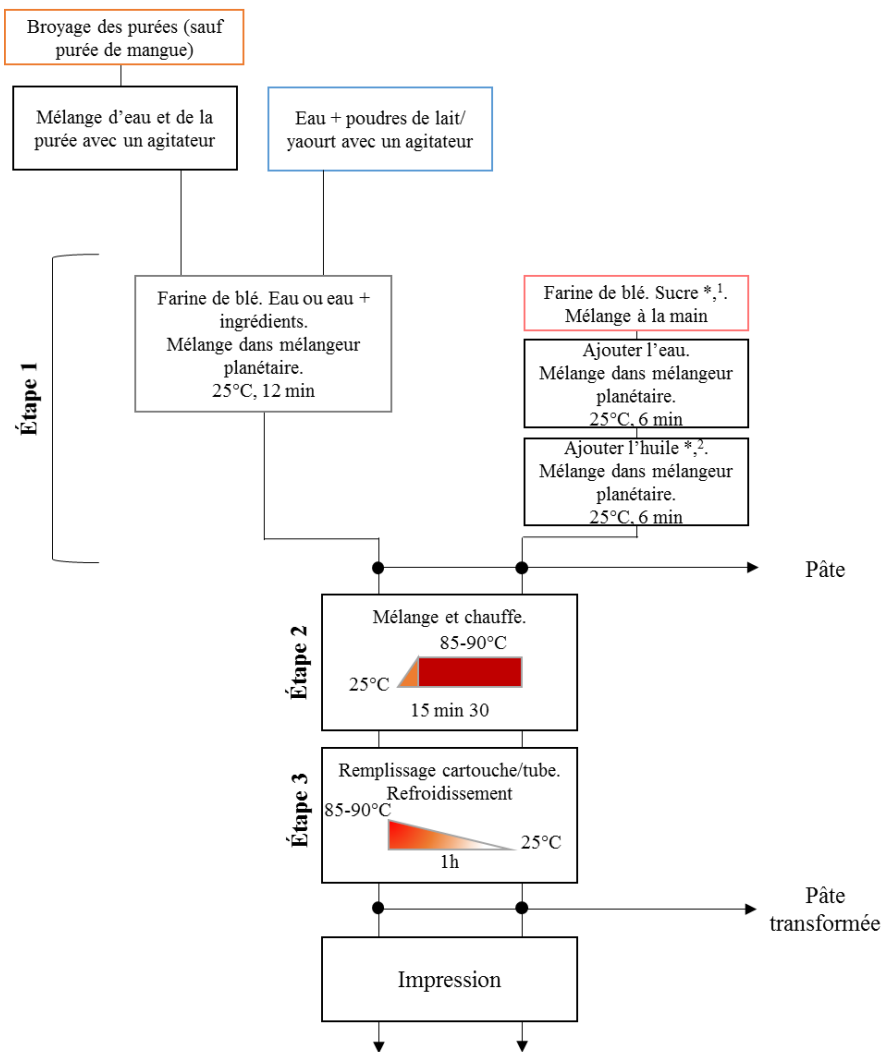


Figure 30 : Schéma du protocole de fabrication des pâtes formées par 2 ajouts d'eau

2.3 Pâtes formées par procédé thermomécanique

Pour la fabrication de matériaux imprimables, les pâtes formées au mixeur planétaire subissent un traitement thermomécanique. Les pâtes sont chauffées et mélangées dans un mélangeur chauffant (Thermomix TM6, Vorwerk, Allemagne) équipé d'un agitateur de type encre. Une masse de 600 g de pâte est versée dans un mélangeur chauffant et agitée à 120 (vitesse 1). La température de consigne est de 85 ou 90°C. Dans cet équipement, la chaleur est apportée par des résistances chauffantes localisées dans la partie inférieure du bol (surface de chauffe de 0,05 m²). Le temps de traitement est de 15min30. Après traitement, les cartouches d'impressions de 60 mL ou des tubes plastiques (40 ou 180 mL) sont remplis avec la pâte transformée, fermés puis laissés à refroidir à température pièce pendant 1 h. On désigne sous le terme « pâte traitée » ou « pâte transformée » les produits obtenus par le traitement thermomécanique des pâtes. Ce procédé thermomécanique permet d'appliquer un traitement mécanique de faible intensité, sans mise sous pression du système, permettant une augmentation progressive de la pâte sous l'action de la température traduisant l'avancement des transformations hydrothermiques de l'amidon et des protéines.

Le détail du protocole de fabrication des pâtes transformées est donné en Figure 31. Il comprend une étape de formation des pâtes par traitement mécanique (section précédente) (étape 1), une étape de traitement thermomécanique (étape 2) puis une étape de refroidissement dans les cartouches ou dans des tubes fermés (étape 3). Le remplissage de la cartouche et des tubes se fait à chaud, en pochant la pâte dans les contenants pour minimiser l'incorporation d'air.



* *Ingrédient optionnel dans une formulation contenant uniquement du sucre ⁽¹⁾ ou de l'huile*

Figure 31 : Représentation schématique du protocole de fabrication des pâtes transformées par traitement thermomécanique. Les encarts en orange, bleu, rose et gris signalent le début du procédé de transformation respectivement dans les pâtes incorporant des purées/des ingrédients laitiers/ du sucre et /ou de l'huile ou uniquement de la farine et de l'eau. Ce procédé est découpé en 3 étapes : la formation de la pâte (1), le traitement thermomécanique (2) et le refroidissement lent du produit (3).

2.4 Méthodes d'analyse des pâtes et des matériaux alimentaires

Méthodes conventionnelles de caractérisation (analyse thermique, microscopique et rhéologie fondamentale)

Les pâtes obtenues par le traitement mécanique et thermomécanique ont été caractérisées afin de déterminer des propriétés rhéologiques, physico-chimiques et structurales. Les méthodologies sont décrites en détail dans les chapitres IV.1 et IV.2. Le Tableau 10 suivant présente l'ensemble des méthodes.

Tableau 10 : Synthèse de l'ensemble des méthodes de caractérisation en fonction de l'échelle d'étude du système

| Echelle d'étude | Type de caractérisation | Méthodes | Confère chapitres |
|--|--|--|--------------------|
| Nanoscopique | Propriétés thermiques des pâtes | Mesurées dans un calorimètre différentiel équipé d'un passeur d'échantillon (Q100 DSC, TA instruments, R.-U). Détermination de l'enthalpie de transformation associée à la gélatinisation (exprimée en J/g d'amidon), des températures d'initiation et maximale de la transformation dans un échantillon déposé dans une capsule aluminium thermo-scellée. | IV.2 |
| | Propriétés thermiques des pâtes transformées par procédé thermomécanique | Mesures de l'enthalpie et des températures associées à la gélatinisation dans un échantillon déposé dans une capsule aluminium sur lequel des gouttes d'eau sont déposées avant thermoscellage et conservation à 4°C. Les expériences sont réalisées en J+1 après préparation des capsules. | IV.2, IV.4 |
| Microscopique | Observation des amidons et des grains de farine | Microscopie optique en lumière blanche et polarisée, objectif X50 (Olympus, Japon) | IV.1 |
| | | Microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) (FEI Quanta 200), mode faible vide, pression de 80 Pa, voltage de 12kV, spot size 4,5, distance de travail de 6,3 mm. | III.1.2 |
| | Observations de la microstructure des pâtes et des pâtes transformées par procédé thermomécanique | MEBE (FEI Quanta 200), mode environnemental, pression de 893 Pa, voltage de 13 kV, spot size 4,5, distance de travail d'environ 6,5 mm, température 7°C, système de thermorégulation par effet Peltier. Microscopie confocale à balayage laser (MCBL) (TCS SP8 AOBS, Leica, Allemagne), objectif $\times 10$. Les protéines et de la matière grasse sont mis en évidence par des marqueurs spécifiques | IV.1 |
| Macroscopique | <u>Propriétés rhéologiques des pâtes</u> | | |
| | • Rampe de température sous faible cisaillement | Rampe de température de 25 à 90 °C réalisée dans une géométrie cône-plan (diamètre 4cm, angle 4°, entrefer 106 μm) sous une fréquence de 1 Hz (0,2% de déformation). Rhéomètre à contrainte dynamique imposée Carri-Med CLS2 100 (TA Instruments, É-U.). | IV.1, IV.4 |
| | • Rampe de température sous cisaillement | Rampe de température de 25 à 90 °C réalisée dans une cellule amidon (ST24-2D/2V/2V-30/109) sous un cisaillement de 8 s ⁻¹ , système de thermorégulation par effet Peltier. | IV.3.1, IV.3.2.3 |
| | <u>Propriétés rhéologiques des pâtes transformées par procédé thermomécanique</u> | | |
| | • A température ambiante sous faible cisaillement | Balayages en fréquences de 0,01 à 10 Hz réalisés dans une géométrie cône-plan (diamètre 4cm, angle 4°, entrefer 106 μm) pour une déformation de 0,2% à 25°C. Rhéomètre Carri-Med CLS2 100 (TA Instruments, É-U.). Analyse de la pente de la courbe de rétroextrusion dans la phase de compression de l'échantillon. Mesures réalisées sur un texturomètre (TA.HD, Stable Micro System, R.-U.) | IV.1, IV.2, IV.3.2 |
| • A température ambiante sous cisaillement | Analyse de la force moyenne mesurée d'après la courbe de rétroextrusion dans la phase d'écoulement de l'échantillon. Mesures réalisées sur un texturomètre (TA.HD, Stable Micro System, R.-U.) | IV.3.1 | |

2.5 Détermination de paramètres spécifiques

En plus des propriétés structurales rhéologiques classiquement employées dans la littérature, l'attention du lecteur est attirée ici sur la détermination d'autres indicateurs utilisés dans le cadre de cette étude.

2.5.1 Température de début de gélatinisation, viscosité à 30°C et viscosité maximale

La viscosité réelle de pâtes est mesurée dans un rhéomètre MCR 301, dont la température dans la géométrie est réglée par effet Peltier. La pâte est versée dans une géométrie cylindrique compatible avec une cellule amidon (ST24-2D/2V/2V-30/109), mise sous agitation, et le cisaillement appliqué est $8s^{-1}$ dans la pâte. Une rampe de température logarithmique est débutée après quelques secondes de cisaillement de la pâte à 25°C. La rampe est réalisée de 25 à 90°C (vitesse de chauffe de 4°C/min), sous un cisaillement de $8s^{-1}$. Les courbes obtenues pour toutes les pâtes testées ont l'allure des courbes présentées sur la Figure 32.

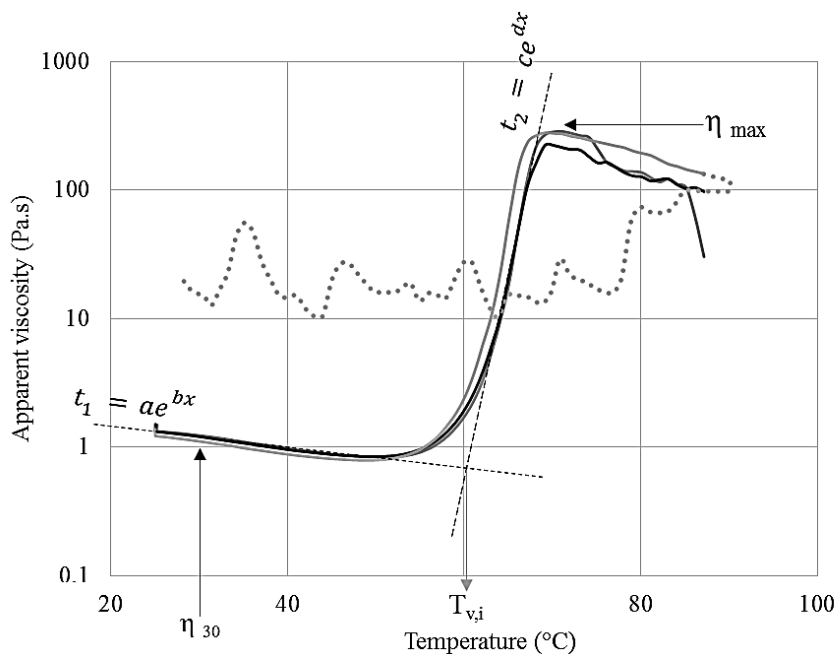


Figure 32 : Viscosité apparente d'une pâte à base de farine de blé et 65% (p/p) d'eau en fonction de la température. Rampe de température : 4°C/min ; vitesse de cisaillement : $8s^{-1}$. La viscosité à 30°C (η_{30}), la viscosité réelle maximale (η_{max}) et la température marquant l'augmentation rapide de viscosité ($T_{v,i}$, °C) sont indiquées sur le graphique. La viscosité mesurée lors du refroidissement (de 90 à 25°C) est présentée pour un essai en pointillé.

La viscosité diminue d'abord jusqu'à une température spécifique, à partir de laquelle la viscosité augmente de façon drastique. La température à laquelle l'augmentation drastique de la viscosité est observée est notée $T_{v,i}$ (°C) et définie comme l'abscisse du point d'intersection des deux tangentes à la courbe (équation 16). La tangente 1 (t_1 , équation 15) est la tangente à la courbe entre 30 et 40°C et la tangente 2 (t_2 , équation 15) est la tangente à la courbe lorsque la viscosité augmente de façon très rapide.

$$t_1 = a e^{bx} \quad (14)$$

$$t_2 = c e^{dx} \quad (15)$$

$$T_{v,i} = \left| \frac{\ln \frac{a}{c}}{(d-b)} \right| \quad (16)$$

Avec a, et b, les coefficients de l'équation de la tangente t_1 et c et d, les coefficient de l'équation de t_2 , déterminés par le logiciel (Excel, 2016).

La viscosité à 30 °C (η_{30}) est la viscosité enregistrée avant le changement de comportement, à 30°C. La viscosité maximale est la valeur maximum de viscosité mesurée lors du chauffage. Pendant la phase de refroidissement (de 90°C à 25°C), la pâte s'est collée sur les pales de l'agitateur, entraînant des artéfacts de mesure. La forme sigmoïde de la courbe présentée en échelle logarithmique est classiquement obtenue lors de la gélatinisation des amidons et la dénaturation protéique dans des pâtes de blé (Campos et al, 1997). Dans les chapitres IV.3.1 et IV.3.2, ces indicateurs sont employés afin de comparer la cinétique de prise en masse des pâtes lors du traitement mécanique et de comprendre l'effet de l'ajout de particules sur η_{30} et η_{Max} .

2.5.2 Force de résistance à l'écoulement mesurée par le test de rétro-extrusion

La rétro-extrusion est une méthode empirique de caractérisation souvent utilisée pour des études comparatives entre échantillons. Dans ce projet, la rétro-extrusion est une technique pertinente pour observer le comportement aux grandes déformations des matériaux formulés, avec l'application d'une force normale sur la surface du matériau de façon similaire à la force appliqué par le piston sur le matériau. Les essais sont réalisés avec un texturomètre (TaHD, Stable Micro System, R.-U) équipé d'une cellule de mesure de capacité 50 N. Environ 35 g de matériau sont pochés à chaud après l'étape 2 du traitement thermomécanique dans des tubes de 40 mL. Les tubes sont refermés après remplissage puis laissés à refroidir 1h avant le début des tests. Pour éviter les artéfacts de mesure, la masse est gardée constante pour tous les essais. Lors des essais, chaque tube est positionné sous une sonde à la forme d'un piston (diamètre du disque 25 mm et épaisseur du disque 2 mm) qui est enfoncée dans le produit à une vitesse de 1 mm/s, sur 35 mm de profondeur. Au contact de la sonde, la pâte résiste à la déformation, se comprime, puis sous l'augmentation de la déformation la pâte s'écoule dans l'espace annulaire (environ 1,5 mm), (Figure 33). La force de résistance normale à l'écoulement F_M est définie comme la valeur moyenne des forces calculées à 10 et 20 mm de pénétration dans l'échantillon. A partir de 10 mm de pénétration, toutes les pâtes mesurées sont dans la phase d'écoulement du test. La valeur de 20 mm de pénétration est choisie pour éviter l'effet de la compaction de l'échantillon dans le fond du tube pouvant modifier la valeur de force. Cette mesure se rapproche de la mesure de « fermeté », moyenne des valeurs de forces mesurées au début et à la fin de la phase d'écoulement (fin du test), définie par Estellé et ses collaborateurs (2011). Les mesures ont été effectuées en trois exemplaires par lot de production. La tangente à la courbe est tracée entre ces valeurs pour déterminer la force à 10 et 20 mm de pénétration par le calcul. L'éclatement de bulles dans l'entrefer conduit parfois à des chutes de la force mesurée et donc à des valeurs sous estimées pour 10 et 20 mm de pénétration. Le calcul des forces par la tangente permet de contourner cet effet. Les résultats de la caractérisation des pâtes par la rétroextrusion sont présentés dans les chapitres IV.2, IV.3 et IV.4.

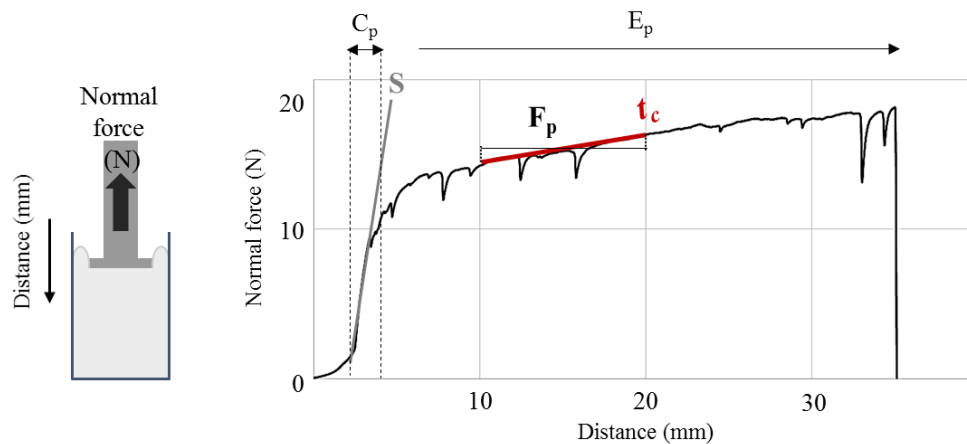


Figure 33: Courbe classique de rétro-extrusion et schéma de la pénétration de la sonde dans le tube. La courbe se compose d'une phase de compression (C_p), dans laquelle la pente S est mesurée, et d'une phase d'extrusion (E_p) dans laquelle la tangente à la courbe est déterminée.

2.6 Analyse statistique

Le test statistique d'analyse en composante principale (en anglais, *principal component analysis*, PCA) a été utilisé pour observer les similitudes des essais de formulation de pâtes contenant 20% (p/p) de purée en analysant les corrélations entre plusieurs propriétés rhéologiques mesurées dans la formulation et les propriétés structurales des objets (cellules végétales plus ou moins isolées) contenus dans les purées. Les variables testées dans la première simulation sont regroupées dans le Tableau 11. Les variables apparaissant en rouge sont celles qui ont été sélectionnées pour discuter de la répartition des observations.

Tableau 11 : Variables employées dans l'ACP pour la cartographie des pâtes incorporant 20% p/p de purées.

| Abréviations | Propriétés mesurées |
|---|---|
| Pulp content | Teneur en pulpe dans la formulation (g/ 100g de formulation) |
| DIS | Teneur en parois cellulaires dans la formulation (g/100 g de formulation) |
| IC | Index de compressibilité. IC = DIS/Pulp content. Propriétés de compressibilité des cellules végétales soumise à une centrifugation |
| D[4,3] | Diamètre moyen de la particule en sphère équivalente occupant le plus de volume de l'échantillon (μm) |
| D[3,2] | Diamètre de la particule en sphère équivalente occupant le plus de surface de l'échantillon (μm) |
| d (0,1) | Taille des particules représentant moins de 10% de l'échantillon (en volume), (μm) |
| d (0,5) | Taille des particules représentant moins de 50% de l'échantillon (en volume), (μm) |
| d (0,9) | Taille des particules représentant moins de 90% de l'échantillon (en volume), (μm) |
| span | Largeur de la distribution |
| η_{30} | Viscosité apparente de la formulation à 30°C (Pa.s) |
| η_{Max} | Viscosité apparente maximale mesurée pendant la rampe de température sous cisaillement (Pa.s) |
| pH | pH de la purée |
| ° Brix | °Brix de la purée |
| $\eta_{\text{sérum}}$ | Viscosité apparente de la purée (mPas.) |

L'indice de compressibilité renseigne sur la capacité de compressibilité des fragments de parenchymes et des cellules végétales soumis à la centrifugation. Il indique la quantité de particules qui peuvent entrer dans le volume défini par la teneur en pulpe. Plus l'indice de compressibilité est faible (tend vers $-\infty$) plus les fragments de parenchymes sont compressibles. A l'inverse, plus l'indice se rapproche de 1, moins les fragments sont compressibles. Les variables sont sélectionnées d'après le taux de corrélation entre les variables et selon la redondance de l'information pour expliquer les propriétés rhéologiques des pâtes. Ainsi le D[3,2], le D[4,3], le d(0,1), le d(0,5) et le d(9,0) étaient proches sur le cercle de corrélation, sans apporter d'information supplémentaire pour expliquer la variation de la viscosité des mélanges. Seul D[4,3] est gardé dans la seconde version de l'ACP. Le cercle de corrélation et la cartographie des observations selon les variables sélectionnées sont obtenus par le logiciel XLSTAT 2015.1 (Addinsoft, France).

Chapitre 3. Impression 3D des pâtes et matériaux et dispositifs thermiques

Le prototype d'imprimante alimentaire a été élaboré et construit par l'entreprise Dagoma (Roubaix, France), partenaire du projet ID3AL. Ce prototype est inspiré des imprimantes de type FDM. Le mécanisme d'extrusion consiste à la compression du matériau contenu dans une cartouche par un piston. Ce prototype a été amené à évoluer au cours du projet pour réaliser des impressions à différentes températures.

3.1 Impression à température ambiante

Le prototype est dit cartésien : position et la direction de la tête d'impression (ici, l'embout de la cartouche) sont fonction des coordonnées cartésiennes de points dans l'espace selon 3 axes, X, Y et Z.

Le plateau se déplace sur l'axe Y, tandis que la tête d'impression se déplace sur les axes X et Z (Figure 34). Tous les déplacements dans l'espace sont motorisés et le mécanisme du déplacement du piston est composé d'une vis sans fin acheminée par deux roues crantées dont l'une est motorisée. Un conduit et un embout s'emboîtant dans ce conduit empêche la rotation de la vis sur elle-même et contribue au déplacement du piston.

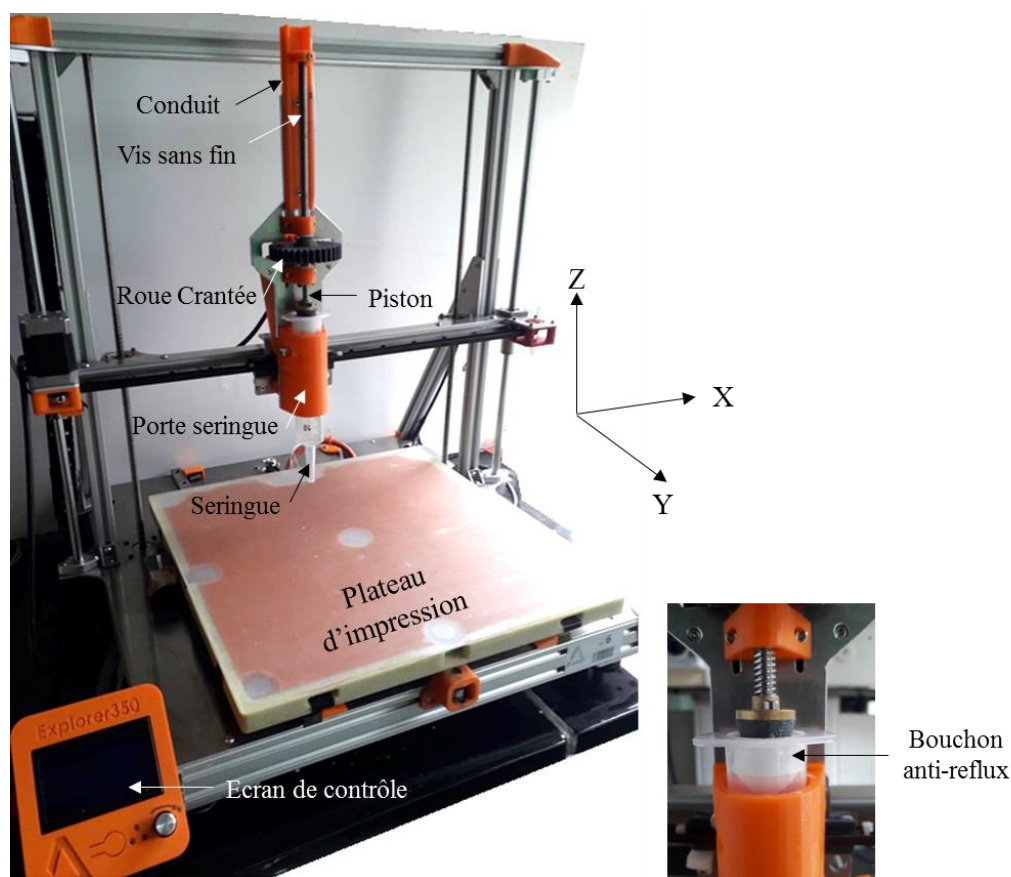


Figure 34 : Photos de l'imprimante 3D alimentaire et de ses composants

La cartouche d'impression est une seringue de 60 mL (BD Plastipak, É-U.). Le diamètre le plus large de la seringue est de 26 mm et le diamètre de l'embout est de 3.7 mm. Afin d'éviter le reflux de produit sur les bords de la seringue pendant sa compression par le piston, un bouchon anti-reflux imprimé en PLA a été placé sous le piston. Le porte seringue est maintenu par des aimants sur une partie métallique mobile sur la traverse de l'axe X. La progression du piston dans la cartouche et les déplacements de tête d'impression sont fonction du code lu par l'imprimante. Ce code est obtenu en format g.code lors de la modélisation de l'objet 3D sur le logiciel Ultimaker (version 2.6.2, Ultimaker, NL), servant d'interface entre le modèle de l'objet désiré et l'imprimante. Les paramètres d'impression, tels que la largeur et la hauteur des cordons, le débit d'impression, la vitesse d'impression sont modifiés sur cette interface. La conception et le dessin des modèles utilisés ont été réalisés sur le logiciel open source Tinkercad (Autodesk, É-U.). Un code simple d'extrusion à vitesse de déplacement du piston constante a également été écrit pour l'impression des matériaux à des températures supérieures à la température ambiante.

Les modèles utilisés pour l'impression sont composés d'associations de formes cylindriques permettant la formation d'objet d'une hauteur supérieure à 20 mm et la variation du remplissage de l'objet. L'imprimabilité des matériaux est testée sur au moins 2 géométries sur les 3 présentées en Figure 35 correspondant à des captures d'écran du logiciel slicer Cura.

La vitesse d'impression est de 10 mm/s pour l'impression d'un cylindre et diminuée à 5 mm/s pour les autres mises en forme. La représentation couche par couche permet de visualiser l'objet « réellement » imprimé. La hauteur de la couche est de 2 mm pour une largeur de couche de 3,7mm. On « écrase » le cordon en renseignant une hauteur de couche plus petite par rapport à la largeur afin d'augmenter l'adhésion entre les couches. Cette méthode est également utilisée en impression 3D de

thermoplastique. Le choix des formes a été orienté par le contexte du projet ID3AL. En effet, l'impression d'objet de petite taille et de fine résolution n'était pas dans les objectifs d'impression, sachant que nous visions l'impression de plats complets et donc des objets de taille supérieure ou égale à une « bouchée », pour que la consommation de 4 à 6 bouchées puissent constituer un plat. La forme cylindrique permet l'impression rapide de plusieurs objets à partir de la même cartouche d'impression. Cette forme est moins coûteuse en temps et en quantité de matière avec une qualité d'impression supérieure par rapport à l'impression d'une forme cubique de même dimension. Il était possible de varier le taux de remplissage de cette forme et le motif de remplissage. La forme S-cargot nous a permis d'observer la force de résistance à la déformation de la 1^{ère} couche de pâte déposée, qui supporte l'ensemble de la structure. A mesure que l'objet est imprimé, les couches inférieures peuvent s'affaisser et les parties hautes de la forme viennent se toucher (effondrement vers le centre du S). Enfin des formes arrondies et composés de plusieurs sous-formes sont proposées pour observer la performance du matériau pour former des dômes et des sphères « parfaites » demandant une dextérité à l'utilisateur voulant réaliser ces formes par d'autres procédés que l'impression 3D.

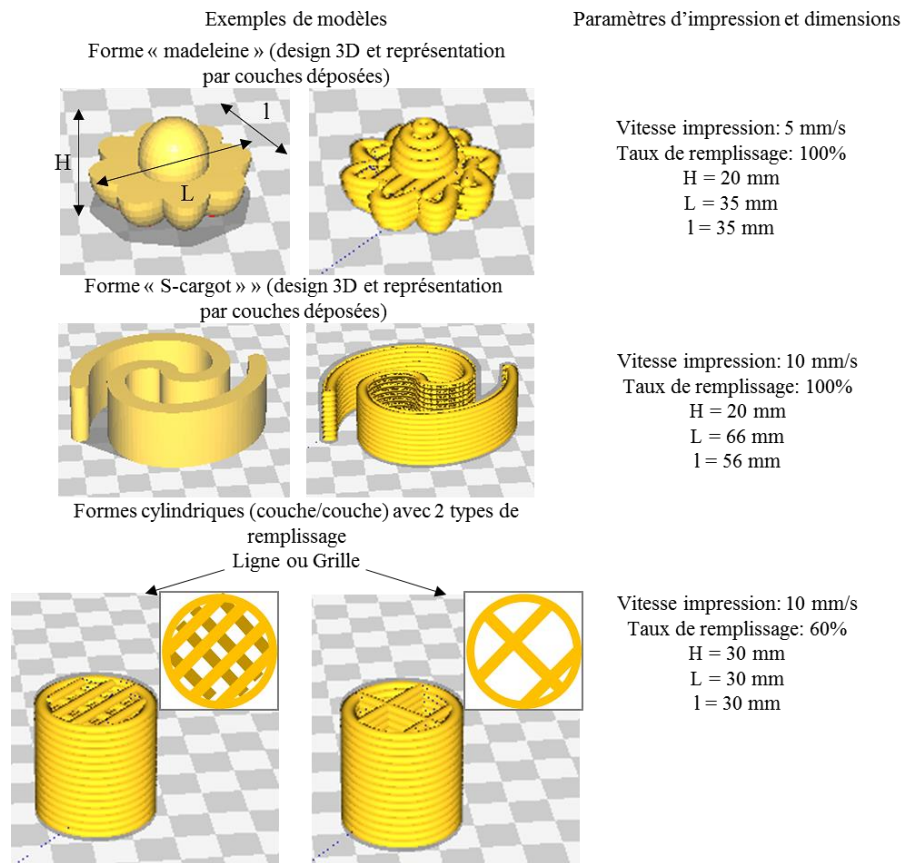


Figure 35 : Exemples de modèles imprimés dans le cadre du projet. Représentations obtenues par le logiciel Cura.

3.2 Fabrication d'une buse chauffante instrumentée

La collaboration entre l'entreprise Dagoma, le laboratoire LGPM (Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, CentraleSupélec) et l'UMR Sayfood a permis de concevoir et de produire un prototype de buse chauffante compatible avec le prototype d'imprimante alimentaire. Ce prototype de buse est présenté en Figure 36. Il se compose de 3 parties :

- le porte seringue, aimanté sur un support de la traverse de l'axe x de l'imprimante,

- le bloc de jonction qui porte des entrées pour deux thermocouples et fait la jonction entre la buse et le porte seringue,
- et le bloc de chauffe fileté permettant l'enroulement de fils résistifs qui apporteront la chaleur dans la buse par conduction.

Le matériau PTFE est utilisé pour la fabrication des blocs de jonction et de chauffe pour sa compatibilité avec les produits alimentaires, ses caractéristiques thermomécaniques et sa facilité d'usinage. Le porte seringue (Figure 36) est fabriqué sur mesure en PLA par impression 3D. Les 3 parties du prototype sont indépendantes et vissées entre elles, afin de faciliter le nettoyage de la buse et limiter la manipulation des thermocouples. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par la compression des différentes parties réunies, grâce au positionnement de joints en nylon entre le bloc de chauffe et le bloc de jonction et la seringue et par le vissage des blocs au porte-seringue.

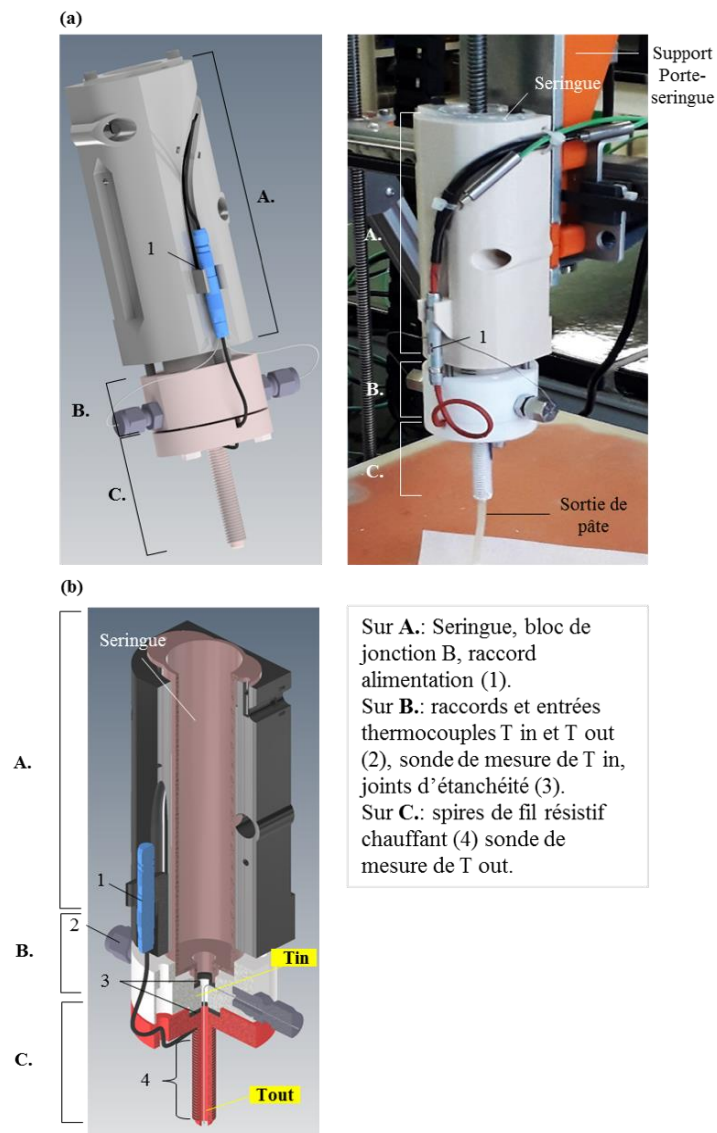


Figure 36 : Couplage de l'impression et de la chauffe (chauffage intra-buse couplé à l'impression (a), à gauche, Construction Assistée par Ordinateur (CAO, *) à échelle, du porte-seringue aimanté (A.), du bloc de jonction (B.) et du bloc de chauffe (C.). À droite, photographie du prototype installé sur l'imprimante 3D (Conception par Dagoma) et en cours d'utilisation. (b) Détails des composants et de l'instrumentation pour chaque partie du prototype (CAO, *) réalisation J. Casalinho, CentraleSupélec-LGPM, 2019

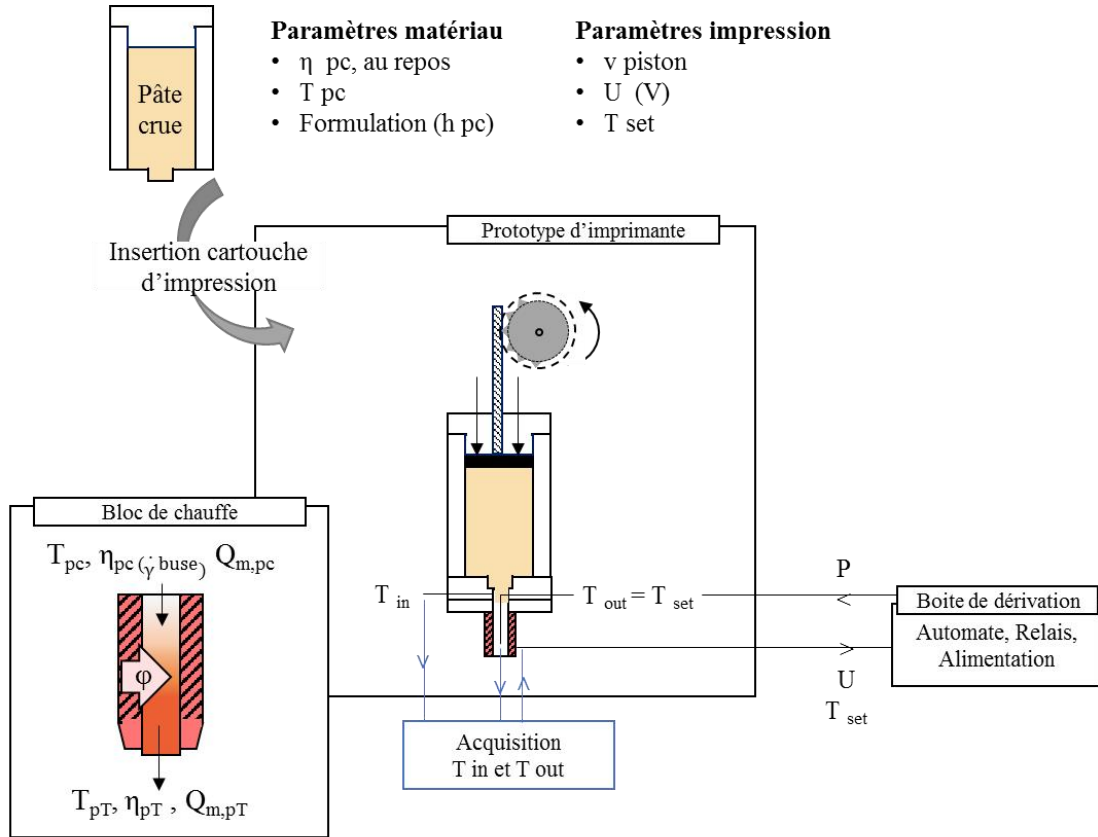
Le porte seringue permet l'introduction de la seringue de produit au-dessus du bloc de jonction et s'aimante sur un support mobile sur l'axe X de l'imprimante. Les fils d'alimentation, des thermocouples et un raccord sont insérés dans une encoche imprimée à cet effet (Figure 36a). Le bloc de jonction est un élément de jonction et de support qui a été amélioré tout au long du projet pour faciliter l'utilisation de la buse chauffante. Deux thermocouples sont entrés par des raccords dans le bloc de jonction, l'un mesurant la température en entrée de zone de chauffe, T_{in} , l'autre mesurant la température à la sortie de la zone de chauffe, T_{out} (dans la partie inférieure de la buse, avant la sortie du produit) (Figure 36b). Une réduction du diamètre de 8 mm à 4 mm du conduit d'extrusion est réalisée au niveau du bloc de jonction.

La zone de chauffe du bloc de chauffe est un cylindre fileté sur lequel un fil résistif (NI60-040, Omega Engineering, R.-U.) de 36 cm est enroulé en pas régulier et protégé par une gaine thermo-rétractable en PTFE. La modélisation de l'impression couplée avec un traitement thermique par conduction a été réalisée sur le logiciel COMSOL (Comsol, Inc., É.-U.) pour déterminer le diamètre et la longueur de la zone de chauffe nécessaires pour chauffer une pâte céréalière de 20°C à 85°C pour des vitesses d'extrusion de l'ordre de quelques millimètres par minute. Le diamètre interne du cylindre est de 4 mm, le diamètre externe de 8,20 mm et d'une longueur de 60 mm.

Le fil résistif est alimenté par courant délivré par une alimentation réglable (ALR3003, elc, France). La puissance de chauffe est modifiée par le réglage de la tension. Une boîte de dérivation a été mise en place afin de permettre une meilleure régulation de la température de sortie de la pâte (T_{out}). La puissance d'alimentation de la résistance chauffante est modulée par un contrôleur PID avec fonction auto adaptative (PID 3216, Eurotherm, R.-U.) couplé avec un relais SSD. Les paramètres du PID sont auto ajustés en fonction de la vitesse d'impression, du débit et d'autres paramètres externes (conductivité thermique de la pâte, température initiale de la pâte, etc) pour réguler et stabiliser la température mesurée T_{out} autour de la valeur de la température de consigne, T_{set} . Une centrale d'acquisition pour thermocouples (Data Acquisition/Switch Unit 34970A, Agilent, É.-U.) est employée pour enregistrer les températures T_{out} et T_{in} au cours du temps (fréquence de mesure 1 point/2s). La visualisation des cinétiques de températures au cours du temps est réalisée au cours de l'expérience sur le logiciel BenchLink Data Logger Pro Software (Keysight, É.-U.).

3.3 Protocole expérimental d'impression couplé à un traitement thermique

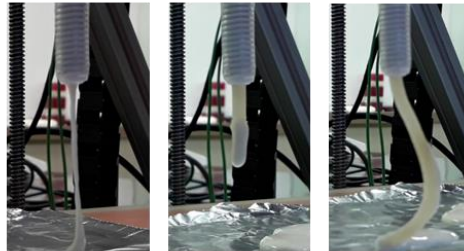
Le prototype de buse chauffante permet de suivre la cinétique de chauffe de la pâte pendant son impression et d'extruder une pâte à la température ciblée. Plusieurs paramètres expérimentaux interviennent dans la cinétique de montée en température mesurée et sont présentés sur la Figure 37. On distingue des paramètres liés au matériau et des paramètres d'impression. La formulation (qui contrôle la conductivité thermique du matériau), la viscosité du matériau qui peut être modifiée sous l'action du piston, la température avant traitement sont autant de paramètres du matériau. La vitesse de déplacement de la vis, la tension appliquée, le diamètre de la zone de chauffe, et la température de consigne constituent un ensemble de paramètres d'impression (Figure 37).



Caractérisations du cordon en sortie

- Changement de couleur
- Texture au toucher et à la coupe
- Degré de gélatinisation établi par DSC et par microscopie en lumière polarisée

Changement d'aspect d'un cordon d'une pâte à 55% d'eau avant et après transformation thermique dans la buse



Avec pour paramètres;
 pc: pâte crue, pT: pâte transformée,
 $\dot{\gamma}_{buse}$: sous cisaillement dans la buse,
 η : viscosité (Pa.s),
 T : température du matériau ($^{\circ}C$), T_{set} : température de consigne ($^{\circ}C$),
 T_{in} : température du matériau mesurée en entrée de la zone de chauffe ($^{\circ}C$)
 T_{out} : température du matériau mesurée dans la zone de chauffe ($^{\circ}C$)
 h : coefficient d'échange de chaleur entre paroi et fluide ($W.m^{-2}.K^{-1}$),
 Q_m : débit massique ($kg.s^{-1}$),
 v_{piston} : vitesse de déplacement du piston ($mm.s^{-1}$),
 U : tension appliquée (V)
 P : Puissance de chauffe (W)
 ϕ : Densité de flux ($W.m^{-2}$)

Figure 37 : Représentation schématique du design expérimental des paramètres et caractérisations réalisées

Afin de réaliser la preuve de concept du prototype, tous les paramètres matériau et impression sont maintenus constants pour ces expériences. La vitesse de déplacement du piston est réglée à 2mm/min, la température de consigne à 85°C, la tension U est de 10 V, la température de la pâte avant traitement (pâte crue) est de 25°C. On notera que le maintien de la vitesse du piston à une vitesse constante diffère d'une situation réelle d'impression caractérisée par des changements rapides de vitesses de déplacement du piston. Le débit massique Q_m (g/s) avant et après traitement sont mesurés (Figure 37) par la pesée de la quantité de pâte ou de pâte chauffée extrudée pour un temps donné (Eq). La masse volumique de la pâte avant chauffe (ρ_p) est déterminée par le rapport de la masse de pâte nécessaire pour remplir totalement une boîte de Pétri, notée m_p , de volume 12,73E-06 m³ (Thermo Scientific, R.-U) sur ce volume défini, noté V_p (18).

$$Q_m(g/s) = \frac{\text{masse de pâte extrudée}}{\text{temps}} \quad (17)$$

$$\rho_p (g/m^3) = \frac{m_p}{V_p} \quad (18)$$

Le cordon de pâte traité est caractérisé visuellement par l'observation de la couleur, teneur en eau, degré de gélatinisation obtenu par analyse différentielle calorimétrique et par microscopie optique en lumière polarisée.

3.4 Séchage du matériau post-impression

La dernière étape du procédé permettant de varier la texture des produits imprimés et atteindre une texture croquante est le séchage post-impression. Ce traitement pourrait être directement intégré dans l'imprimante. On distinguera deux types de séchages correspondant à deux développements différents d'imprimantes 3D :

- Le séchage localisé, ou le séchage d'une couche de matériau extrudé par l'imprimante. Chaque couche sera séchée simultanément à sa déposition sur le plateau
- Le séchage global de l'objet imprimé, qui consiste à sécher l'objet entier après impression.

Le séchage global de l'objet n'est pas traité dans ce manuscrit au profit d'une étude plus approfondie sur deux techniques de chauffe localisée.

Les traitements thermiques décrits ci-après ont été réalisés sur une seule couche cylindrique de matériau extrudé. Cette couche est désignée sous le terme de « cordon ».

3.4.1 Dispositifs expérimentaux pour le séchage localisé

Un séchage par air chaud (AC) et par lampe infrarouge (IR) sont employés pour la chauffe localisée de cordons extrudés. Un décapeur thermique (CGH 600 CE, Bosch, Allemagne) à 6 niveaux de températures est positionné sur une potence (Figure 38A) posée sur une paillasse avec un recouvrement en céramique. La distance entre le support (paillasse) et l'embout du décapeur peut être réglée (le décapeur est mobile sur l'axe z). La lampe infrarouge (émetteur quartz infrarouge QHE 200, Acim Jouanin, France) délivre des infrarouges moyens (Domaine d'émission : 1,5 à 8 μm , avec une émission maximale située à 5 μm) une puissance de 200W. La lampe est montée sur des réflecteurs en

inox permettant de concentrer les ondes sous la source. Elle est également positionnée sur un axe transversal de la potence et sa distance au support est réglable (Figure 38B).

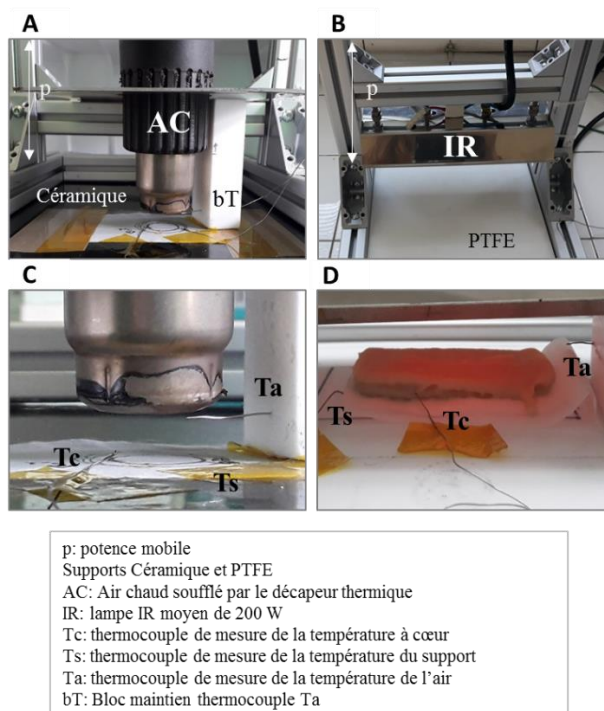


Figure 38 : Photographies des dispositifs de chauffe localisée. (A) Montage avec décapeur thermique et support céramique, (B) Montage avec lampe IR et support PTFE, (C) Positionnement des thermocouples sous le montage avec décapeur, (D) positionnement thermocouples sous le montage avec lampe IR lors du séchage d'un objet imprimé en 3D

Une plaque de PTFE a également été utilisée comme support pour certains essais (Figure 37B et D). On déposera une couche de pâte (appelé cordon de matériau) d'un diamètre de 3.7 mm (dimension embout buse) sous les sources de chauffe dont la forme sera fonction la géométrie de la zone de chauffe dessinée par le décapeur et la lampe. Le cordon sera circulaire pour se positionner sous le décapeur. Trois thermocouples de type K (TC Direct, France) sont positionnés pour mesurer les températures à cœur du cordon (Tc), du support (Ts) et de l'air sous la zone de chauffe (Ta) au court du traitement (Figure 38B et D). Ces thermocouples sont fixés sur leur positions de mesures par du ruban adhésif thermique ou sur un bloc en PTFE percé pour insérer le thermocouple Ta. Ta est positionné à environ 0,8 cm du support sous le décapeur et à environ 1,5 cm du support sous la lampe IR. Le thermocouple Tc est légèrement relevé par rapport au support pour faciliter sa pénétration lorsque le cordon de produit est déposé dessus. Le balayage de mesures de la température au court du temps est réalisé par la centrale de lecture de thermocouples (Data Acquisition/Switch Unit 34970A, Agilent, É-U.) à la fréquence de mesure 1 point/2s. Les mesures sont enregistrées sur le logiciel BenchLink Data Logger Pro Software (Keysight, É-U.).

3.4.2 Protocole expérimental et caractérisation des matériaux séchés

Avant de déposer un cordon sous la zone de chauffe, on s'assure de la stabilité de la température délivrée par la source. Le cordon est ainsi déposé dans une zone de chauffe dont la température est stabilisée et répétable d'un essai à l'autre. Les sources de chauffe sont donc allumées en amont de la déposition du cordon. En fonction de la source et de la distance au support, le temps nécessaire pour chauffer l'environnement du cordon sera différent.

Des essais préliminaires du temps nécessaire à la stabilisation de la température sont réalisés avant chaque série d'essais (Figure 39). Pour les deux types de séchages, le cordon de pâte est déposé sous la source de chauffe, une fois que les températures de l'air et du support sont stabilisées.

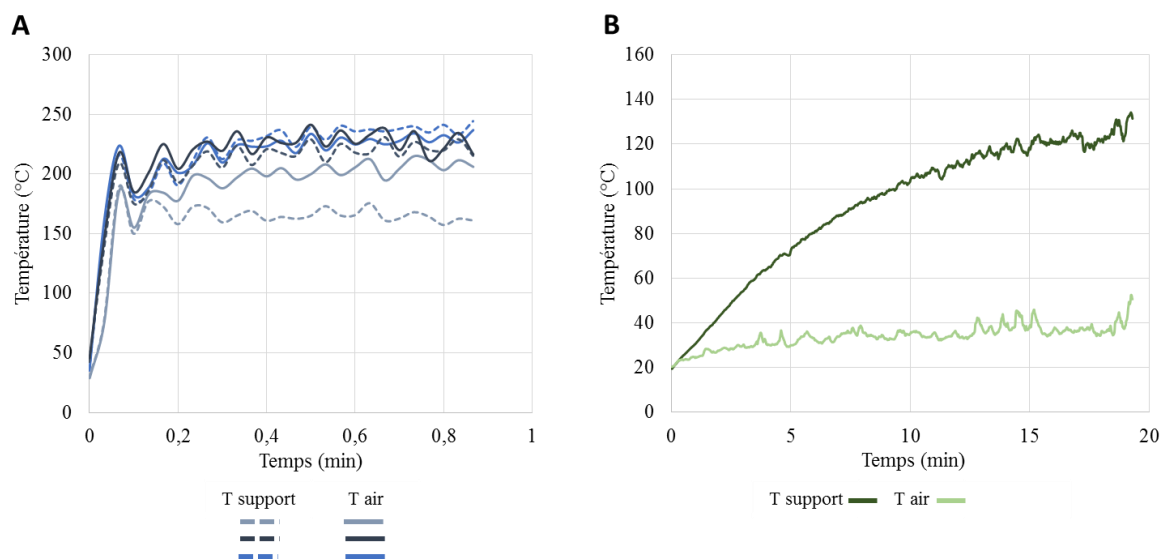


Figure 39 : Temps de stabilisation pour un barème de séchage par air chaud, puissance 3, distance 1 cm (A) et pour un barème de séchage par IR, distance 5 cm (B).

Le barème de séchage obtenu avec le décapeur thermique est fonction de la puissance, de la distance et du temps. Le barème de séchage avec la lampe IR est fonction de la distance et du temps. Les résultats présentés dans la section IV.4.2 sont associés aux barèmes donnés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Conditions de séchage testées

| Source | Puissance | Distance (cm) | Temps (min) |
|--------|-----------|---------------|-------------|
| IR | - | 8 | 5 min 20 s |
| IR | - | 5 | 5 min 20 s |
| IR | - | 2 | 5 min 20 s |
| AC | 2 | 3 | 1 min |
| AC | 2 | 2 | 1 min |
| AC | 3 | 2 | 1 min |
| AC | 4 | 2 | 1 min |
| AC | 3 | 1 | 2 min 30 s |

Les cordons séchés sont caractérisés par leur perte de masse, évaluée en pesant le cordon de pâte avant et après séchage. La masse obtenue est ramenée à 1g de cordon déposé. L'observation de la couleur des cordons et de leur texture par la cassure manuelle des cordons sont considérées comme des caractérisations visuelles aidant à l'évaluation de l'efficacité du séchage et de la texture du cordon (brunissement du cordon, déformation à la coupe).

3.4.3 Optimisation de l'efficacité du séchage localisé par la méthode des plans d'expériences pour surface de réponse

Une étude plus approfondie de l'efficacité du séchage par air chaud est menée par la méthode de plan d'expériences pour surface de réponse. L'objectif est de proposer un modèle prédictif de la perte de

masse du cordon, de la température à cœur dans le cordon (T_{Max}) et de la température du support en fonction de la puissance, du temps et de la distance de la source de chauffe au cordon. Par la méthode des plans d'expériences de surface de réponse, il est également possible d'identifier des barèmes de puissance, distance, temps (P,D,t) pour lesquels la perte en masse associée à la texture de cordon recherchée sera optimum. L'optimum est défini par une perte de masse maximale et par une température maximale inférieure à 100°C sur toute la durée du temps du séchage.

Un cordon de 3.7 mm de diamètre est extrudé sous la zone de chauffe. Le support choisi pour ces essais est la céramique, dont la température ($T_{Support}$) est mesurée au cours de l'expérience. Ce support est choisi pour sa facilité d'utilisation et ses propriétés thermiques (refroidissement plus rapide que le support PTFE). D'après des essais préliminaires, les mesures répétables pouvant être associées comme réponses dans le plan sont la perte de masse, définie comme la différence entre la masse du cordon avant et après séchage et rapportée pour 1g de cordon, la température maximale au cœur du cordon (T_{Max}) et la température moyenne de la céramique ($T_{Support}$).

Le logiciel d'analyse statistique JMP (version 15.0.0, Sas Institute Inc., É-U.) a été utilisé pour le design et l'analyse d'un plan d'expériences pour surface de réponse. Un plan optimal à 3 facteurs (*puissance*, *distance* et *temps*) et 3 niveaux a été réalisé. Les facteurs *puissance*, *distance* et *temps* varient indépendamment les uns des autres. Les bornes inférieures et supérieures du plan étaient 1 (niveau -1) et 3 (niveau +1) pour la variation de la puissance du décapeur, 3 cm (niveau -1) à 1 cm (niveau +1) pour la distance du décapeur au support et 30 s (niveau -1) à 150 s (niveau +1) pour le temps de traitement. Ces bornes ont été choisies d'après des expériences préliminaires présentées en section IV.4.2.1. La puissance du décapeur réglée sur 3, correspond à une température mesurée de l'air sous le décapeur de plus de 250°C. Pour une puissance de 4, le cordon est bruni et dégradé par la chaleur en 1 min. Afin d'élargir le domaine d'étude pour le temps de séchage, la puissance 3 comme niveau +1 est préférée à la puissance 4. Le réglage de la hauteur du décapeur se faisant manuellement, il était difficile de se rapprocher du cordon à plus de 1 cm. Sachant qu'il s'agissait d'une méthode de chauffe localisée, le décapeur n'est pas éloigné de plus de 3 cm du cordon déposé pour concentrer le flux de chaleur sur le cordon. Enfin, les temps minimal et maximal sont déterminés d'après les cinétiques de chauffe réalisées dans des cordons : pour arriver à 100°C à cœur avec une température soufflée de 250°C, le cordon devait rester a minima 30 s exposé à la source de chauffe et un temps total de 120 s une fois la température atteinte a été jugé compatible avec le procédé d'impression. La puissance du décapeur ne pouvait être réglée par pas de 1 en 1.

Le plan optimal obtenu est plan central composite à 3 facteurs indépendants, avec $\alpha = 1$ (points du plan étoilé sur les faces du domaine). Il comprend 16 essais présentés dans le Tableau 13. Les profils de variance de prévision du modèle pour les facteurs *puissance*, *distance* et *temps* indiquent une variance de 0,22 calculée dans une majorité du domaine d'étude et inférieure à 0,6 sur les bornes. La variance moyenne de prévision est de 0,34. Sur l'ensemble du domaine, l'erreur de prédiction est relativement faible. Le plan choisi est satisfaisant sur ce critère. Le choix d'un plan d'expérience optimal est également fonction des critères d'optimalité associés. Ces critères sont obtenus par des algorithmes utilisés par le logiciel pour minimiser la somme des variances des coefficients (critère A-optimal), minimiser la variance globale du modèle (D-optimal) et minimiser la valeur de la variance de la prévision (G-optimal). Ils évoluent de 0 à 100. Le plan choisi donne des critères D, G et A sont de 43, 79 et 30 respectivement. Les efficacités du plan sont considérées satisfaisantes en considérant le α choisi.

Tableau 13 : Plan expérimental des 16 conditions de séchage-plan central composite avec $\alpha = 1$

| Plan Optimal | | | Puissance | Hauteur (cm) | Temps (min) |
|--------------|-----------|-----------|-----------|--------------|-------------|
| α | 0 | 0 | 3 | 2 | 1,5 |
| 1 | 1 | -1 | 3 | 1 | 0,5 |
| -1 | -1 | -1 | 1 | 3 | 0,5 |
| 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 1,5 |
| -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2,5 |
| 1 | 1 | 1 | 3 | 1 | 2,5 |
| 1 | -1 | -1 | 3 | 3 | 0,5 |
| 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 1,5 |
| 1 | -1 | 1 | 3 | 3 | 2,5 |
| 0 | $-\alpha$ | 0 | 2 | 3 | 1,5 |
| 0 | α | 0 | 2 | 1 | 1,5 |
| 0 | 0 | α | 2 | 2 | 2,5 |
| $-\alpha$ | 0 | 0 | 1 | 2 | 1,5 |
| -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 0,5 |
| -1 | -1 | 1 | 1 | 3 | 2,5 |
| 0 | 0 | $-\alpha$ | 2 | 2 | 0,5 |

Les données sont analysées par le logiciel JMP. Une régression linéaire multiple est réalisée pour évaluer la significativité des effets de chaque facteur. La significativité des termes du modèle de prédiction, c'est-à-dire les effets linéaires, quadratiques et des interactions est analysée par un test de Fisher sur chaque effet (décomposition de la somme des carrés de type III) avec comme hypothèse H_0 , le coefficient du terme de l'équation est égal à 0. Si la probabilité associée à un terme est inférieure à 5%, l'hypothèse H_0 est rejetée, et l'effet du terme est significatif. Le logiciel permet d'ordonner les facteurs d'après leur significativité d'après la p-value d'effet, dont la valeur indiquée est la plus faible pour les modèles postulés et qui est exprimée en LogWorth (LogWorth = $-\log_{10}(p\text{-value})$). Les effets les plus significatifs ($p < 0,05$) ont été sélectionnés à l'aide d'une procédure d'élimination à rebours, en supprimant du modèle les interactions les moins significatives l'une après l'autre. Les coefficients de régression ont été calculés pour chaque modèle. Une analyse de la variance (ANOVA) pour l'évaluation des performances du modèle est réalisée (test F pour la signification, test de manque d'ajustement et coefficient de détermination R^2).

Après retrait des termes non significatifs, le modèle postulé liant les réponses (perte en masse et températures) aux facteurs est quadratique complet (équation 19).

$$\forall i \in [1; 16], Y_i = \theta_0 + \theta_1 P_i + \theta_2 D_i + \theta_3 t_i + \theta_4 P_i^2 + \theta_5 D_i^2 + \theta_6 t_i^2 + \theta_{12} P_i \cdot D_i + \theta_{13} P_i \cdot t_i + \theta_{23} D_i \cdot t_i + \varepsilon_i \text{ with } \varepsilon_i \stackrel{iid}{\rightarrow} N(0, \sigma^2) \quad (19)$$

Nous obtenons ainsi un modèle par réponse mesurée.

Nous utilisons ensuite le profileur de prévision et la fonction de désirabilité du logiciel pour calculer la perte de masse obtenues pour différentes températures, utilisées dans les travaux de la littérature, pour comparer l'efficacité de séchage de l'air chaud localisé ou de l'air chaud apporté par un four. Le profileur de prédiction est une représentation de la surface de réponses en 2 dimensions, pour laquelle

chaque réponse est représentée en fonction de chaque facteur. Cette représentation permet entre autres, d'observer comment évolue la réponse prédite en faisant varier un seul facteur et en gardant les autres facteurs constants. La fonction de désirabilité permet la transformation de chaque réponse mesurée $Y_i(X_i)$, avec X_i étant un facteur, en une valeur sans dimension $d_i(Y_i)$, allant de 0 dans le cas d'une réponse totalement indésirable à un 1 pour une réponse idéale. L'équation de la désirabilité est la moyenne géométrique pondérée de chaque fonction de désirabilité d_i telle que:

$$D = (d_1(Y_1) d_2(Y_2) \dots d_n(Y_n))^{1/n} \quad (20)$$

Où n est le nombre de réponses. Différentes fonctions de désirabilités seront définies selon, si la réponse doit être maximisée, minimisée ou cibler une valeur définie (Pinheiro et al., 2018).

IV Résultats

Chapitre 1. Structuration d'une pâte de farine de blé fortement hydratée par un traitement mécanique pour la production d'un matériau céréalier

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la structuration par un traitement mécanique de pâtes de blé de teneurs en eau supérieures à 55 % (base humide). L'objectif premier de ce traitement est de former une pâte stable pouvant être stockée dans la cartouche avant son impression et une seconde étape de structuration par un procédé thermique. Nous avons fait l'hypothèse que la structuration en 2 étapes de la pâte incluant une étape de formation d'un réseau de gluten permettrait de limiter la sédimentation des composés de la farine dans les pâtes fortement hydratées. Un procédé de mélange en 2 étapes d'ajout d'eau est développé pour tester cette hypothèse.

L'impression d'une pâte stabilisée est également étudiée afin de déterminer si le niveau de structuration de la pâte obtenue par un traitement mécanique peut lui conférer des propriétés rhéologiques d'intérêt pour la formation d'objet en 3D.

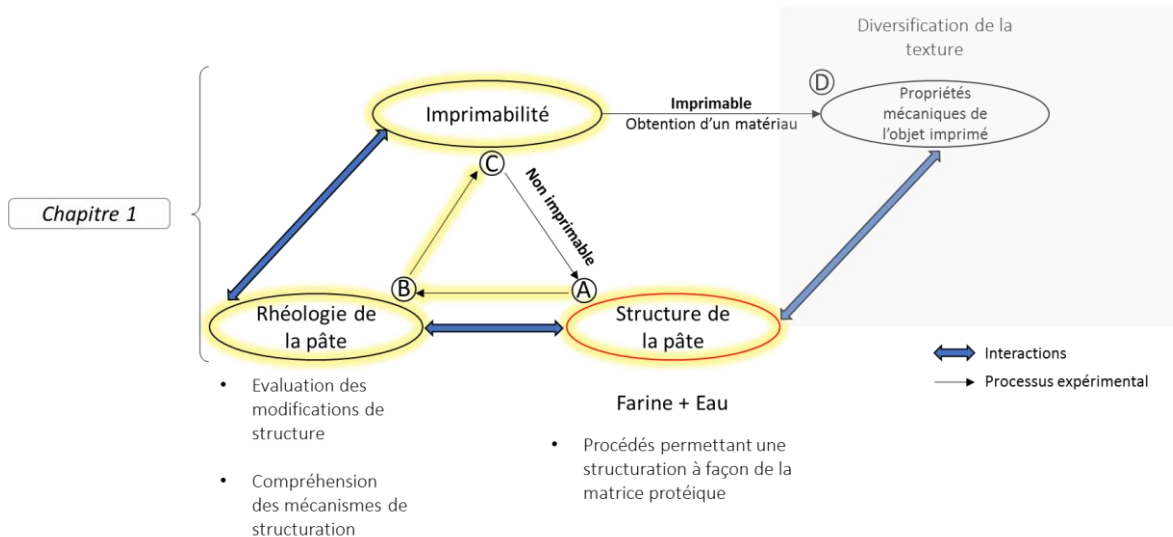


Figure 40 : Démarche employée pour étudier de la structuration des pâtes fortement hydratées par des traitements mécaniques et leur compatibilité à l'impression

1.1 Stabilisation de pâtes de farine de blé fortement hydratées par un procédé d'ajout d'eau en 2 étapes [Article 1]

La stabilité, la structure et les propriétés rhéologiques de pâtes de 55 à 80% p/p d'eau produites par un procédé mécanique comportant une ou deux étapes d'ajout d'eau sont caractérisées. Les résultats de cette étude comparative ont fait l'objet d'une présentation orale à la 8ème édition du congrès International Symposium of Food Rheology and Structure (ISFRS, Zurich) et de l'article suivant, soumis en septembre 2020 au journal « Journal of Cereal Science ».

Stabilizing highly hydrated wheat flour doughs by adding water in two steps

Laurena Masbernat ^a, Sophie Berland ^a, Giana Almeida ^a, Camille Michon ^a

^a Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91300, Massy, France.

Corresponding authors: camille.michon@agroparistech.fr

Abstract

A major problem in industrial processing of highly hydrated wheat doughs is the stability of the dough over time. Phase separation occurs during storage with a detrimental effect on the viscoelastic properties of the dough. We developed an original production process in which water addition and mixing were done in two steps. The stability of doughs in which water was added in either one step (1S) or two steps (2S) was compared with water contents ranging from 55 to 80% (wb). The 2S process resulted in a significant slowdown of the sedimentation kinetics, hence a higher stability, in doughs with 55 and 70 wt% water. The microstructure and viscoelastic properties of doughs were analyzed by confocal microscopy and rheology. Protein microstructure helped stabilize the dough. The formation of a gluten network during the first step of the 2S process with only 50 wt% of water is a crucial point.

Keywords: Rheology, microscopy, gluten, network, process, mixing

1. Introduction

The wide range of currently consumed cereal products comes from the wide range of ingredients used and of incorporation, mixing and cooking processes. Among the ingredients, water appears to contribute particularly to the texture of the end-product. Hence, to prepare 100 g of dough with a T55 wheat flour, about 15 g, 32 g, 43 g and 60 g of water is used to prepare cookie or snack, cake or pasta, bread, crêpes or pancake, respectively (Guibert-Martin et al., 2017; Kiszonas et al., 2015; Monnet et al., 2019a).

When mixing wheat flour with water (more than 20 g of water for 100 g of dough), the input of mechanical energy caused by mixing destroys the flour grain particles, which are composed of fragments of albumen cells containing starch and proteins, with cell walls mainly composed of pentosans. The proteins hydrate themselves, go through the glass to rubbery transition and soften. The flour grain particles swell and are mechanically broken apart by mixing, but the starch granules remain embedded in the protein matrix (Létang et al., 1999). In contact with water, proteins and the other components of the flour, hydrate and bind a given amount of water depending on their affinity for water. Depending on the study, in non-limited water conditions, native starch binds from 39% to 87% of water per gram of component, damaged starch from 200% and 430%, pentosanes from 500% to 1500% and proteins from 114% to 215% (Berton et al., 2002; Feillet, 2000). Thus, the global maximum capacity of water binding varies depending on the proportion of the different components. Moreover, when the quantity of water is limited, there is competition for water between the ingredients. The resulting distribution of water between them depends on their proportion but also on the way water is added and enters in contact with flour.

For bread making, specific kneaders are designed to be able to shear, stretch and compress the dough, in turn. When the water is added to the flour during mixing, this results in the swelling of gliadin and glutenin (the insoluble proteins of the wheat flour). These meet and interconnect through covalent (disulfide bonds) and non-covalent bonds. Connected glutenin form big aggregates. Under alternating stretching, shearing and compression, the bonds are broken and new bonds are formed leading to development of a 3D protein-network, called gluten.

The formation of the gluten network depends on mixing time, the water addition kinetics, mixing energy, temperature, flour-to-water ratio and the mechanical stresses applied during mixing (Jongen et al., 2003). The protein network provides the viscoelastic properties required for bread products.

A major problem in industrial processing of doughs with high water contents (60% wet basis (wb) and above) concerns the stability of the dough over time. During storage, phase separation can occur leading to the formation of an aqueous upper phase and a sediment bottom phase (Kontogiorgos et al., 2008; Larsson and Eliasson, 1996). In doughs with 50 wt% water in the total dough (wt% water) and above, using the usual mixing parameters, the gluten network does not form due to the dilution of proteins and insufficient opportunity for them to meet several times to interact and form bonds. However, as described in the work of Auger et al. (2008), it is possible to form a fully connected gluten network in doughs containing from 50 to 56 wt% water by optimizing the mixing parameters. This is encouraging, but not sufficient for batter containing even more water, i.e. 60 wt% and above because one of the conditions reported by Auger et al. (2008) was a longer mixing time (more than 30 min for a dough containing 56 wt% water) which is not acceptable in terms of input energy but also in industrial processes.

As reducing the water content of the dough enables the development of a tridimensional gluten network, one possible way to produce one even at high water content is to add the water in two steps.

The first step would allow the formation of the gluten network in a relatively short time. The second step would dilute the gluten network under further water addition and mechanical kneading.

Our aim in the present work was to explore the interest of adding water in two steps in doughs containing from 55 to 80 wt% water to improve their stability and prevent phase separation. Doughs were prepared by adding water in two steps and in one step using the same kneader and the same total kneading times. The stability and the rheology of the resulting doughs were evaluated. Results were discussed with the help of the characterization of the protein organization by confocal scanning microscopy.

2. Material and methods

2.1 Dough preparation

Wheat flour was provided by Les Fournils du Val de Loire (Agromousquetaires, France). The composition of the flour was determined using normalized ISO methods. The results were 14.55 ± 0.01 g moisture per 100 g flour (ISO 712:2009), 11.29 ± 0.04 g protein content per 100 g dry flour (ISO 16634-2), and 8.63 ± 0.18 g dry gluten per 100 g flour (21415-4). The flour was stored at -30°C in plastic buckets, then stored at 4°C for one to six days before being brought back to room temperature for an experiment. The calculated water content of the dough, w , also accounted for the water provided by the wheat flour itself, w_f (percentage of water in 100g of flour on wet basis). The amount of water to be added (in grams) x , for a weight of wheat flour m , was calculated using equations 1 and 2:

$$w = \frac{w_f \times m + x}{m + x} \quad (\text{Eq.1})$$

$$x = \frac{m * (w - w_f)}{1 - w} \quad (\text{Eq.2})$$

The range of water contents, w , was set at 55 wt% to 80 wt% of water of total formula, including the water provided by the flour. Distilled water at a temperature of 25°C was used in all formulations. All the doughs were prepared using a KSS45 EOB CLASSIC, planetary mixer (KitchenAid, USA) fitted with the leaf device. Two dough production processes were tested to produce wheat flour doughs containing 55, 60, 65, 70 and 80 wt% water. In the first process, the water was added to the flour in one step (1S), and the blend was mixed at speed 4 (corresponding to about 127 rpm) for 12 minutes. In the second process, water was added in two steps (2S). First, sufficient water was added to the flour to obtain a dough with 50 wt% water then mixed at speed 4 for 3 minutes. Second, the remaining water was added and mixing continued for a further 12 min at speed 4. The quantity of water added in the second step depended on the water content targeted, which were 55, 60, 65, 70 and 80 wt% of water of total formula. Each sample of dough was produced in triplicate.

2.2 Stability study

The stability of the dough was monitored using a Turbiscan Classic MA 2000V R (Formulacion, France). Dough samples (4 mL) were poured into glass tubes (internal diameter 6.1 mm). Samples were scanned using incident light 880 nm wavelength and a resolution of $40 \mu\text{m}$. Light backscattering and light transmission were measured and are expressed as a percentage of incident light. When the transmitted light shows a non-zero value, the sample is translucent and, in that case, the backscattering signal, which is generally about 20%, cannot be interpreted. When the transmission signal is equal to zero, the backscattering scan, whatever the value, can be interpreted and refers to an opaque phase.

The average maximum intensity of light backscattering, $MBSm$ (%), is defined as the mean of light backscattering values in the plateau formed in the section of backscattering values when the transmission is equal to zero. The top of the sediment phase (TIP) is detected as the height, H , at which the intensity of backscattering equals the $TIP(t)$ as calculated by equation 3.

$$TIP(t) = MBSm(t) - 2\%MBSm(t) \quad (\text{Eq.3})$$

Values of $H(t)$ were normalized by $H(0)$ corresponding to the total height of the sample. Dough samples (4 mL) were poured into glass tubes shortly after production. Scans were carried out at one-minute intervals for 15 min at room temperature. The tubes were then stored at 4 °C and scanned 4 hours, 24 hours, 72 hours and 168 hours (seven days) after the first scan. All the doughs were prepared in triplicate.

2.3 Rheological measurements

Rheological measurements were carried out using a dynamic stress rheometer Carri-Med CLS2 100 (TA Instruments, USA) fitted with a cone-plate geometry of 4 cm of diameter, 4° angle and 106 μm of truncation. Oscillation frequency sweeps were conducted in the range of 0.1 to 10 Hz, at 20 °C and at 0.2% of maximum strain amplitude chosen in the linear domain (identified by preliminary strain sweeps). The doughs remained in the geometry for only one minute before the beginning of the test to avoid phase separation of the sample during the test. Values of storage modulus (G') and loss modulus (G'') measured at 1 Hz in the frequency sweep were taken as representative of the G' and G'' levels of the frequency sweep. $\tan \delta$, defined as the ratio of G'' over G' indicates the structure of the dough. For a defined frequency, strain and time, the smaller $\tan \delta$, the more structured the dough.

2.4 Environmental scanning electron microscopy (ESEM)

An ESEM (FEI Quanta 200) was used to observe the structure of the dough. Samples were observed in the following conditions: secondary electron detector, ESEM mode (GBSED: gaseous BSE detector), pressure 893 Pa, voltage 13 kV, and, spot size 4.5 and work distance approximately 6.5 mm. A temperature of 7 °C was set to prevent solvent evaporation using a Peltier stage. Samples were directly placed in cupped aluminum stubs designed specifically for the Peltier stage.

2.5 Confocal microscopy observations

The organization of the proteins in doughs at different water contents was observed using a confocal laser scattering microscope (CLSM) (Leica TC SP8 Leica, Germany). Using 250-μm thick spacers, the dough was placed on the lamella and 2 μL of Dylight 488 was poured on the top of the dough to label the proteins. The stain was excited using a laser with a wavelength of 488 nm and the emitted fluorescence was detected in the range of 496 to 576 nm. Photos were taken at magnification: X10.

3. Results and discussion

3.1 Study of dough stability

3.1.1 Effect of the process on the sedimentation kinetics of doughs at 70 wt% of water of total dough

Fig. 1 shows the changes in the height of the sediment over time, $H(t)$ in doughs with 70 wt% water made using the 1S and 2S processes.

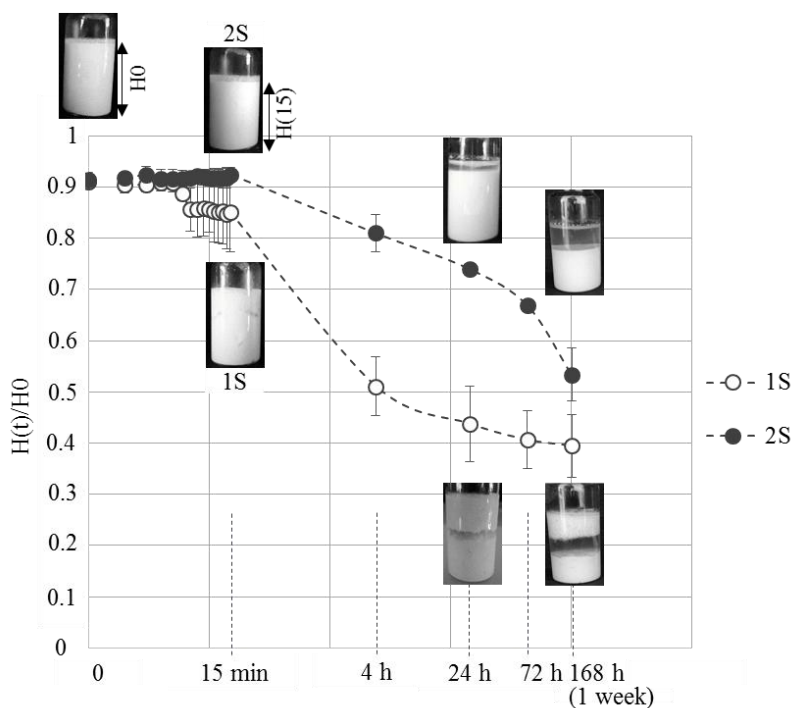


Fig. 1 : Changes in sediment height over time in dough with 70 wt% of water of total dough obtained using the 1S and 2S processes. The pictures of the dough in Turbiscan tubes were taken 15 min, 24 h and one week after production.

$H(t)/H_0$, the normalized height of sediment phase was initially 0.92 in both samples and remained constant for a period of a few minutes. These $H(t)/H_0$ were lower than 1 because of the presence of some little bubbles, a thin layer of water and/or a small meniscus on the top of the sample. The beginning of the destabilization is the time when $H(t)/H_0$ starts to drop from this value: less than 10 min in the 1S process and more than 15 min in the 2S process.

The pictures of the tubes containing doughs are given for different times (15 min, 24 h, 1 week) after production. At 15 min after production, the doughs made using both processes had a thin layer of aqueous phase on the top of the samples. Their height ratio was 0.85 for 1S dough and 0.92 for 2S dough. After 4 h, the dough made using the 1S process separated into three different phases; a foamy phase at the top, an aqueous phase in the middle and a sediment phase at the bottom of the sample. After 24 h, the phases were easy to distinguish in the picture of the sample. The sediment compacted over time as the height ratio decreased from 0.5 after 4 h to 0.4 after one week. This result is in accordance with the hypothesis of Larsson and Eliasson (1996) who, for a dough with this amount of water, described a suspension of insoluble swollen gluten proteins, starch and fibers in a liquid phase made of water and soluble components. The sedimentation of insoluble components depends on the viscous property of the continuous phase.

In the dough containing 70 wt% water made using the 2S process, the sediment height ratio ranged from 0.92 at t_0 to 0.8 after 4 h, pointing to slower phase separation kinetics than in 1S dough (Fig. 1). Only two phases were visible: one sediment phase overtopped by an aqueous phase. The distinct kinetics of phase separation and the number of phases obtained using two processes of water addition confirmed the potential interest of adding water in two steps and underlined the probability of a different organization of components in the doughs.

The 2S process includes a step during which a gluten network starts to form during mixing of the flour and water at 50 wt% of water (of total dough) for 3 min. This network is probably diluted by the second addition of water and may be broken down by further mixing in the second step.

3.1.2 Effect of water content and the process on the dough sedimentation kinetics

To investigate the interest of the 2S process in slowing down the phase separation kinetics in more detail, doughs were tested at water contents ranging from 55 to 80% (wb) water. Fig. 2 compares the differences in $H(t)/H_0$ in 1S and 2S doughs. Based on repeatability equivalent to the dough including 70 wt% water shown in Fig. 1 and to simplify the reading, only one result per water content and process is reported in Fig. 2A(1S) and B (2S).

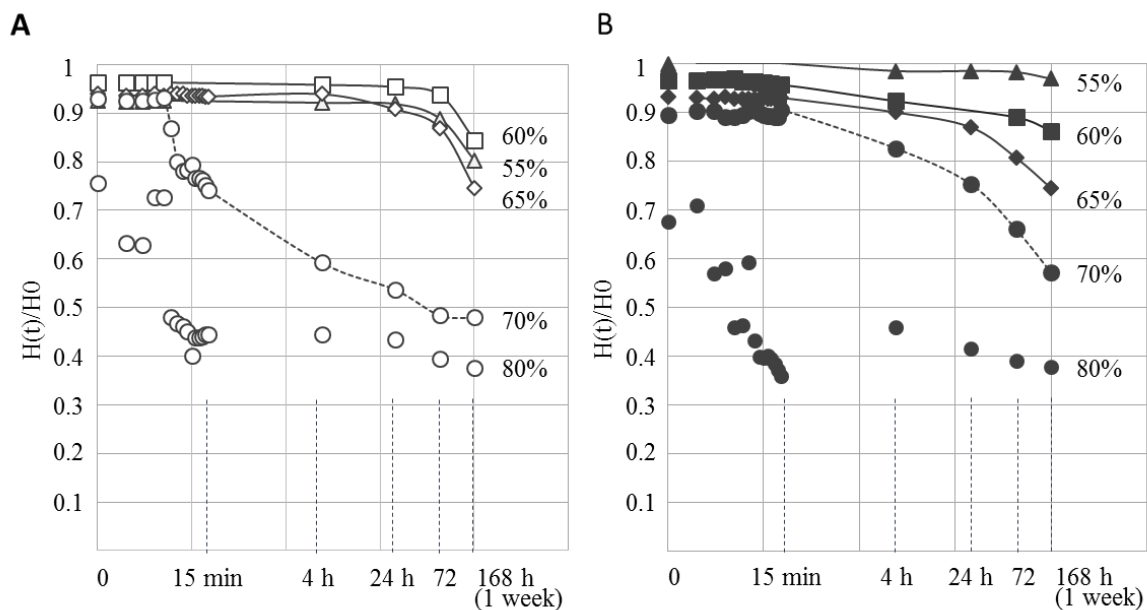


Fig. 2 : Temporal changes in the height of sediment in refrigerated doughs containing 55 wt% (triangles), 60 wt% (squares), 65 wt% (diamonds), 70 wt% (empty circles and dotted line) and 80 wt% (black dots) water: (A) 1S process, (B) 2S process.

Two phase separation kinetics were identified in both processes. Doughs containing 55 wt%, 60 wt% and 65 wt% water showed almost no sedimentation for at least 4 h after production. Doughs containing 70 wt% and 80 wt% water sedimented rapidly, and a bottom phase formed within a few minutes and compacted between 15 min and 4 h. However, differences in sedimentation kinetics were also observed depending on the water addition process. The dough containing 55 wt% water made using the 2S process appeared to be the most stable of all (Fig. 2B). Its $H(t)/H_0$ value was equal to 1 at t_0 and remained equal to or greater than 0.97 for at least 1 week. The dough containing 55 wt% water but produced using the 1S process had a slightly lower $H(t)/H_0$ ratio (0.93) which started to decrease after only 24h (Fig. 2A).

According to Auger et al. (2008), more than 30 min is required to form a gluten network when water is added in one step. Thus, considering the mixing time of the present work (1S process, 12 min) it is most likely that gliadin and glutenin could only swell and contribute to an increase in the viscosity of the continuous phase. On the other hand, in the 2S process, a gluten network could have formed after 3 min of kneading with 50 wt% of water (of total dough). The addition of only 5 wt% more water and the additional 12 min of mixing only resulted in a small dilution and/or disruption of the gluten network, which could consequently considerably stabilize the dough upon sedimentation over a full

week. Yet, the stability of the dough over time was improved possibly thanks to the formation of the gluten network during the first step of the process.

The changes in the sediment height in samples produced with the 1S process and containing 60 wt% and 65 wt% water were very similar to those that occurred in the samples containing 55 wt% water (Fig. 2A). A slightly steeper decrease in sediment height after a week was even observed with an increase in water content. This could be due to reduced viscosity of the continuous phase. Indeed, the higher the water content, the lower the probability of collision between swollen flour particles during kneading and formation of gluten aggregates. Using the 2S process, increasing the water content from 55 to 65 % (wb) enhanced the sedimentation kinetics of the doughs (Fig. 2B). However, the 60 wt% water and 2S process dough appeared to be at an earlier stage of sedimentation compared to 1S dough with the same water content (Fig. 2A and B). Both 1S dough and 2S dough with 65% of water content (wb) showed the same $H(t)/H_0$ after a week despite the fact the two kinetics differed, i.e. an earlier beginning but more progressive decrease in the 2S dough (Fig. 2A and B). All these observations are compatible with the hypothesis of the formation of a gluten network stabilizing the dough structure in the 2S process. The addition of the complementary water is hypothesized to dilute and/or disrupt the network. The greater the quantity of water added in the second step, the less efficient the organization of the continuous phase around starch granules to prevent their sedimentation.

Interestingly, the sedimentation kinetics observed in the 70 wt% water 2S dough was in good accordance with the kinetics observed in the 55 wt% to 65 wt% water doughs even if it was even more rapid (Fig. 2B). The organization of the continuous phase obtained thanks to kneading in the first step with only 50 wt% of water was still in place, even if less efficient. However, in the 80 wt% water 2S dough, sedimentation was drastic and started in the first minutes after production (Fig. 2B). The very same evolution was observed in the 80 wt% water 1S dough (Fig. 2A). In both cases, it appears that the continuous phases failed to slow down sedimentation. Finally, the dough with 70 wt% water produced with 1S process also involved rapid kinetics and almost complete sedimentation, even if this occurred a little more slowly than in the 80 wt% water doughs. This behavior could be due to a slightly more concentrated continuous phase which could result in higher resulting viscosity than in the doughs containing 80 wt% water.

3.2 Rheological properties and microstructure of the doughs

To check the hypothesis of differences in continuous phase microstructure, doughs containing 55 wt%, 65 wt% and 70 wt% water were analyzed using CLSM. To better understand the changes that take place in the proteins, the doughs were observed at different times in the mixing process. Fig. 3 shows the organization of starches and proteins at the end the dough mixing process (1S dough with 55% wt water) and after the end of the first step of the 2S process: 3 min of mixing after addition of only the first part of the water, i.e. 50 wt%.

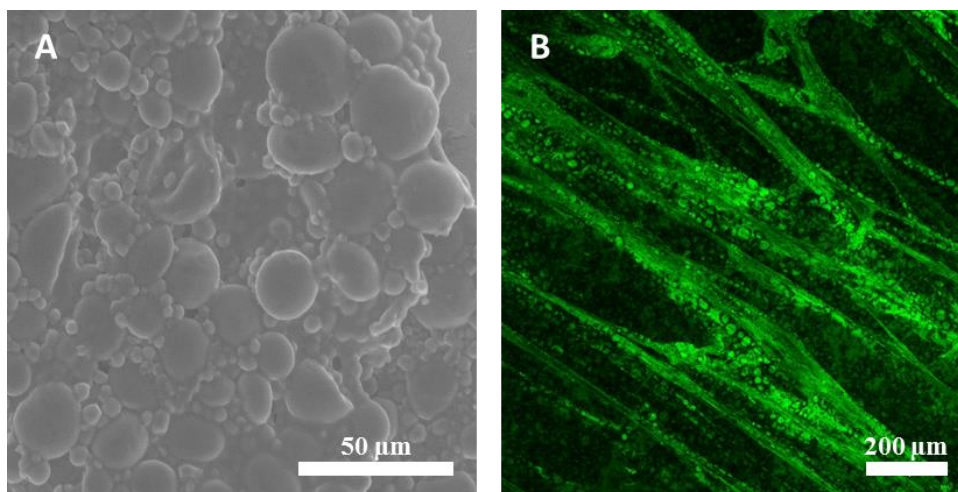


Fig. 3 : Dough microstructure observed by MEBE (1S dough with 55 wt% water) (A) and CLSM (50 wt% water, 3 min of mixing after the first addition of water during the 2S process)(B). Stained proteins are green in panel B.

Fig. 3A shows the sizes of the two populations of wheat starch granules (2 and 20 μm in diameter) embedded in a protein matrix which appeared as a homogeneous soft phase connecting starch granules with each other. These observations are in good agreement with those reported by Létang et al. (1999) in doughs with similar water contents but less mixing time. At this scale, the proteins might play a role in the cohesion and friction between starch granules. Depending on water content and mixing parameters, the proteins are hypothesized to form a complex structure, (the gluten network) that is apparent at a larger scale. Fig. 3B shows large green interconnected strands corresponding to a gluten network as observed by Boitte et al. (2013). In the case of dough with 50 wt% of water content, three minutes of mixing is sufficient to enable the formation of a rather well developed protein network. The strands are oriented in the same oblique direction, probably due to slight shearing when the dough was placed between the two microscope slides (Boitte et al., 2013). The small pale green spots on the strands may be starch particles embedded in the gluten strands. The paler green color of the spots could be caused by partial swelling or solvation of the proteins around the starch granules after only three minutes of mixing, leading to a slight overconcentration around the starch granules. Thus, at the end of the first step of the 2S process, the structure of the dough is rather close to that of bread dough (Hackenberg et al., 2018), which is known to remain stable over time with no phase separation.

Pictures of doughs containing 55 wt%, 65 wt% and 70 wt% water made using the 1S and 2S processes were taken after 12 min and 15 min of total mixing time (Fig. 4).

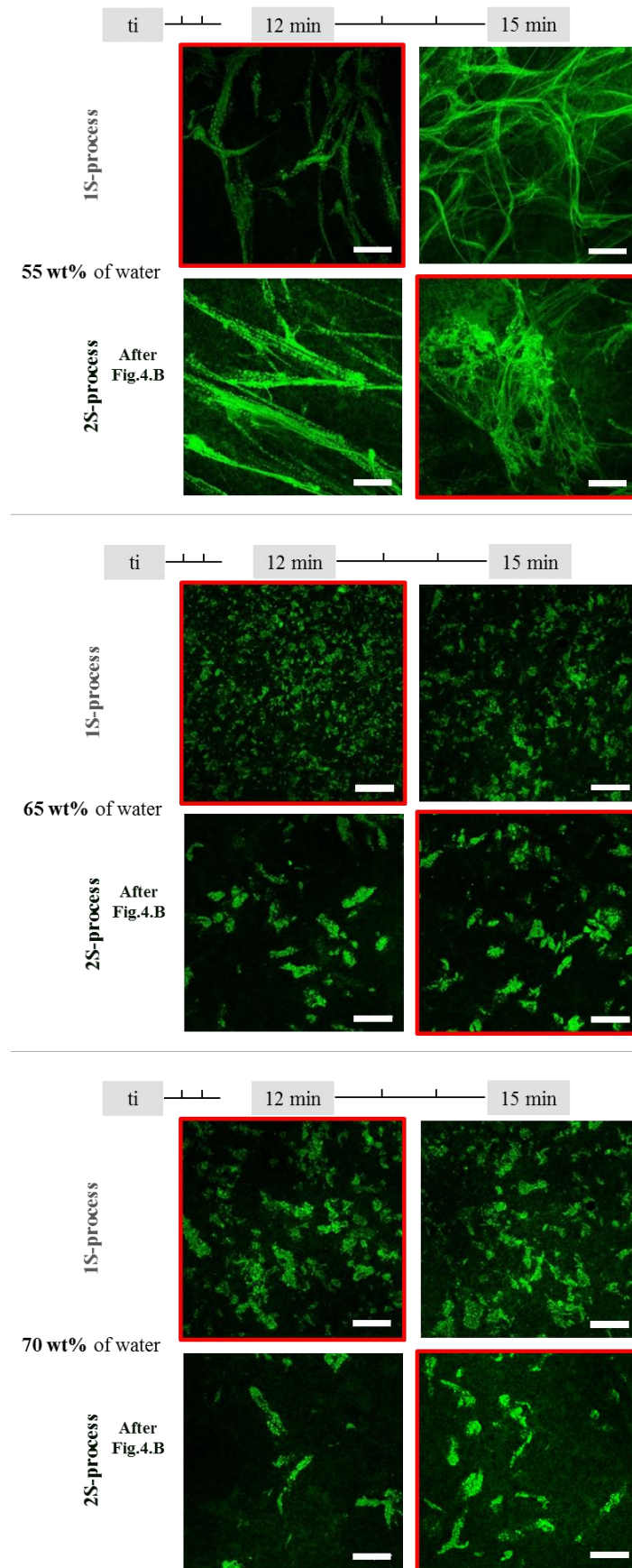


Fig. 4 : Observations of stained proteins (in green) using CSLM in doughs containing 55 wt%, 65 wt% and 70 wt% water obtained using 1S and 2S processes with different mixing times (the initial time, t_i , indicates the beginning of mixing). The images of doughs investigated in the stability study are framed in red. The scale bar is 200 μm .

After 12 min of mixing, dough with 55 wt% water made using the 1S process contained large elongated strands of gluten proteins. However, the strands were poorly connected to each other thereby failing to form a real gluten network even if it looked as though one had started to develop. Indeed, three minutes later, after a total mixing time of 15 min, a gluten network is clearly visible. These two images are very similar to those observed by Auger et al. (2008) during the formation of a gluten network in diluted conditions (51 wt% of total dough water) and mixing for a long time. In comparison, the dough made using the 2S process displayed a well-developed gluten network, formed by stretched and interconnected strands of gluten after both 12 min and 15 min of mixing. Despite shearing applied for 9 min and even 12 min during the complementary mixing after the second addition of water, the gluten network remained visible. After 9 min of additional mixing (i.e. 12 min total mixing time, 55 wt% water, 2S process, Fig. 4), it showed larger and apparently less connected strands compared to those formed after 3 min of mixing with 50 wt% water (Fig. 3). However, after 15 min of total mixing time, the strands were again fully interconnected, even if they appeared to be thinner. The two gluten networks obtained after 15 min of total mixing time had different structures, underlining the importance of the order in which the water is incorporated and of the amount. Moreover, after 12 min of mixing in presence of the total amount of water (images squared in red in Fig. 4 for 55 wt% water), the 1S process appeared to produce no gluten network, whereas the 2S process did produce one. This certainly explains the difference in stability upon sedimentation observed in Fig. 2.

No gluten network was observed in 65 wt% and 70 wt% water doughs, whatever the 1S or 2S process and the mixing time used (Fig. 4). Proteins appeared in the form of particles of different sizes ranging from 10 to 500 μm depending on the process and on the water content. In the dough with 65 wt% water produced using the 1S process, small protein particles were dispersed evenly throughout the matrix after 12 min of total mixing time. These particles may correspond to the only slightly swollen grains in the flours described by Auger et al. (2008). After 15 min of total mixing time, bigger particles were observed probably due to the further swelling and/or the aggregation of the swollen grains (Auger et al., 2008). Larger protein particles were observed in the dough with 70 wt% water using the 1S process, after 12 min of total mixing with no significant change upon further mixing (i.e. 15 min total mixing time). It seemed that after 12 min, flour grains had swollen to a greater extent than in dough with 65 wt% water. However, the dilution prevented the occurrence of sufficient collisions between proteins to start formation of a the gluten network during the 15 min of total mixing time both with the dough with 65 wt% and 70 wt% water in the 1S process. The differences in stability apparent in Fig. 2 were most probably only due to differences in the viscosity of the continuous phase. Large particles of about 200 μm were observed in dough with 65 wt% water produced with the 2S process. The particles were obtained by adding 15 wt% of water to a dough containing a fully structured gluten network (3 min of mixing with 50 wt% of water, Fig. 3B). These large particles thus corresponded to fragments of the gluten network, which were very similar after 12 or 15 min of total mixing time. Even larger gluten network fragments were observed in dough with 70 wt% water after 12 min of total mixing time using the 2S process. Moreover, small cloudy green particles can also be seen in the bottom part of the image. They probably correspond to thin gluten network afterglows. After 15 min of total mixing time, these thin gluten network afterglows seemed to spread throughout the pictures, embedding the big and lighter gluten network fragments. Their presence may explain the improved stability of the dough with 70 wt% water produced using the 2S process compared to the stability produced using the 1S process. The viscoelastic properties of the doughs were measured to quantify the impact of the production processes on structure of the dough. The results obtained for doughs containing 55 to 70 wt% water are shown in Fig. 5. It was not possible to characterize doughs containing 80 wt% water because they were not sufficiently stable and sedimented during the test.

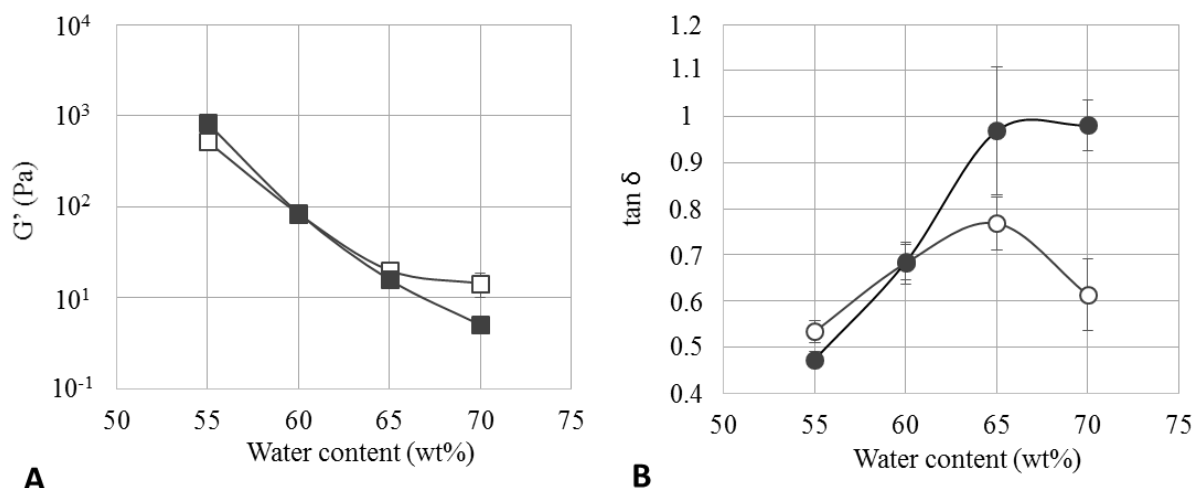


Fig. 5 : Effect of water content on the viscoelastic properties of doughs just after the end of mixing. Storage modulus (G') (A), $\tan \delta$ ($=G''/G'$) (B). Empty symbols show the 1S process, Black symbols show the 2S process. 20°C, 1 Hz, 0.2% maximum strain amplitude.

In both processes, G' decreased with an increase in the water content. This result is in agreement with the literature, even if the corresponding results were obtained with doughs containing less water (between 35 to 49 wt% of total formula) (Hibberd, 1970; Navickis et al., 1982). This is logical because of the generally observed softening effect of water. In the range 55% to 65% of water contents (wb), G' values were very similar in the two processes, whereas G' was significantly higher in dough with 70 wt% water doughs produced with the 1S process. However, at 55 wt% of water, the dough produced using the 2S process showed a G' slightly higher and a lower $\tan \delta$. Thus, the network observed in Fig. 4 provided the dough with increased elastic properties, which is more structured (lower $\tan \delta$) than the dough produced with the 1S process, in which large and poorly connected strands are observed. These results are in agreement with a system that becomes more stable upon sedimentation. Dough with 65 wt% of water produced using the 1S process had a slightly higher G' but also a much lower $\tan \delta$. The many small gluten particles present in the dough produced with the 1S process (Fig. 4) seemed to provide a more elastic and structured system with a slower sedimentation kinetics than the 2S process (Fig. 2). Finally, the G' obtained for the dough with 70 wt% water produced using the 1S process was significantly higher and the $\tan \delta$ significantly lower compared to the doughs produced with the 2S process. However, sedimentation occurred very rapidly in the 1S dough while it was much more progressive in the 2S dough (Fig. 1 and Fig. 2). The large, swollen but irregularly shaped particles shown in Fig. 4 (1S process), probably rubbed against each other affording this dough more elasticity than in the 2S process. In the latter case, fragments of the broken gluten network were embedded in the very soft and cloudy gluten network afterglows (Fig. 4) that contributed less to the elastic behavior of the dough and increased $\tan \delta$.

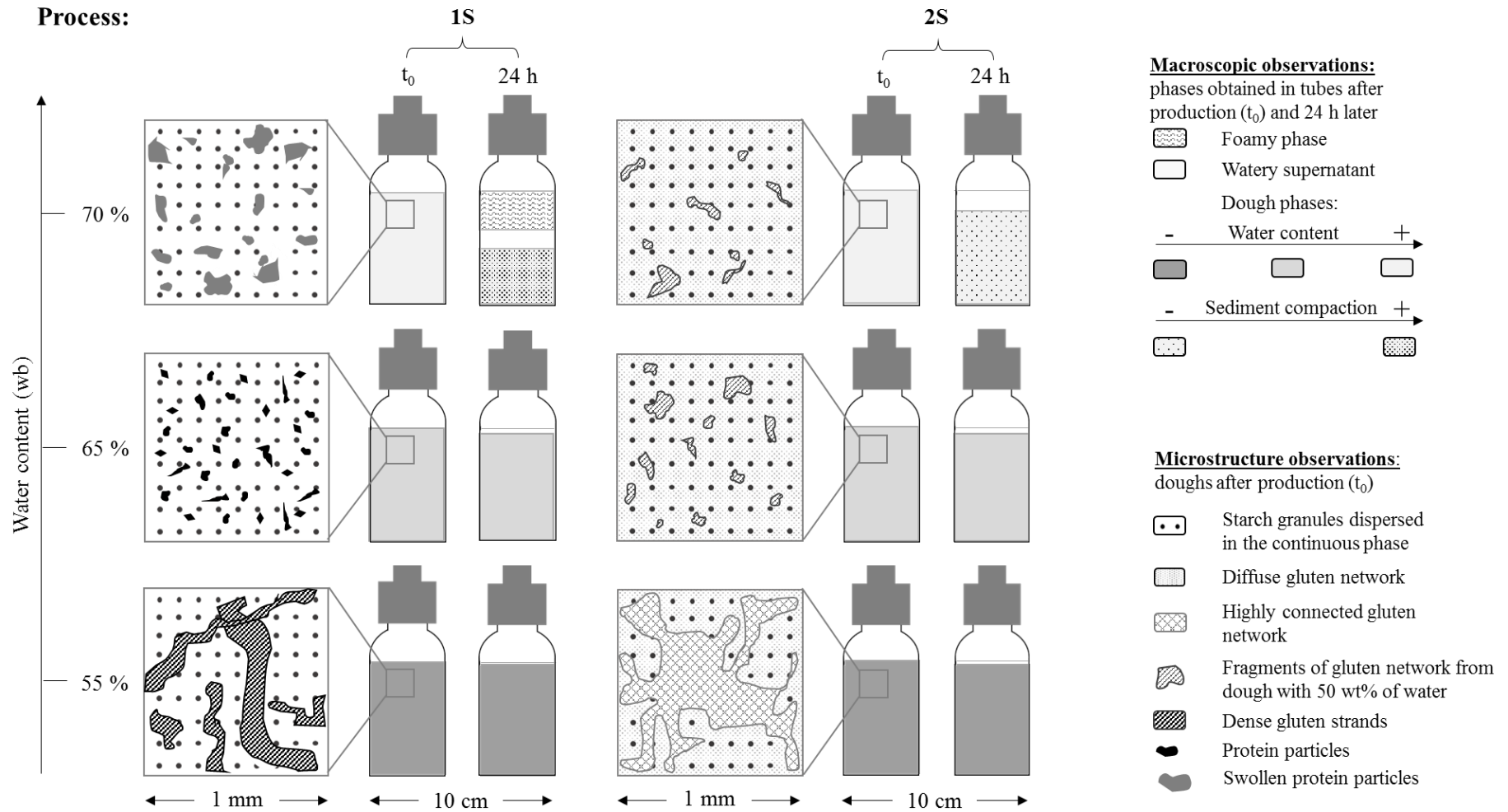


Fig. 6: Macroscopic and microscopic representation of dough structure immediately after production (t_0) and after 24 h for doughs containing 55, 65 and 70 wt% of water and produced using two different water incorporation processes: one step (1S) and two steps (2S).

4. Conclusions

This study investigated the effect of the addition of water and of the mixing processes on the phase separation and microstructure of highly hydrated doughs (55 wt% to 80 wt% of total dough water). This range of water range has rarely been studied in the literature although several applications exist. An original production process, in which water was added and the dough mixed in two steps (2S), was developed to produce dough with targeted water contents and was systematically compared with the process in which water was added in only one step (1S). Different protein microstructures were obtained, some of which resulted in different rheological properties. The sedimentation kinetics of the dough was shown to be directly linked to the protein microstructure. The schematic representations of the microstructure and induced doughs behavior at macroscopic scale over time in Fig. 6 to summarize the main findings of this work. With the 1S process, the dough containing 55 wt% of water was made up of large poorly connected gluten strands, whereas in doughs containing 65 wt% of water, the gluten appeared as dense particles, and in doughs containing 70 wt% of water as swollen diluted particles. Adding water in two steps led to the formation of an even more complex protein structure. The first step consisted in adding only 50 wt% water in order to allow the rapid formation of a well-connected gluten network. This gluten network broke up after the second addition of water and further mixing, resulting in fragments of gluten of different sizes for water contents above 65% (wb). In dough with 55 wt% water, the limited dilution of the dough results in a fully connected gluten network made of thin strands after further mixing. What is more, the same process results in the formation of a diffuse gluten network made of thin connected strands in doughs containing from 55 wt% to 70 wt% water. On average, between 55 wt% and 70 wt% water, stability upon sedimentation was the same or improved with the 2S process. The biggest difference in phase separation kinetics was observed in doughs containing 70 wt% water, when in the 2S process, only two phases separated in 24 hours instead of the three phases in the 1S process. The formation of a gluten network at 50 wt% water before the addition of any more water and further mixing was found to improve the stability of highly hydrated doughs for more than 24 hours.

Acknowledgments

The authors thank Gabrielle Moulin (AgroParisTech, France) for her contribution to the CLSM experiments. This work was supported by Single Interministry Fund (France) and regionals co-financing (Hauts de France and Auvergne Rhône Alpes, France) through a collaborative R&D project certified by Vitagora, Euramaterials and Cimes competitiveness clusters.

1.2 Impression de la pâte formée par deux étapes d'ajout d'eau

D'après les résultats précédents, la pâte la plus stable et présentant le plus haut niveau de structure est la pâte à 55% d'eau (p/p) formée en deux ajouts d'eau. Cette pâte présente l'intérêt de pouvoir être pochée dans la cartouche et stockée à 4°C pendant plusieurs heures avant son utilisation. Elle ne s'écoule pas de la seringue après avoir été pochée. Une cartouche d'impression est remplie de cette pâte et le comportement de la pâte en sortie de la buse et pendant l'impression d'un objet est observé dans des tests préliminaires d'impression (Figure 41).

Pour observer l'aspect de la pâte en sortie de buse, la vitesse d'impression était maintenue à 2 mm/min et le diamètre de la buse était de 3,7 mm.

Les Figure 41A et B montrent que la pâte gonfle légèrement en sortie de buse et que la couche extrudée ne maintient pas une forme cylindrique une fois déposée sur le plateau d'impression. L'élasticité de la pâte lui permet néanmoins de garder une forme ovoïde, sans augmentation de l'étalement de la couche sur une durée de 5 min. Dans des conditions réelles d'impression d'objet (Figure 41C et D), le dépôt de la seconde couche de pâte conduit à une perte de la finition de l'objet et une « fusion » des couches entre-elles.

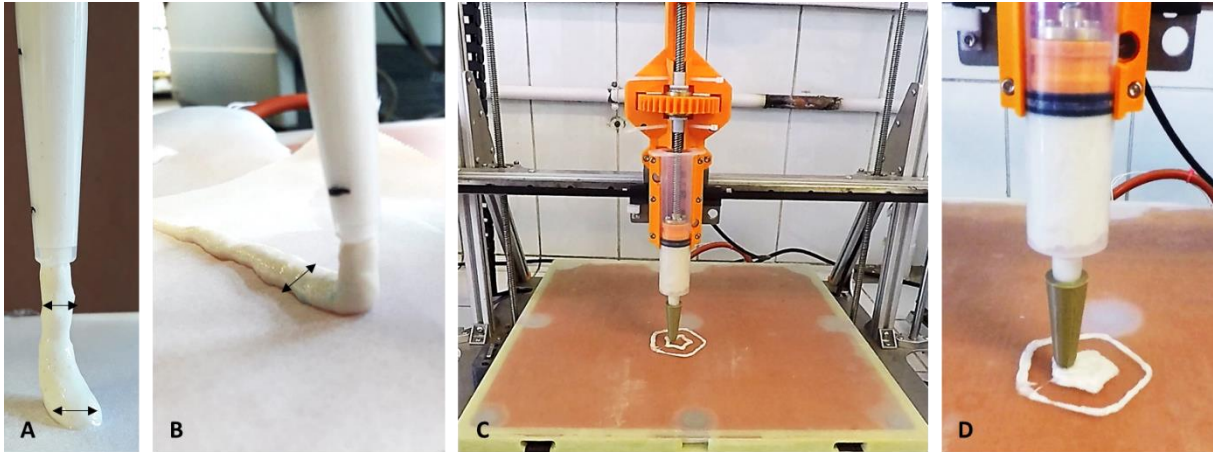


Figure 41 : Photographies de l'impression de la pâte à 55% d'eau formée en 2 étapes d'ajouts d'eau à une vitesse d'impression de 2 mm/min et un diamètre de sortie de buse de 4 mm (A et B). Les flèches noires signalent les zones de déformation de la couche déposée. Photographies de l'objet imprimé à une vitesse 5mm/s et un diamètre de sortie de buse de 2,3 mm de diamètre, lors du dépôt de la 1^{ère} couche (C) et de la 2nd couche (D).

On conclut de ces essais que la pâte présente une viscosité et une élasticité compatibles avec l'étape de stockage et de manipulation des cartouches (la pâte au repos ne s'écoule pas hors de la buse) et avec l'étape d'extrusion de la pâte par le prototype. Cependant l'élasticité de la pâte est insuffisante pour former un cordon ne se déformant pas sous sa propre masse et *a fortiori* sous la masse des couches déposées ensuite. Le traitement mécanique seul de la pâte à 55% (p/p) d'eau est insuffisant pour la production d'un matériau céréalier. Le couplage du traitement mécanique à un traitement thermique de la pâte permettrait l'augmentation de la viscosité de la pâte notamment grâce à la gélatinisation de l'amidon. Le traitement thermique des pâtes à plus de 55% (p/p) d'eau peut être réalisé en amont de la mise en cartouche ou pendant l'impression pour des pâtes dont les propriétés rhéologiques sont compatibles avec le stockage dans la cartouche et l'étape d'extrusion.

Conclusions et messages clefs du chapitre

Cette étude nous a permis de développer un procédé d'ajout d'eau en 2 étapes permettant de limiter le déphasage de pâte à plus de 55% d'eau (p/p) et de mieux comprendre le rôle de l'eau sur la structuration des pâtes de blé.

Nous avons d'abord mis en évidence qu'un procédé d'ajout d'eau en une seule étape conduit à la séparation de phase en quelques minutes dans des pâtes à plus de 70% d'eau (p/p). Au bout de 24h, toutes les pâtes de la gamme de teneur en eau testées (55 g d'eau à 80 g d'eau/ 100g de pâte) ont déphasé.

L'augmentation de la stabilité est constatée pour les pâtes à 55% d'eau (p/p) et 70% d'eau (p/p) formées par le procédé en deux étapes d'ajout d'eau. Les valeurs de G' et de $\tan \delta$ ne semblent pas directement corrélables à la stabilité des pâtes. En revanche l'emploi de la microscopie confocale nous a permis d'observer la diversité des organisations protéiques obtenues selon la teneur en eau et le procédé employé. Nous concluons que la cinétique de sédimentation est majoritairement corrélée à l'organisation des protéines de gluten dans la pâte.

Dans le procédé en deux ajouts d'eau, l'ajout d'une première quantité d'eau (teneur en eau de la pâte de 50 g d'eau/ 100 g de pâte) sous agitation permet l'hydratation des protéines de gluten qui interagissent par des réactions d'oxydoréduction et développent un réseau de gluten dense. L'ajout et le mélange d'une seconde quantité d'eau conduit à la formation d'un réseau dense lorsque la teneur en eau finale est de 55% d'eau (p/p). Dans les pâtes de teneurs en eau finale supérieure ou égale à 65% d'eau (p/p), le second ajout d'eau conduit à la rupture du réseau de gluten dense et à la formation d'un réseau diffus de protéines dans lequel des objets protéiques de taille de l'ordre de 100 μm sont observables. Ces objets correspondraient aux fragments du réseau de gluten dense formé lors de la première étape d'ajout d'eau.

Des essais d'impression avec la pâte de farine de blé à 55% d'eau (p/p) formée par le procédé en deux étapes d'ajout d'eau démontrent que la pâte peut être extrudée par le prototype d'imprimante mais que l'élasticité de la couche de pâte extrudée est trop faible pour éviter la déformation de la couche sous sa propre masse. La pâte n'est donc pas imprimable après traitement mécanique et doit être transformée par un traitement thermique ou thermomécanique complémentaire.

Chapitre 2. Structuration de pâtes de blé fortement hydratées par un traitement thermomécanique pour la production d'un matériau céréalier [Article 2]

Nous avons pu voir dans l'état de l'art que les mécanismes de structuration des pâtes de blé soumises à un traitement thermomécanique sont relativement peu étudiés, ce traitement étant très marginalement utilisé dans la fabrication des produits céréaliers. Dans le contexte de ce projet, ce traitement apparaît pertinent pour modifier la viscosité de la pâte de blé et cibler des propriétés rhéologiques d'intérêt pour l'impression 3D. L'objectif de ce chapitre est d'étudier la structuration de pâtes de blé de teneur en eau et composition variée par un procédé thermomécanique (à teneur en eau constante) et la compatibilité des pâtes transformées pour l'impression 3D (Figure 42). Les résultats de ce chapitre ont donné lieu à un article en cours de soumission présenté ci-dessous.

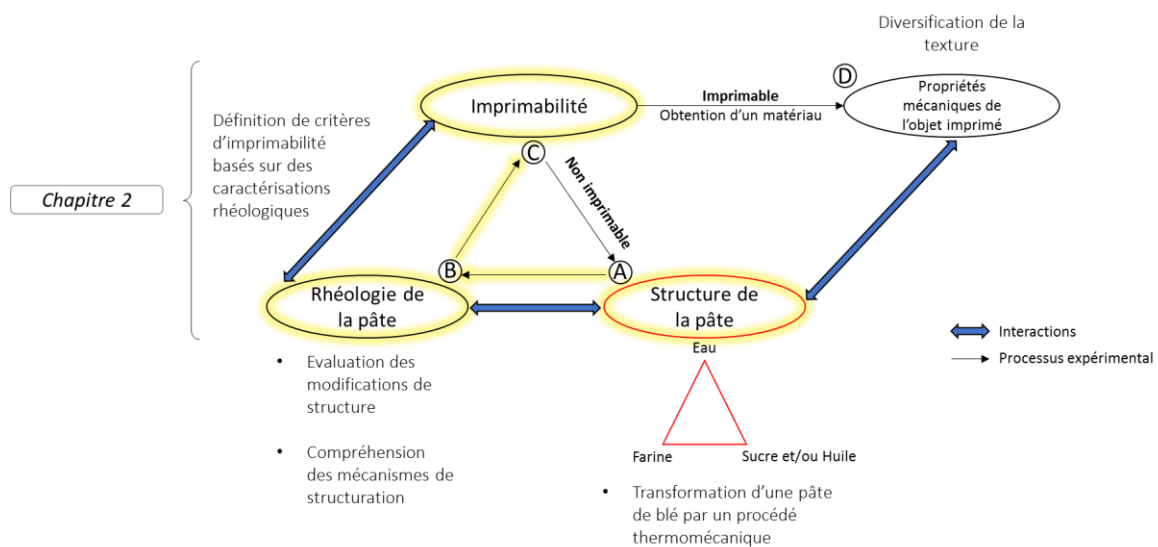


Figure 42 : Démarche de recherche pour la production d'un matériau céréalier composé de farine de blé et d'eau (avec et sans sucre et /ou huile) obtenu par le traitement thermomécanique d'une pâte de blé.

Structuration of wheat dough by thermomechanical process, from liquid food to 3D-printable food material

Laurena Masbernat ^a, Sophie Berland ^a, Cassandre Leverrier ^a, Camille Michon ^a, Giana Almeida ^a

^a Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91300, Massy, France.

Corresponding authors: giana.perre@agroparistech.fr

Abstract

The printability of food materials depends on the rheology of the food under shearing when extruded and at rest after extrusion. Piloting the microstructure of food to give the rheological properties compatible with 3D extrusion printing is a great challenge. Microstructure, rheology and printability of wheat-flour based materials with various contents in flour, sugar, oil and water were studied. Materials were obtained by heating and shearing doughs with moisture content above 55% (wb). The processed doughs were structured by close-packed particles made of swollen gelatinized starch granules embedded in a denatured glutenin and gliadine network acting as a glue. These materials were easily extruded in cohesive layers by a 3D food-printer and formed stable objects with accurate shape dimensions. Water/Flour ratio played a crucial role on the structuring of the wheat-materials, impacting the storage modulus, $\tan \delta$ and printability. This work highlights the importance of $\tan \delta$ for predicting the self-supporting ability of food materials.

Keywords: 3D printing, starch, protein, thermomechanical process, microscopy, rheology

1. Introduction

Over the last 5 years, the growing interest of the researchers and the industry in 3D food printing has led to the development of this technology and to the formulation of a variety of printable edible materials. Extrusion printing technique which consist in the action of forcing the material through a die opening, have been used first for the printing of thermoplastics. Then, edible 3D object made of food materials with pasty texture were printed such as wheat dough (Liu, Liang et al., 2019; Severini et al., 2018; Yang et al., 2018b), mashed potatoes (Liu et al., 2018a, 2018b, 2017b) or surimi paste (Wang et al., 2018). Studies of 3D printing of polylactic acid (PLA), which is a thermoplastic widely used in design and prototyping, highlighted the correlation between the viscosity of a material and its ability to be printed (Bakrani Balani et al., 2019; Khaliq et al., 2017). PLA is a solid-like material at room temperature and can only be extruded when heated above its melting transition temperature (about 200°C for semi-crystalline PLA) when its viscosity is lowered to about 2000 Pa.s (Bakrani Balani et al., 2019). After extrusion, when deposited on the printing plate, this material solidifies quickly by going through the glass transition while cooling. To form an object in volume, the viscosity of the material must be high enough to form a layer that does not deform under its weight or the one of the layers deposited afterwards until the solidification transition is passed (Godoi et al., 2016).

On the other hand, printing a high viscosity material requires a large amount of energy and can lead to increased pressure in the printer changing the printing flow rate. Thus, shear-thinning fluids showing high viscosity at very low shear rates and a several orders of magnitude lower viscosity during extrusion could be compatible with 3D printing. Wheat flour dough was one of the first food material successfully 3D printed. The doughs of cereal products combine both shear-thinning behavior required, to some extent, during the extrusion step of the printing process (Jiang et al., 2019). These properties are related to the organization of the wheat flour components in the dough with the structuring effect of proteins at room temperature obtained by kneading and, in less extend, of the numerous starch granules dispersed in the dough. The organization of the gluten proteins highly depends on the water content and the mixing process, which can lead to the formation of an elastic network of proteins in which starch granules are embedded (Auger et al., 2008).

Wheat starch is a well-known food texturing agent (Rapaille and Vanhemelrijck, 1997) and a major component of wheat flour (between 70 to 80% of the dry mass). Wheat starch is composed of glucose polymers, amylose and amylopectin, organized in a semi-crystalline structure in the native starch granule. Under heat treatment and in presence of water, the starch absorbs the water from the medium, loose its semi-crystalline structure and swells. This phenomenon affecting the structure of the granule is referred to as starch gelatinization. Depending on starch concentration and heating parameters, the swollen starch granules may be in contact with one another. They form a close-packed system of granules, which occupies a volume much higher than the one occupied by the continuous phase made of denatured wheat proteins which covers starch granules (Bagley and Christianson, 1982; Hermansson and Svegmarm, 1996).

The effect of the dough composition with addition of texturizers, sugars and fat on the printability of wheat doughs was studied by different authors (Kim et al., 2019; Y. Liu, Liang et al., 2019; Yang et al., 2018b). The addition of sucrose and fat are known to decreases dough's viscosity and elasticity at room temperature (Hesso et al., 2015b; Maache-Rezzoug et al., 1998). Upon heating, depending on the dough composition, the addition of sugar and oil affects the starch gelatinization kinetic (Abboud and Hosenev, 1984; Eliasson, 1994; Perry and Donald, 2002) and delay to higher temperature the swelling of the granules (Bean and Yamazaki, 1978). For a same process, the volume fraction of starch granule

might be different depending of the concentration of sucrose or oil, changing the heated dough properties.

If such a system is sheared while heated, ongoing starch pasting and gluten network denaturation lead to the formation of a gel which is cut in numerous and sticky particles. The rheology of close-packed particulate systems is driven by the volume fraction *i.e.* the volume occupied by the particles, the spatial organization, the contact interactions, the shape and the rigidity of the particles (Coussot and Ancy, 1999; Quemada, 2006; Rao, 2007). It is most often characterized by a yield stress and a shear-thinning behavior beyond this stress. At low shear rate, the rheology of close packed particulate system is dominated by contact interactions or in other words frictions between particles (Coussot and Ancy, 1999) and the spatial arrangement of the particles together which might random close-packing or following a pattern (Quemada, 2006). Under shearing, the stabilized particulate network has to be broken by the action of an applied stress above the system yield stress to allow the flowing of the system with increasing hydrodynamic interactions, *i.e.* the energy dissipated by viscous frictions between the medium and particles (Coussot and Grossiord, 2001). The state of surface and rigidity of the particles are important parameters in the rheology of concentrated suspension, by defining contact interactions and particles ability to deform and align with the flow with important effect on the shear-thinning behavior of the system.

The dough obtained after heating under shear can be compared with a system of close-packed particles that stick together due to denatured proteins covering them. These particles are also rather soft due to the properties of swollen starch granules and to the denatured proteins network in which they are stuck. This system was not well characterized in the literature, yet. Indeed, particles involved in food concentrated suspensions, such as starch paste or vegetable purees, can be deformable but were not defined as so sticky (Espinosa, 2012; Leverrier et al., 2016; Rao, 2007). In another application domain, the stickiness of the clay particles could be observed by slow dispersion of the particles under shearing, but particles are much more rigid (Mongondry et al., 2005).

The aim of the present study was to develop a wheat-based material compatible with a 3D printing extrusion technology, using structuring properties of starch and proteins while heating under shearing. A lab scale thermomechanical process was developed enabling heat induced changes in starch and proteins organization to increase wheat dough viscosity. The role of starch, protein, water and additional ingredients (sucrose and oil) on the structuring was discussed. The rheological properties of the obtained material was investigated and was compared to its printability.

2. Material and methods

2.1 Materials and preparation of printable food materials

Wheat-based printable materials were prepared by mixing T55-wheat flour (Les fours du Val de Loire, France) with deionized water, and additional ingredients: commercial sugar (sucrose) (Saint-Louis) and sunflower oil (Cora). The water content of the wheat flour was 14.55 ± 0.01 g per 100 g flour (method ISO 712:2009). The total protein content was 11.29 ± 0.04 g per 100 g dry flour (method ISO 16634-2) (Qualtech, France). Powdered sugar and sunflower oil were stored at room temperature in a dry location and wheat flour was stored in hermetic plastic buckets at -30°C . All ingredients were set to room temperature before use. The materials to be printed were obtained by a 3-steps process described in Fig. 7.

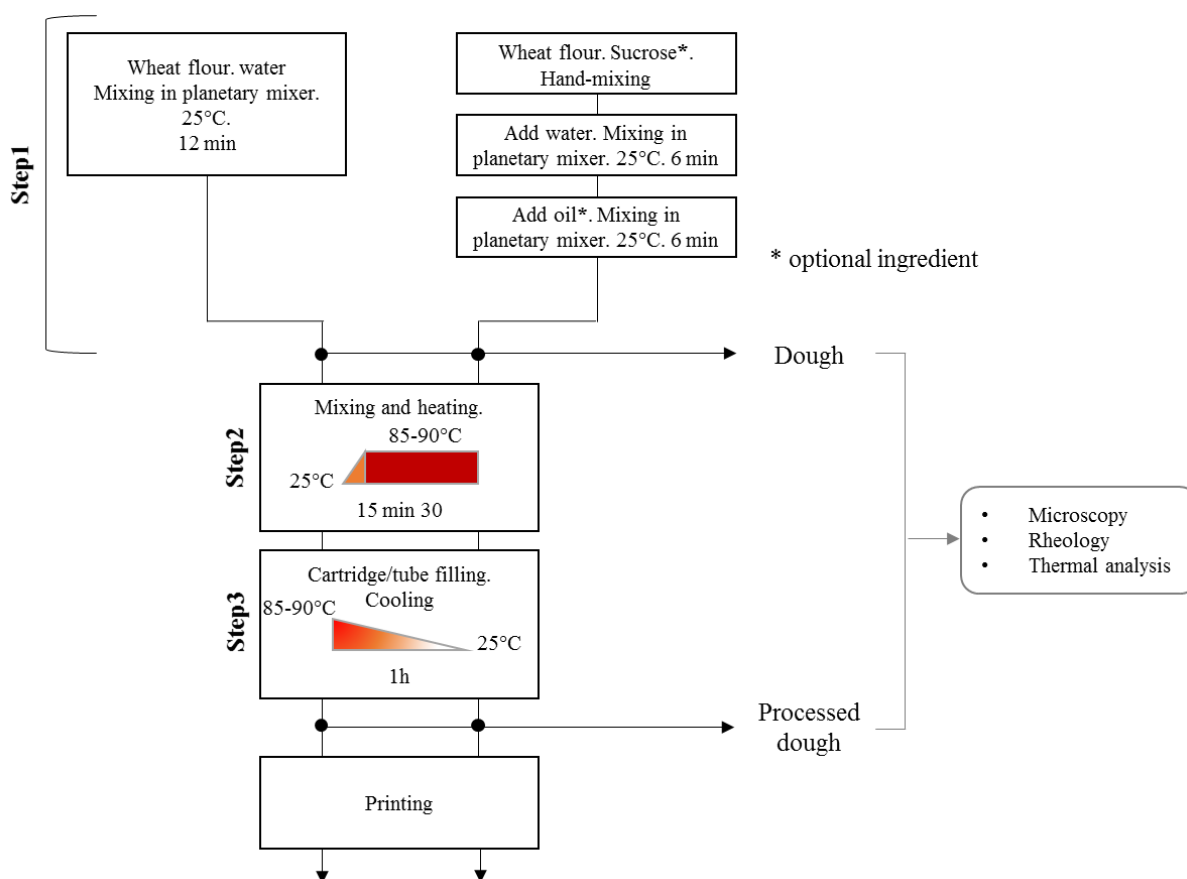


Fig. 7 : Experimental design set up to produce wheat flour-based printable material and characterization methods

The first step was the mixing of ingredients for 12 min in a KSS45 EOB CLASSIC planetary mixer fitted with a leaf device (KitchenAid, USA) at room temperature and speed 4 (about 120 rpm). The second step was a thermomechanical process performed in the heating mixer Thermomix (TM5, Vorwerk, Germany) fitted with an anchor device for 15.5 min at speed 1 while the temperature increased from 25 °C to the set-point temperature of 85 or 90 °C. The heat was transferred in the dough from the bottom of the bowl to the top. The third and last step consisted in the filling of printing cartridge or tube with a pastry bag and the cooling for 1h at room temperature to reach about 25°C in the processed dough before further measurements and printing.

A dough with 65 wt% water, was chosen as a reference. This water content allowed obtaining a viscosity after heating that was compatible with the lab-scale bench of production. The evolution of the temperature and of rheological properties during step 2 was studied by stopping the process at different times. Temperature values were measured immediately after stopping the process. The rheology was characterized after sample cooling to ambient temperature.

Water, sucrose and oil concentrations were varied in the ranges 50-70 wt%, 0-18 wt% and 0-15 wt%, respectively. All the compositions of the designed formulations are summarized in Table 1.

Table 1 : Formulations developed for this study. The formulations are ordered according the ratio of Water/Flour amounts. Ingredients are expressed in percent, in g of ingredient/100 g of total formulation. Water/Flour is ratio of the weight of added water on the weight of wheat flour.

| Code number | Water/Flour (w/w) | Water content (%) | Added water (%) | Sucrose (%) | Oil (%) |
|-------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------|---------|
| 0 | 1.12 | 60 | 52.8 | 0 | 0 |
| 1 | 1.35 | 60 | 54.0 | 6 | 0 |
| 2 | 1.43 | 65 | 58.8 | 0 | 0 |
| 3 | 1.67 | 60 | 55.0 | 12 | 0 |
| 4 | 1.68 | 55 | 50.5 | 12 | 7.5 |
| 5 | 1.76 | 65 | 59.9 | 6 | 0 |
| 6 | 1.83 | 70 | 64.7 | 0 | 0 |
| 7 | 1.86 | 65 | 60.2 | 0 | 7.5 |
| 8 | 2.25 | 65 | 60.9 | 12 | 0 |
| 9 | 2.34 | 74.6 | 70.1 | 0 | 0 |
| 10 | 2.34 | 60 | 56.4 | 12 | 7.5 |
| 11 | 2.55 | 70 | 67.5 | 6 | 0 |
| 12 | 2.61 | 65 | 61.5 | 0 | 15 |
| 13 | 3.10 | 65 | 62.0 | 18 | 0 |
| 14 | 3.41 | 80.7 | 77.3 | 0 | 0 |
| 15 | 3.41 | 65 | 62.2 | 12 | 7.5 |

2.2 Printing process and evaluation of the printing quality

The warm processed dough was used to fill the cartridge (syringe of 60 mL, BD Plastipak, USA) to plug on a prototype of a 3D food printer designed by Dagoma (Roubaix, France). The printing process consists in the extrusion by a piston of the material stored in the cartridge. The syringe is hold vertically on the printer axis parallel to the printer plate (X axis). It moves laterally and vertically (Z axis) while the printing bed moves on the Y axis orthogonal to X axis. The piston is in contact with the material surface in the larger diameter of the syringe and moves to the smaller diameter (or bottom of the syringe). The end-diameter of the syringe is 3.7 mm which defines the smallest layer's width that can be printed with these parameters. The models to be printed were drawn on Tinkercad (online open access software, Autodesk, USA). The models were loaded in Cura software interface (version 2.6.2, Ultimaker, NL) in which the printer and material profiles were downloaded. The script for the nozzle and printer plate movements were created by the software under gcode format. The height and width of the deposited layer were 2 mm and 3.7 mm, respectively. The height of the layer was reduced to increase the adhesion between layers and the printing resolution. Depending on the object, the infill percentage varied from 100% (object is full) to 0% (only the external walls are printed). All printings were carried out at 25 °C and at 5 mm/s of printing speed (for walls and infill layers). Pictures of the printed objects were taken after printing.

The dimensions of the object were measured using a caliper just after printing and 5 min later. The printing was assumed of good quality when the dimensions of the object were similar to the dimensions of the digital model and unchanged after 5 min of observation.

2.3 Thermal analysis (Differential Scanning Calorimetry)

A power-compensated DSC calorimeter equipped with an autosampler (Q100 DSC, TA instruments, Newcastle, UK) was used. Temperature and enthalpy parameters were calculated using the melting transition of indium ($T_0 = 156.6^\circ\text{C}$; $\Delta H = 28.5 \text{ J/g}$). An empty sample pan was used as the reference and the purge gas used to cool down the system was nitrogen. About 3 to 10 mg of product (dough or processed dough, see Fig. 7) were weighted in aluminum pans. The samples covered completely the bottom of the pan. Few drops of water were added into the pans containing samples of processed doughs to allow further gelatinization in the processed doughs (final weight inferior to 12 mg). The pans were then heat-sealed and left to rest at 4°C for 10 h to let the water diffuse into the processed dough. The DSC protocol began with the cooling to 0°C of the samples before heating to 150°C at $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Thermograms were used to determine the temperature transition and enthalpy (ΔH) of starch gelatinization. T_{onset} refers to the temperature to initiate the gelatinization and T_{Peak} , the temperature at which the gelatinization is maximum. The enthalpies are converted from J/g of product to J/g of starch, considering that starch represents 70% on wet basis of the wheat flour used. The degree of starch gelatinization in processed dough, G , is determined by the ratio of enthalpies measured in doughs and processed dough, ΔH_D and ΔH_{pD} respectively (Eq.1)

$$G = 100 * (\Delta H_D - \Delta H_{pD}) / (\Delta H_D) \quad (\text{Eq1})$$

The starches were described as fully gelatinized when $G \geq 95\%$. For $G < 95\%$, starch were defined as partially or not gelatinized, without distinctions.

2.4 Microscopy

Wheat starches granules were observed with an optical microscope (Olympus, Japan) at magnification X50 under polarized and non-polarized lights. Samples of dough and processed dough were collected at different locations in the bowl and deposited on a slide. Few droplets of distilled water were added to dilute the samples before covering with a lamellae.

The organization of the proteins in the material at 65 wt% of water was observed by the mean of a confocal laser scattering microscope (CLSM) (Leica TC SP8 Leica, Germany). Using 250 μm thick spacers, the material was put on the lamella and 2 μL of Dylight 488 was poured on the top of the dough to label the proteins. The stain was excited using a laser with a wavelength of 488 nm and the emitted fluorescence was detected in the range of 496 to 576 nm. Pictures were taken at magnification X10.

2.5 Rheological analysis

Back extrusion

The rheology of the processed doughs at large deformations was investigated by the back extrusion method in a texture analyzer (TaHD, Stable Micro System, UK).

About 35 g of material were poured in 40mL plastic tubes and compressed by a piston probe (annulus gap of 1.5 mm) at crosshead speed of 1 mm/s applied along the 35 mm of depth. The tubes were filled with hot processed dough obtained at step 2 and cooled in the tube at room temperature. Because of

the method artifact, the volume filling of the tubes was kept constant for all experiments. The normal resistance force to the flowing in the annulus gap (F_M) was defined as the mean value calculated between 10 and 20 mm of penetration in the sample, values for which the flowing stage was obtained in all samples. Measurements were made in triplicate on at least two different productions.

Temperature and frequency sweep tests

Rheological measurements under dynamic oscillations were carried out using a dynamic stress rheometer Carri-Med CLS² 100 (TA Instruments, USA) fitted with a cone-plate geometry (diameter of 4 cm, angle of 4° and truncation of 106 μm). Sample of dough were heated from 25 to 85°C during temperature sweep tests performed at 1 Hz, 5°C/min and 0.2 % of maximum strain amplitude. These conditions were chosen in the linear domain (identified by preliminary strain sweeps, data not shown). Frequency sweeps tests conducted in the range 0.1 to 10 Hz, at 20°C and 0.2% of strain showed that all spectra of processed doughs had the same shapes, with elastic modulus (G') higher than loss modulus (G'') over the range of frequency. Thus results at 1 Hz allowed the comparison between samples.

3. Results and discussion

3.1 Characterization of dough and processed dough made of wheat flour and water

Fig. 8A shows the evolution of complex viscosity versus temperature, for 65 wt% water doughs. The viscosity decreases slightly from 25 to 40°C, which is most probably due to thermal agitation effect (Lassoued–Oualdi, 2005). Then, between 55 to 65°C, the viscosity increases drastically to 4000 Pa.s, which is in good accordance with the literature (Campos et al., 1997; Champenois et al., 1998; Eliasson, 1986; Vanin et al., 2010). DSC measurements determined the temperature to initiate starch gelatinization (T_{onset}) in this dough to be around 58 °C (± 0.3 °C). Thus, the increase of the viscosity is assumed to be caused by the water absorption and swelling of starch granules occurring during starch gelatinization. From about 65°C to 80°C the viscosity decreases slowly to reach 2025 Pa.s. The slow decrease of the complex viscosity from 60 to 85°C would reflect the softening of swollen starch granule (Tsai et al., 1997). The final viscosity is rather close to the viscosity of melted PLA, which suggests that this heated dough might have some potential for 3D printing application.

Back extrusion tests were carried out to follow dough texture evolution during the thermomechanical process developed for the production of printable material. Fig. 8B presents F_M and the temperature levels in the bottom and surface of the dough versus time of processing. A progressive increase of F_M from 0.2 to 7 N can be seen from 0 to 11.5 min of thermomechanical treatment. After 11.5 min, F_M increased by a factor 2 in 1 min to reach 14 N. At the end of the process, F_M was of 22 N. Overall, the average temperatures at the surface and at the bottom of the bowl are relatively constant upon time and higher than theoretical T_{onset} measured in this dough. The increased F_M is correlated to changes in dough's texture, which goes from liquid to pasty and sticky as shown on the pictures before and after processing.

The thickening of the dough was explained by the heat induced transformations of starch and proteins. Upon heating, with increasing heat and water exchanges due to the shearing, starch granules gelatinized by the time of the process. These process also should allow proteins denaturation, which denaturation temperature is between 40 to 85°C in wet gluten (Leon et al., 2003; Schofield et al., 1983). Proteins denaturation implied rearrangement of proteins which may lead to proteins aggregation in the continuous phase. When mixing and heating a suspension of starch- proteins, the shearing induced the formation of particles composed of swollen gelatinized starch embedded in a gelled continuous phase (Matignon, 2013). In the present process, the forming gel of starch was cut into particles by the

action of shearing. The flowing properties of the particulate system were reflected by the measure of F_M , with the particles flowing in the gap during back-extrusion test. Formed particles were invisible to the eye and expected to be less than 500 μm big.

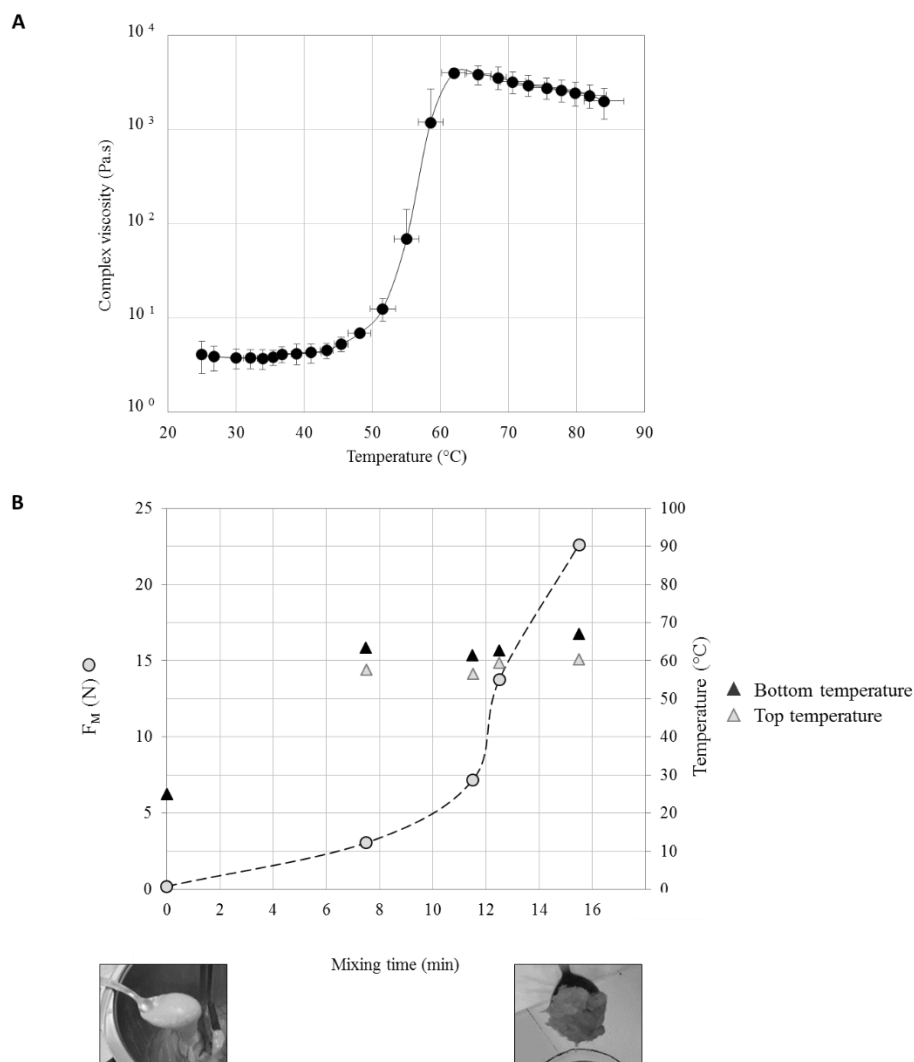


Fig. 8 : Increase of complex viscosity and normal resistance force (F_M) of dough at 65 wt% of water upon heating. (A) Complex viscosity at 1Hz (heating rate: 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 0.2% strain); (B) F_M (after cooling) and temperature levels at different mixing times.

The microstructure of the dough and processed dough with 65 wt% of water was investigated by a confocal laser scanning microscope (CLSM) and a classical optical microscope (Fig. 9). In the dough, the insoluble proteins formed unbound particles over 50 μm of diameter.

With used mixing conditions and water content, the insoluble proteins are unconnected swollen and mobile particles in the suspension (Auger et al., 2008, Chapter 4). Starch granules are dispersed in the suspension as shown in diluted condition with non-polarized light microscopy (n.P.L). Large and small starch granules are identified with diameters ranging between 1 to 45 μm which is in good agreement with the literature (Maningat and Seib, 2010; Raeker et al., 1998).

Under polarized light, starch granules show the Maltese cross which attests of the semi-crystalline organization of the macromolecules in the native starch granule (French, 1972).

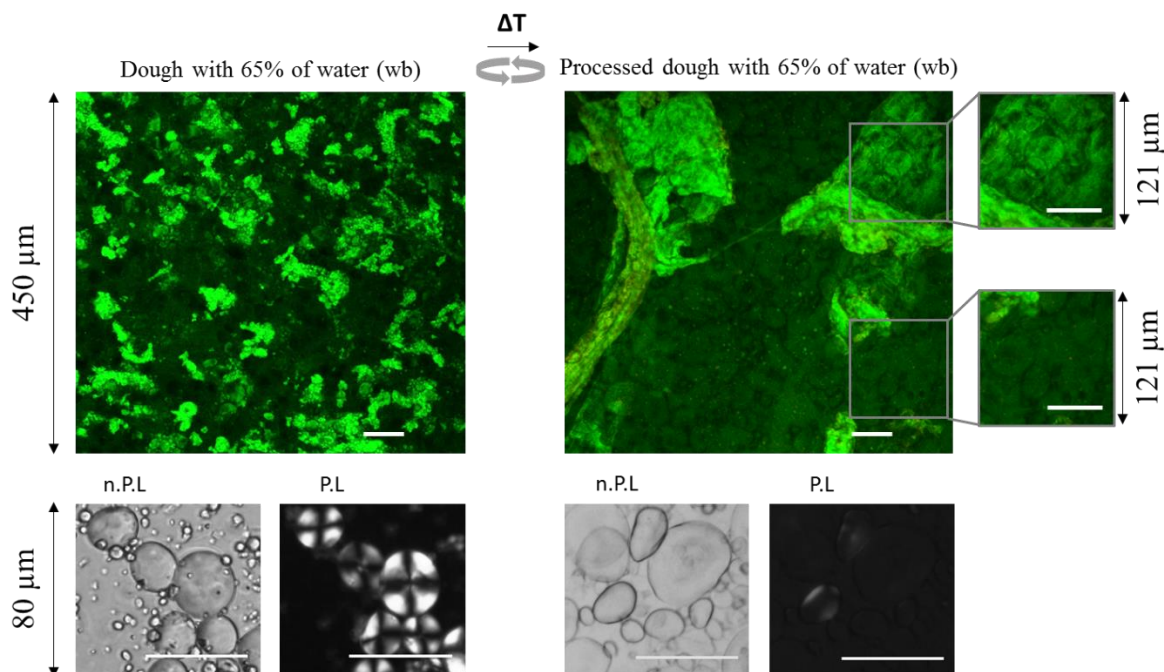


Fig. 9 : Observations of the dough with 65% of water after mixing at room temperature (Step 1) and after thermomechanical process and cooling (Step 3) by CLSM (magnification X10; proteins are stained in green) and under polarized light (P.L) and non-polarized light (n.P.L) (magnification X50). All scale bar are 50 μm .

After the thermomechanical treatment, the wheat flour proteins formed large and connected objects in addition to continuous filler in between starch granules. With sufficient hydration under heat treatment, the denaturation of proteins starts with a reversible unfolding of glutenins followed by the formation of disulfides bonds in glutenins resulting in the formation of insoluble proteins aggregates including both gliadins and glutenins (Domenek et al., 2003). By combining mixing and heating, the dense aggregates of protein particles connect to each other's to form larger strands that were stretched by the shearing, as seen in Fig. 9. The presence of proteins between starch granules are revealed by the green mat observed on the surface of starch. This observation is supported by the work of Mann and co-authors (2014) who suggested that denatured gluten aggregates act like fillers, weakly connected together, in the starch network when heating a dough with 40 wt% of water.

The picture under n.P.L shows swollen granules, which contours are thin and blurred. For the same location, the picture under polarized light shows a black background. The loss of crystallinity and the moderate swelling indicate that starch granules gelatinized during the heat treatment, yet the gelatinization seems partial: the observation of the microscopic pictures under polarized light shows some granule with crystalline parts near by the surface.

On the zoom of CLSM pictures of the processed dough (Fig. 9, left part), some starch granules are embedded in the protein aggregates while a consequent proportion are in contact with other granules and proteins as particle constituents.

These results confirm that the applied process modified the state of starch and proteins, by enabling starch swelling and gluten proteins aggregation. After the process, the swollen starch granules occupy a large volume of the processed dough and denatured proteins forms a continuous matrix between starch granules and large proteins strands which can reach 500 μm . Similarly to more dilute heated dough studied by Champenois and coauthors (1998), the denatured proteins strands formed areas disrupting contact interaction between granules and delimited cohesive particles composed of swollen

starch and proteins. These particles occupied all the volume of the processed dough forming a close-packed network. The cohesiveness between particles was assumed to be mostly driven by the large and connected aggregates of denatured proteins. The rheological properties of the processed dough would be thus determined by the interactions and intrinsic properties of these particles, highly depending on starch and protein state (more or less swollen or connected).

The processed dough at 65 wt% of water was printed with a 3D food printer prototype (Fig. 10A). A picture of the extrusion (or printing) process is shown on Fig. 10B.

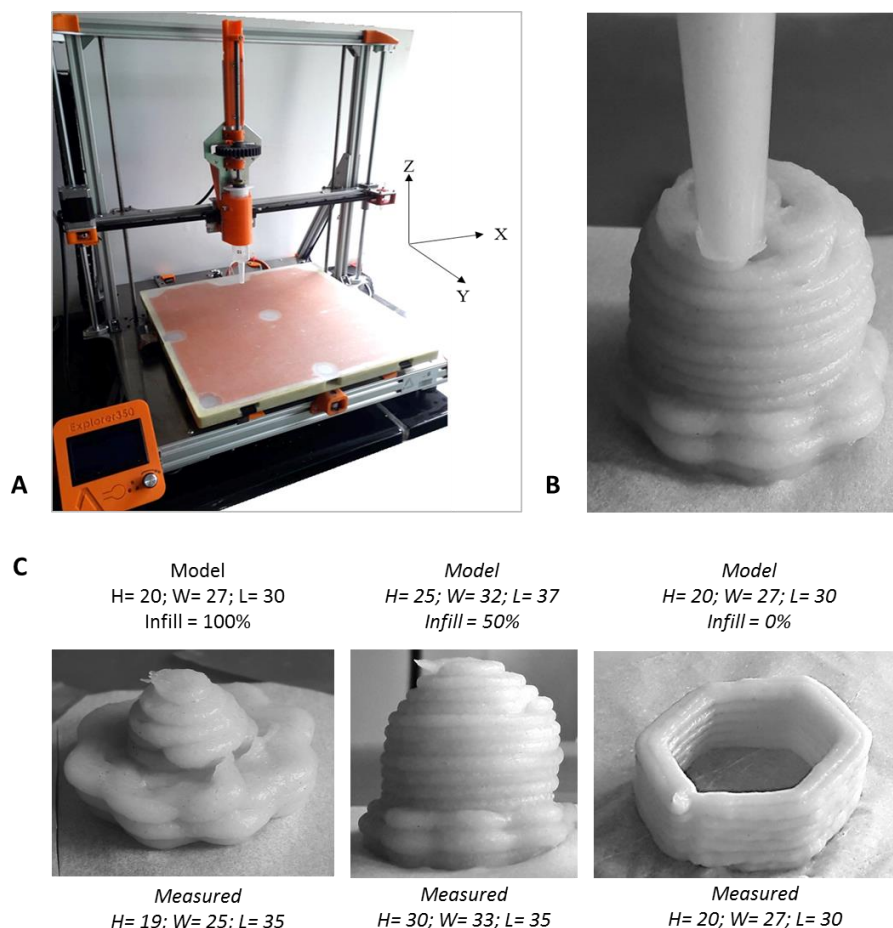


Fig. 10 : Pictures of 3D printed objects with processed dough containing 65 wt% of water after thermomechanical process and cooling. (A) 3D printer; (B) printing process; (C) Examples of printed objects. The height (H), length (L), width (W) and infill percentage of the models are reported in mm and % above the pictures. Measured dimensions (mm) after printing are reported under the pictures.

The printed objects dimensions measured just after printing showed deviations for height, weight and length from 0 to 17% compared to the digital models (Fig. 10C). Yet, the accuracy of the dimensions compared to the model ones was satisfying. The dimensions measured were unchanged 5 min after printing. With used printing conditions, the rheological properties of the processed dough were compatible with 3D food printing.

The stickiness of the processed dough might be an advantage for 3D food printing, increasing adhesion between deposited layers, which was found to be important parameter to control the quality and mechanical properties of printed object (Chaunier et al., 2018; Costa et al., 2017; Ngo et al., 2018; Vancauwenberghe et al., 2017).

3.2 Impact of water, sucrose and oil addition

Variation of sucrose, oil or water contents in the formulation might impact the swelling of starch granules and development of denatured proteins matrix (Champenois et al., 1998; van der Sman and Renzetti, 2019), and thus the particle properties. The effects of sucrose and oil on starch swelling were investigated by the determination of the degree of gelatinization in the processed doughs. DSC measurements in the doughs before the 2nd step of the process showed that the T_{onset} and T_{Peak} increased with increasing sucrose content, which is consistent with the literature (Abboud and Hosney, 1984; Beleia et al., 1996; Perry and Donald, 2002). Fig. 11 presents the gelatinization degree of starch (G) for each tested formulation depending on sucrose/flour ratio and water/flour ratio.

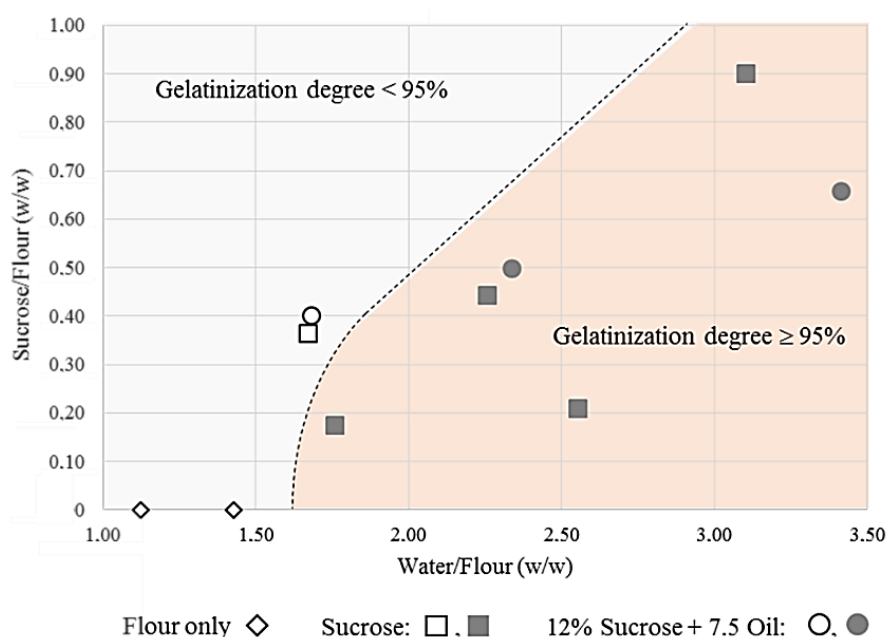


Fig. 11 : Degree of starch gelatinization in processed doughs with various content in sugar (from 0 to 18 wt%), oil (0 or 7.5 wt%) and water (from 55 to 70 wt%). Filled symbol, $G \geq 95\%$; empty symbols $G < 95\%$. The dotted line is an estimated frontier of water/flour ratio above which starch gelatinization is total in the processed dough.

Formulation at 1.1 ratio of water/flour was not processed for 15.5 min in the equipment, as it was unable to shear the dough once starch gelatinization started and thickened of the dough with limited amount of water. The degree of gelatinization was thus below 95%. When increasing the water content in dough, the consistency of the dough is lowered and the process can be achieved.

The processed doughs with water/flour ratio between 1.43 and 1.68 showed uncomplete starch gelatinization with G strictly below 95% whereas for water/flour ratio above 1.76, the starch gelatinization was complete ($G \geq 95\%$). In dough with 18 wt% of sucrose, the gelatinization was complete, despite a ratio of sucrose/flour of 0.90. The complete gelatinization was possible due to higher amount of water available for starch gelatinization. Thus, the limitation of starch gelatinization in presence of oil and sucrose depends on the water/flour ratio. The gelatinization was not total in processed dough with 0.40 of sucrose/flour ratio and water/flour ratio under 1.76. Despite that starch gelatinized in excess of water (1.7g water/g of starch) (Bertolini, 2010; Condé-Petit, 2001), the decrease of water/flour ratio under 1.76 in the dough induced increased competition for the available water between starch, proteins, fibers and sugar.

Non-gelatinized starch is more rigid than gelatinized starch. The particle's rigidity might be modified by the degree of gelatinization in the processed dough. The values of the degree of starch gelatinization were between 85 and 100% in all processed doughs which confirms that particles were mostly composed by more deformable starch granules (when compared to native starch granules).

The printability of the processed doughs were then investigated. According to different authors in the literature (Lille et al., 2018; Liu et al., 2017a; Zhang et al., 2018), the elastic modulus G' is positively correlated to quality of shape retention and high resolution of 3D printed objects under a threshold value for which the high G' lead to extrusion problems, from 4.kPa to 27 kPa in mashed potato formulations with different printing settings (Liu et al., 2018a, 2017b). The storage modulus measured at low shear rate reflects particle rigidity in concentrated particulate systems made of deformable particles (Adams et al., 2004; Fridrikh et al., 1996). The storage modulus measured in the processed doughs versus water/flour ratio is shown in Fig. 12A. With increasing water/flour ratio, G' decreases in processed doughs. Other authors also reported the lowering of G' when increasing water content in starch-concentrated pastes of heated starch or dough (Alvarez et al., 2014; Hansen et al., 1990). When adding water, starch granules grow further than in limited water conditions and soften. In addition, more water is kept by the proteins which may impact the fluidity of the filling glue of proteins between granules. Overall the value of G' decreases due to higher particle deformability driven by deformable swollen starch granules and loser net of interstitial denatured proteins, when increasing water content in the dough.

For approximate same water/flour ratio (1.67 and 1.68), the processed dough with 12 wt% of sucrose showed higher elasticity than processed dough including both 12 wt% of sucrose and 7.5 wt% of oil. Moreover, the processed dough at 1.83 of water/flour ratio was more elastic by a factor of about 1.5 than the processed dough with 7.5 wt% of oil at 1.86 of water/flour ratio. A lubricant effect of oil would take place in processed dough with water/flour ratio under 2, which has been reported by Agyare and co-authors (2004) in a less hydrated heated dough including shortening. When heating the dough containing oil, the size distribution of oil droplets change and droplets merge to form lakes or a continuous phase surrounding starch granules (Hesso et al., 2015b; Hsu et al., 1980). The slippage between particles and between starch granules was increased by the presence of oil. This phenomenon would explain the decreased G' value. For water/flour ratio above 2, the addition of oil in formulation has no noticeable effect on G' . Increasing available water for starch swelling has a major effect on particles deformation and G' values.

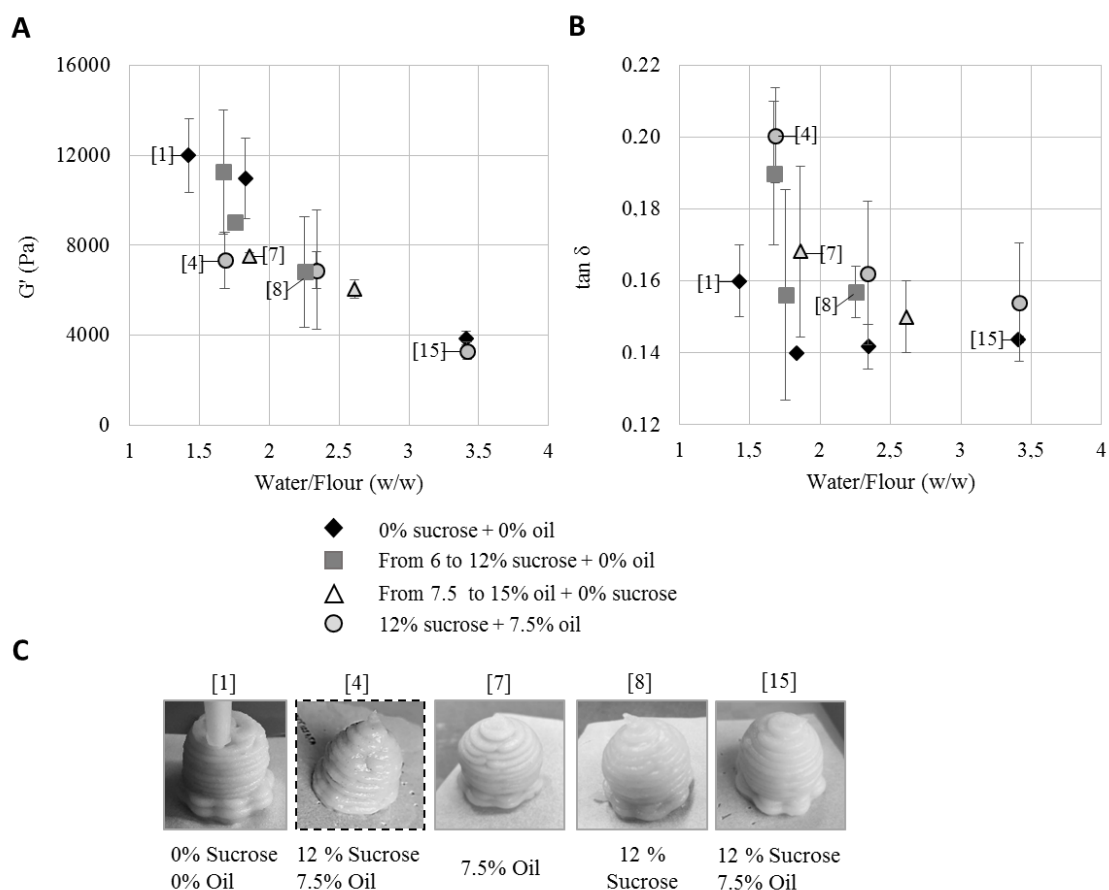


Fig. 12 : Storage modulus (A) and $\tan \delta$ (B) versus water/flour ratio measured of processed doughs and pictures of printed objects presenting different proportions of flour/water, sucrose and/or oil (C). The picture framed with black dashed line was an example of unsatisfying printing result.

Some processed dough at different water/flour ratio with or without sugar or oil or both ingredients were printed (Fig. 12C). The range of printable processed dough was wide with associated G' varying from 12 to 3.8 kPa. The resolution of the printed objects was satisfying except for the object printed with the processed dough at 1.67 water/flour ratio including sugar and oil (Fig. 12C, sample 4). This lower resolution was surprising as the G' value measured was one the highest of the range of G' measured in the processed doughs.

An additional parameter to approach the structure and viscoelastic properties of the material is the determination of $\tan \delta (=G''/G')$. Fig. 12B shows the evolution of $\tan \delta$ with increasing water/flour ratio in processed doughs. The $\tan \delta$ varied from 0.14 to 0.20 reflecting a solid-like behavior of the processed doughs. The close values of $\tan \delta$ measured in most of the processed doughs suggest that the same mechanism of structuration by closed-packed particles. Unlike G' , $\tan \delta$ is not depending on water contents. This conclusion was also found in the work of Lassoued (2005), who observed a similar $\tan \delta$ after starch gelatinization when increasing water content in less hydrated heated doughs (about 30-35 wt% of water). For increased water/flour ratios, the viscoelastic properties of the particulate system is mostly driven by the granule swelling and denatured proteins network, without any impact of oil or sucrose.

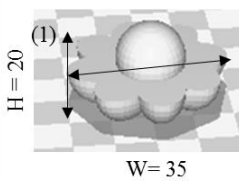
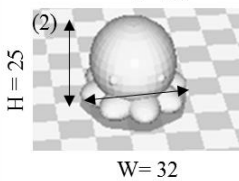
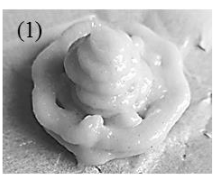
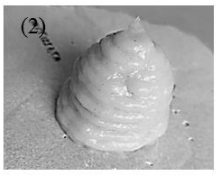
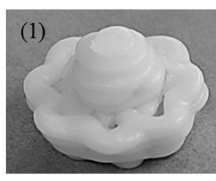
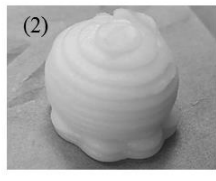
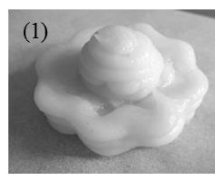
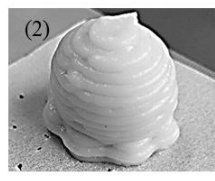
The processed dough with water/ flour ratio at about 1.7 including sucrose or sucrose and oil had the highest $\tan \delta$, which indicates that the viscous behavior was greater for these processed doughs compared to others. As seen in Fig. 12A, the G' levels were different for these formulations. In the less

hydrated dough including oil and sucrose, increased $\tan \delta$ might be explained by the increased deformability of the dough particles formed (i.e G' reduction). In the less hydrated dough including only sucrose, the particle rigidity was not affected by sucrose addition but a looser net of denatured proteins induced by the competition for water between ingredients is formed. Under strain, the energy dissipated by the particle would be higher by the decreased of connections in the particle, resulting in higher value of loss modulus and $\tan \delta$. Finally, starch gelatinization was not total in these processed doughs. Under the strain, the dissipated energy might be increased in the particles made of granules with different rigidity interacting with a complex continuous phase.

The printing quality was higher for processed doughs with lower $\tan \delta$. Thus, in this study the $\tan \delta$ tends to be a stronger indicator to describe the evolution of the printing quality. However, Liu and collaborators (Liu et al., 2018a, 2017b, 2017a) observed that the decrease of $\tan \delta$ up to some threshold point (which were estimated at 0.15 in a mixture of gums and mashed potato and at 0.23 in mashed potato for different printing settings) reduced the extrusion property of the printed material and induced the printing of broken layers.

The printability of processed doughs with water content varying from 55 to 65 wt% with 12 wt% of sucrose and 7.5 wt% of oil, in relation to their rheological properties were compared in Table 2.

Table 2 : Water/flour ratios and printability of processed doughs including 12 wt% of sucrose and 7.5 wt% of sunflower oil with different total water content from 55% to 65 wt%.

| | 55% of water (wb) | 60% of water (wb) | 65% of water (wb) |
|--|--|--|--|
| Code number | [4] | [10] | [15] |
| Storage Modulus (Pa) | 7337 | 6545 | 3310 |
| $\tan \delta$ | 0.20 | 0.16 | 0.15 |
| Water/Flour (w/w) | 1.68 | 2.34 | 3.41 |
| Printing: Pictures   Dimensions Height (H) and width (W) after printing (mm) |   (1) : H = 24; W = 26 (2) : H = 30; W = 26 |   (1) : H = 23; W = 32 (2) : H = 26; W = 30 |   (1) : H = 20; W = 36 (2) : H = 30; W = 32 |

Of the 3 samples, the printed object with processed dough with 55 wt% of water showed the largest difference between the measured width and the model, for the two designs tested. Thus, this processed dough had the lowest printing quality. The 2 others objects (printed with processed doughs with 60 wt% and 65 wt% of water and have a satisfying printability despite the deviations from 0 to 5 mm from the model's dimensions. The dimensions of the 6 objects were unchanged during 5 min and more. There was no smoothing of the surface by the melting of one layer on another. Ordered by

printing quality, the processed dough with water content of 60% ranked first, followed by processed dough with 65 wt% and by 55 wt% of water which latest showed unsatisfying printing quality. According to these results, there is no simple correlation relation between the storage modulus and the resolution of the printed objects. Despite the complex composition of the obtained material, $\tan \delta$ was found to be a relevant indicator to predict the printability of the developed wheat-based material.

4. Conclusion

A thermomechanical process was successfully developed to produce wheat flour based printable material. The combination of mixing and heating induced the formation of closed-packed system of particles composed of swollen starch granules and denatured proteins in between starch. Protein denaturation also induced the formation of connected strands disrupting interactions between particles. Varied printing material compositions were investigated by mixing water, sucrose and oil. In these concentrated particulate systems, the water/flour ratio was found to mostly impact the particle rigidity and overall the viscoelastic properties of the materials. For water/flour ratio inferior to 2, the addition of oil had lubricant effect, lowering the storage modulus, an indicator of the particle rigidity. However in this work the storage modulus was not simply correlated with the printing quality of the material. In addition to G' , the $\tan \delta$ was found to be a relevant indicator to predict the printability of the wheat-based materials.

Acknowledgment

The authors thank Gabrielle Moulin (AgroParisTech, France) for her contribution to the CLSM experiments. This work was supported by Single Interministry Fund (France) and regionals co-fincancing (Hauts de France and Auvergne Rhône Alpes, France) through a collaborative R&D project certified by Vitagora, Euramaterials and Cimes competitiveness clusters.

Conclusions et messages clefs du chapitre

L'application d'un traitement thermomécanique sur des pâtes de teneur en eau supérieure ou égale à 55% d'eau (p/p) a permis la production de matériaux céréaliers de composition variée. Le cisaillement empêche la formation d'une matrice continue d'amidons gélatinisés et de protéines dénaturées: le gel d'amidon et de protéines est déchiré en particules de pâtes. Ces particules sont formées de granules d'amidon gélatinisés et de protéines dénaturées jouant un ciment entre les granules gonflés. La pâte transformée correspond à un système particulaire dense composé de particules collantes et déformables.

Les mesures du module conservatif G' et du $\tan \delta$ ont été utilisées pour décrire l'imprimabilité des pâtes transformées. Le module conservatif rend compte de l'élasticité de la particule et le $\tan \delta$ du niveau de structuration du système particulaire. La diminution de G' n'est pas corrélée à une diminution de l'imprimabilité du matériau lorsque la valeur de $\tan \delta$ est proche de 0,16. L'augmentation du $\tan \delta$ au-delà de 0,17 conduit à une perte de l'imprimabilité (déformation de la couche sous la masse des autres couches) et de la qualité de l'objet imprimé. Les pâtes transformées de viscosité complexe inférieure à 2000 Pa.s étaient facilement extrudées par le prototype d'imprimante.

L'avancement de la gélatinisation joue un rôle prépondérant sur l'imprimabilité des pâtes transformées. Pour un ratio eau/farine (p/p) supérieur à 2, la totalité des granules d'amidon gélatinise pendant le procédé, sans effet de la concentration en sucre ou en matière grasse, permettant la production d'objets de bonne qualité d'impression. A contrario la qualité d'impression des objets imprimés baisse lorsque la gélatinisation est partielle et que des ingrédients plastifiants (sucre et matière grasse) sont ajoutés à la formulation. Le ratio eau/farine est un levier de formulation potentiel pour moduler les propriétés rhéologiques des pâtes transformées et leur imprimabilité.

Les critères d'imprimabilité des pâtes transformées sont utilisés dans la suite de ce travail pour définir l'imprimabilité de pâtes incorporant des ingrédients complémentaires contenant des objets solides en suspension.

Chapitre 3. Diversification de la composition du matériau céréaliier : incorporation d'ingrédients d'origine végétale et animale

Notre objectif était de formuler de façon raisonnée des pâtes de farine de blé contenant des ingrédients d'origine végétale (purées de fruit et légumes) ou animale (lait et yaourt brassé 0%), aptes à l'impression 3D ce qui implique notamment des propriétés rhéologiques particulières. Les interactions entre ces ingrédients et les composants de la farine susceptibles de modifier la rhéologie et l'imprimabilité du matériau devaient donc être identifiées. Dans le chapitre précédent, des matériaux imprimables contenant du sucre et de la matière grasse ont été produits en variant le ratio eau/farine, permettant la gélatinisation de l'amidon et la prise en viscosité de la pâte. Dans ce chapitre la diversification du matériau imprimable est réalisée par l'incorporation d'ingrédients contenant des objets de taille diverse, de la dizaine de nanomètres à quelques centaines de microns, dispersés dans une phase aqueuse en quantité et composition variables (Figure 43). Nous avons fait l'hypothèse que la microstructure et les propriétés mécaniques et le collant des particules de pâte formées lors du procédé thermomécanique étaient modifiées par l'introduction de ces objets de taille très différente et de leur phase aqueuse de composition également très différente.

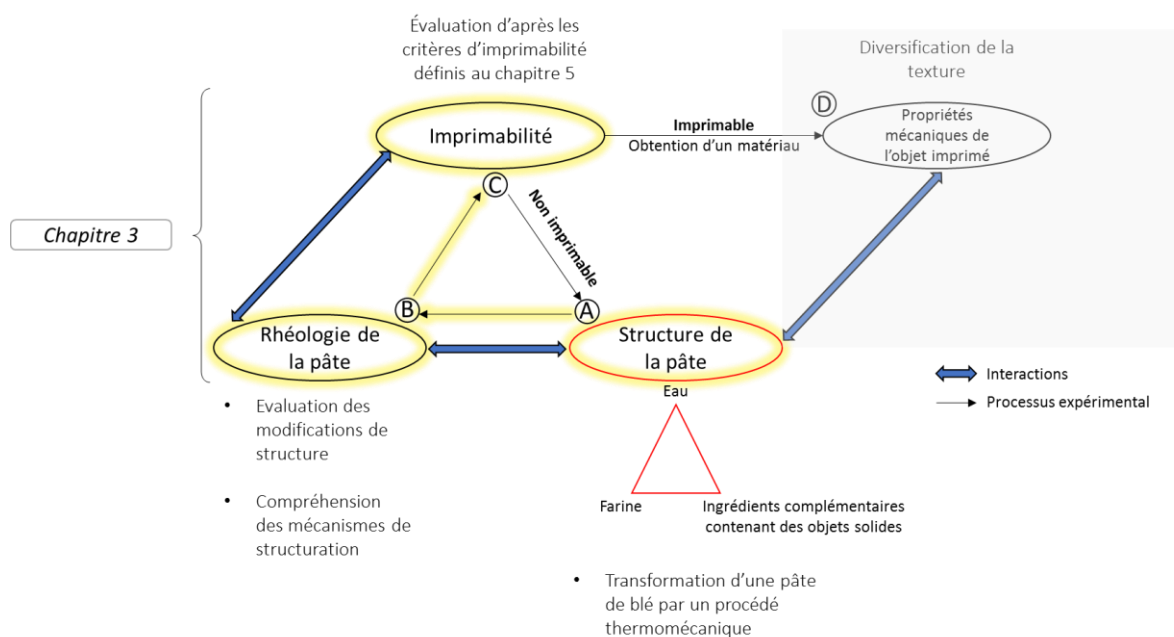


Figure 43: Démarche de recherche pour la diversification de la composition du matériau céréaliier obtenu par traitement thermomécanique d'une pâte de blé

3.1 Incorporation de purées de fruits et légumes

Les résultats présentés dans cette section ont été mis en forme pour une publication (*Journal of Food Engineering*). Seule la section résultat de cette publication est donnée dans ce chapitre. L'état de l'art est intégré dans la partie I, tandis que les matières premières et les protocoles expérimentaux utilisés ont été intégrés dans la partie III.

L'objectif de cette section est d'étudier l'impact de l'ajout de purées de fruits et légumes sur la microstructure et les propriétés rhéologiques d'une pâte à 65% d'eau transformée par un procédé thermomécanique. Les purées correspondent à des systèmes concentrés d'objets déformables (cellules ou amas de cellules végétales contenant un sérum riche en eau et en composés solubles) en suspension dans le sérum. Pour la formulation des pâtes, nous avons émis l'hypothèse que l'eau apportée par les purées, qu'elle soit dans les cellules végétales ou à l'extérieur, était tout ou en partie disponible pour la gélification de l'amidon. Dans cette partie, la quantité de farine a été ajustée pour maintenir la teneur en eau à 65% p/p et la teneur en matière sèche à 35% p/p, en fonction de la matière sèche de la purée ajoutée. Une gamme de 5 purées de fruits (2) et légumes (3) a été choisie pour cette étude. La caractérisation par granulométrie laser des purées natives indiquant une taille de cellules et amas de cellules comprise entre 100 et 600 μm , toutes les purées sauf celle de mangue ont été rebroyées dans le but de diminuer la taille des amas de cellules les plus gros afin qu'ils n'impactent pas la cohésion de la couche de matériau imprimée, dont le diamètre était fixé à 3,7 mm. Sont présentés ci-après la caractérisation des 5 purées puis l'impact des propriétés du sérum et des cellules et amas de cellules sur la cinétique de prise en viscosité et les propriétés rhéologiques résultantes des pâtes à base de farine, d'eau et de 20% p/p de purée.

Upstream of the formulation step, the different purees were characterized to establish the water content to maintain 65 wt% of water in formulations with wheat flour and to highlight the differences in the composition and structural properties of the purees. Table 3 presents measures of structural and physicochemical properties of the purees.

Table 3: Structural and physico-chemical properties of the fruit or vegetable purees

| Puree | Water (g/100 g) | ° Brix (g/100 g) | pH | Serum viscosity mPa.s | D [4/3] μm | Span | Pulp content (g/100 g) | DIS* (g/100 g) |
|----------|--------------------|---------------------|-----------|-----------------------------|--------------------------|-----------|------------------------------|-------------------|
| Celery | 93.0 (0.0) | 4.3 (0.1) | 6.2 (0.0) | 13.0 (0.7) | 117 (20) | 1.3 (0.2) | 54.6 (1.6) | 2.8 (0.2) |
| Broccoli | 91.0 (0.1) | 6.0 (0.1) | 5.8 (0.0) | 3.2 (0.1) | 68 (7) | 2.2 (0.2) | 57.8 (1.6) | 4.2 (0.1) |
| Carrot | 90.0 (0.3) | 8.2 (0.1) | 5.9 (0.0) | 4.7 (0.1) | 125 (24) | 1.5 (0.1) | 46.5 (0.7) | 2.7 (0.3) |
| Apple | 85.1 (0.0) | 14.0 (0.1) | 3.8 (0.0) | 16.1 (0.7) | 164 (4) | 1.2 (0.0) | 31.2 (0.6) | 1.1 (0.1) |
| Mango | 80.4 (0.3) | 17.8 (0.2) | 4.0 (0.0) | 33.5 (4.1) | 100 (7) | 2.4 (0.1) | 40.0 (2.0) | 2.0 (0.4) |

* DIS : Dry insoluble solids content

The purees selected for the study gave, in wet basis, 80 to 90 wt% of water (wb), 4.3 wt% (for celery puree) to 17.8 wt% (for mango puree) of sugar, 3.2 (broccoli puree) to 33.5 (mango puree) mPa.s of viscosity and 2 levels of acidic pH of about 4 and 6, respectively. Most of sugar in the serum phase are sucrose, glucose and fructose.

Their proportions depend on the considered plant species. As examples, the majority sugar for carrots is sucrose while for apple it is fructose (Demi and Savas, 2007; Karadeniz and Ekşi, 2002; Kjellenberg, 2007). The serum viscosity depends of the serum composition in sugar, pectin and other soluble

components some of them being released from the cell during the puree production process (Diaz et al., 2009). It has to be noted that among the 5 purees, the pH decreased with the increasing soluble sugar content. The dry insoluble content indicates the amount of cell walls in the puree. The puree composed of fewer vegetal cells walls is the apple puree, and the puree with higher cell walls concentration was broccoli puree. The associated pulp contents were the lower and higher for apple and broccoli puree, respectively. The pulp contents of carrot and celery puree differed by almost 8 g /100 g of puree while showing very similar dry insoluble content. This difference may reflect the difference in cell clusters morphology or rigidity leading to higher ability for packing during centrifugation or higher serum expulsion because of the disruption of the cells during mechanical treatment (Espinosa-Muñoz et al., 2013; Leverrier et al., 2016).

Finally, the range of volume weighted mean diameter of particles ($D [4/3]$) varied from 68 to 164 μm with a narrowed width of distribution in volume for celery, carrot and apple particles whereas the width of distribution was larger for broccoli and mango particles. The grinding of the native puree results in a separation of the cell clusters into smaller clusters and in individualized cells (Espinosa-Muñoz et al., 2013). The grinding process induces the change of the particle size distribution from bimodal distribution, in which bigger particles are clusters of parenchyma cells, while smaller particles represent dissociated parenchyma cells, to almost monomodal distribution corresponding to individual cells. However In our case, depending on the puree, the grinding process induced the reduction of the $D[4,3]$ by at least 74% of the initial size, which is in line with in the literature (Lopez-Sanchez et al., 2011). The highest size reduction was obtained by the grinding of the broccoli puree and the highest span reduction was observed in the grinding of the celery puree.

All purees presented a bimodal size distribution (Fig. 13) as expected in native purees (in the case of mango puree) or medium ground purees (Espinosa-Muñoz et al., 2013; Leverrier et al., 2016).

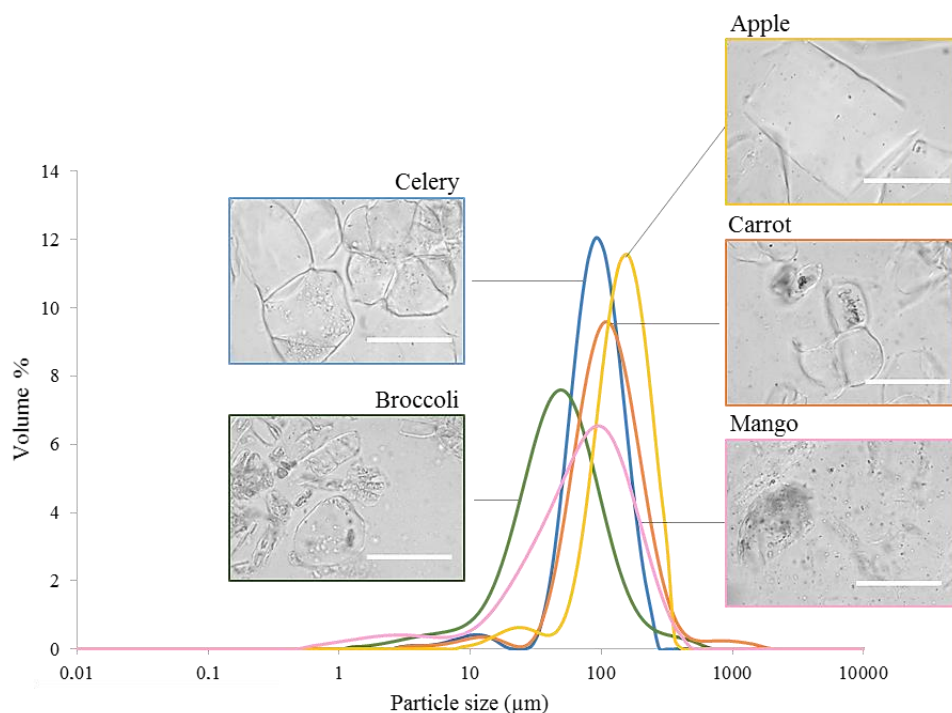


Fig. 13: Size distribution of the ground celery puree (blue line), broccoli puree (green line), carrot puree (orange line), apple puree (yellow line) and native mango puree (pink line). Observations under microscope of the used purees are overlapped on the size distribution profiles (scale bar is 100 μm long).

A first group of objects below 30 μm of diameter was observed, with distribution bands at about 2 μm for broccoli and mango puree; 10 μm for carrot and celery puree and 30 μm for apple puree, corresponding mostly to cells fragments (Espinosa-Muñoz et al., 2013). A second group of objects above 30 μm was observed, with distribution bands at about 70 μm of diameter for broccoli puree and over 100 μm for other purees, corresponding to individual cells or cell clusters of two to four cells. In the ground apple puree, the second band of the particle distribution at 150 μm corresponds to individual apple cells (Leverrier et al., 2016). In the ground celery, broccoli and carrot puree, the second band corresponds to cluster cells. The native mango puree was mostly composed of cell fragments.

The water content of the purees was a key result to design the formulas containing at 20 wt% of puree and 65 wt% of water in wet basis. Table 4 shows the sugar content (estimated from the °Brix measurement), cell walls and water fractions brought by the puree and water/flour ratio in all formulations. Two formulations without purees with water content of 65 wt% and 67 w% are used as references. Here, the soluble sugars from wheat flour neglected. As wheat flour may contain up to 2 wt% of sugar in the wet flour, it may bring up to about 0.8 wt% of sugar in the mixture with highest wheat flour content and to 0.7 wt% in the mixture with lower wheat flour content.

Table 4; Compositions of doughs containing 0 or 20% of puree (wb). Water/Flour ratio are calculated with water brought by the puree and added deionized water. The sugar content is calculated with °Brix measured in the purees.

| Mixtures | Name | Puree (g/100 g) | Sugar (g/100 g) | DIS (g/100 g) | Water/Flour (w/w) |
|--------------------------------|-------|--------------------|--------------------|------------------|----------------------|
| Flour + water (65%) | Ref-1 | 0 | - | 0 | 1.43 |
| Flour + water (67%) | Ref-2 | 0 | - | 0 | 1.58 |
| Flour + celery puree + water | Ce | 20 | 0.9 | 0.6 | 1.49 |
| Flour + broccoli puree + water | B | 20 | 1.2 | 0.9 | 1.52 |
| Flour + carrot puree + water | Ca | 20 | 1.6 | 0.5 | 1.52 |
| Flour + apple puree + water | A | 20 | 2.8 | 0.2 | 1.58 |
| Flour + mango puree + water | M | 20 | 3.6 | 0.4 | 1.62 |

Water/flour ratios varied from 1.43 to 1.62, sugar contents varied from 0.9 to 3.6 wt% and dry insoluble components brought by the puree varied from 0 to 0.9 wt% (Table 4).

The mixtures, prepared at room temperature in a KitchenAid (see Chapter 3.2), were then heated from 25 to 90 °C under shearing in the MCR301 rheometer equipped with a starch-cell. For all formulations, the shapes of the viscosity temperature curves were similar to the previously described sigmoid (Figure 32). This large viscosity increase was of the same order of amplitude as for the reference without puree. It was probably also caused by the gelatinization of starch and heat-induced proteins denaturation. The viscosity values measured at 30°C (η_{30}) at the beginning of the heating and the maximum viscosity values (η_{Max}) were plotted as a function of water/flour ratio in Fig. 14.

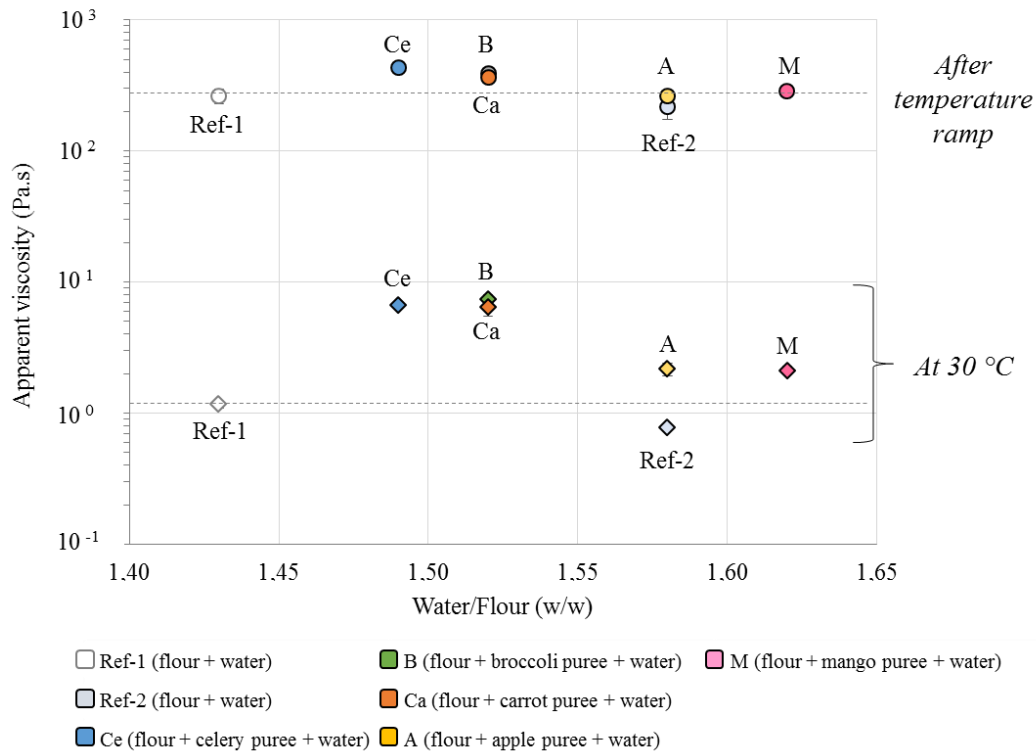


Fig. 14: Apparent viscosity values extracted from the viscosity temperature curves measured at 8 s^{-1} , using the starch cell fitted on the MCR301 rheometer. Diamonds : viscosity measured at $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Circles : peak viscosity.

For the flour-water mixture, the water/flour ratio increase induced a decrease of η_{30} . Before heating, the slight decrease of η_{30} , below $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ is caused by a dilution effect of water on the protein continuous phase. Indeed, both wheat flour doughs are composed of unconnected swollen protein particles and dispersed starch granules as shown in Chapter 5. Upon heating, Ref-2 η_{Max} is almost equal to Ref-1 viscosity value of $263 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. From previous work (Chapter 5), the thermomechanical processing of wheat flour dough with water/flour ratio up to 2.5 induced the formation a closed-packed and sticky dough particles made of swollen starch granules glued in denatured proteins (see Chapter 3.3). The dough particles are probably slightly softer for a dough containing a little bit more water.

The addition of 20% of puree in the mixtures increased η_{30} compared to the $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ value of Ref-1 even if the water content was 65 wt% for all of them (Fig. 14). Cells and cell clusters dispersed in the mixture probably contribute to the increase of the viscosity. Moreover, the presence of cellulose and pectin may also play a role by increasing the degree of overcrowding with proteins within the "continuous phase" which surrounds the starch granules and the cells and cell clusters. Two levels of viscosity are observed for mixtures with puree (Fig. 14). For formulas Ce, B and Ca, the viscosity is above $6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ whereas formula A and M showed viscosities of $2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. As shown in Table 3 apple and mango purees have a smaller pH and bring a lower amount of dry insoluble solids and a higher amount of sugar. Thus, it is not possible to interpret which parameter influence more the mixture with puree viscosity.

The mixtures with purees showed values of η_{max} equal or only slightly higher than η_{max} values obtained for ref-1 and ref2. Thus, it seems that the transformation of starch through the gelatinization and protein through their thermal denaturation is the more impacting evolution during the thermo-mechanical treatment leading to a viscosity multiplied by a factor of 75 (carrot, celery and broccoli) to 150 (apple and mango).

However, there is still two levels of viscosity for mixtures with purees. Viscosities measured for Ce, B and Ca were about 1.5 times higher to Ref-1 and Ref-2 values. It seems that cells and cell clusters and/or serum macromolecules have a second order effect on the mixture viscosity. Viscosities measured for A and M were similar to Ref-1 and Ref-2 values. Interestingly, this is particularly noticeable for A and Ref-2 which have exactly the same water/flour ratio. Thus for A and M, it seems that the properties provided by the swollen starch granules and the denatured proteins overwhelmingly control the properties of the mixture.

In order to understand the respective contributions of the different parameters, they were studied separately. As sugar may increase the temperature of the gelatinization beginning, the temperature from which the viscosity starts to increase ($T_{v,i}$) was systematically determined for all mixtures from their viscosity-temperature curves (as described in Chapter 3) and reported versus sugar concentration in Fig. 15A. Wheat flour doughs with the same water and sucrose amounts as mixture Ca, A and M, but without puree, were produced and characterized in the same way for comparison.

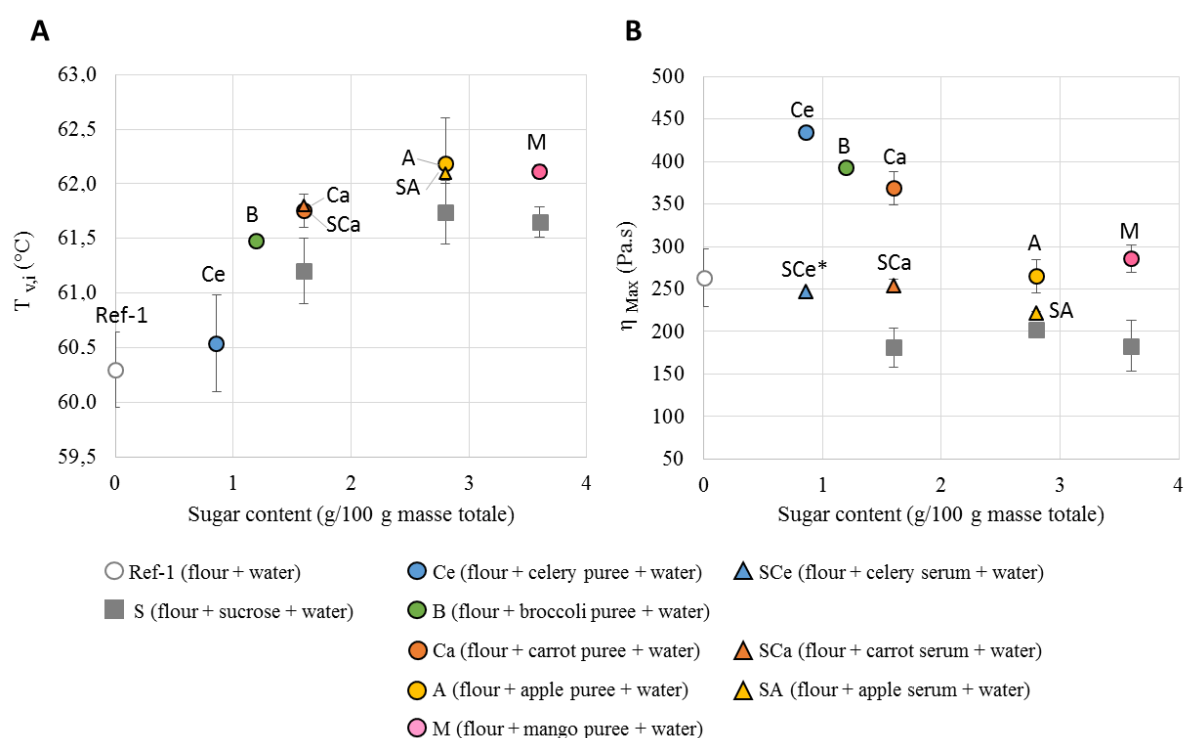


Fig. 15: Temperature from which the viscosity increased, $T_{v,i}$, and maximal viscosity during the temperature ramp, η_{Max} as function of sugar content for mixtures with 20 wt% of puree or serum and the corresponding wheat flour + water + sucrose mixtures. (*)Data were produced in triplicate except for the experiment with celery serum (one trial).

Between 1 and 3 wt% of sugar, the higher the sugar concentration, the higher the $T_{v,i}$. There is no further increase above 3 wt% of sugar. The $T_{v,i}$ of mixtures with purees follows the same increase trend versus sugar concentration than $T_{v,i}$ of flour-water-sucrose doughs, which confirms an influence of the sugar concentration on the behavior of starch during the thermomechanical treatment. One of the mechanism involved in the increase of the gelatinization temperature of starch suspension is the reduction of the plastifying effect of the solvent (continuous phase) on starch polymers compared to water solvent (Perry and Donald, 2002; Slade and Levine, 1994). Increased T_{onset} indicates that the critical molecular mobility of the amorphous regions in the granule requires more energy (thermal energy) to be initiated (Spies and Hosney, 1982, Perry and Donald, 2002).

The increase of the temperature was found to be depend on the concentration and the nature of sugar (Allan et al., 2018; Perry and Donald, 2002). $T_{v,i}$ is systematically about 1°C higher for mixtures with puree than for mixtures with the same amount of sugar but without puree. This may be due to the different nature of sugars in purees. In the purees, the solubles sugar are a mix of sucrose, glucose and fructose in different fractions. The $T_{v,i}$ measured for a flour-carrot serum dough (with the same sugar concentration than Ca mixture and flour-water-sucrose) was equal to $T_{v,i}$ of Ca mixture. Same observation was made for a flour-apple serum dough which showed same $T_{v,i}$ than A mixture. These results confirm that the sugar composition of the serum was responsible for the shift to higher temperature of $T_{v,i}$.

Finally, it has to be noticed that even with a 2.3°C increase of $T_{v,i}$, the thermomechanical process to produce printable material with the temperature set at 90°C should allow starch gelatinization of the dough with 20% of puree by the time of the process.

The corresponding η_{Max} were reported in Fig. 15B. For Ce, B and A, η_{Max} is well above Ref-1 one. Moreover, η_{Max} decreases with increasing sugar concentration. A and M show η_{Max} values similar to Ref-1 one. Interestingly, η_{Max} obtained for flour-water-sucrose mixtures are all in the range 180-200 Pa.s in the sucrose concentration range 1.6 to 3.6 wt%. Moreover, η_{Max} values obtained using only Ce, Ca and A serums to produce the mixtures were equal to 247, 254 and 222 Pa.s, respectively. These values are very similar to Ref-1 and Ref-2 ones. Thus, it seems that an addition of sugar leads to a decrease of the dough viscosity. As A and M puree bring more sugar (Table 3), it may contribute to lower the viscosity in comparison to Ref-1, B, Ce and Ca mixtures. However, mixtures produced using puree serums contain macromolecules like pectin, which contribute to their viscosity. These macromolecules seem to play a role as mixtures produces with serum show higher viscosity values than ones produced with only water and sucrose. Finally, the addition of cells and cell clusters seems to increase the mixture viscosity. The higher dry insoluble solid percentage of B, Ce and Ca seems to have a greater effect on the mixture puree with a resulting higher viscosity in comparison to Ref-1 viscosity. In A and M mixtures, the lower dry insoluble solid percentage just seems to compensate, with the help of serum macromolecules, the sugar viscosity depreciation, resulting in η_{Max} values equivalent to Ref-2.

Finally, pH effect was checked as it may influence the starch gelatinization (Hirashima et al., 2004) and the protein denaturation. Fig. 16 present η_{Max} values versus the pH of puree serum or the water added to the flour.

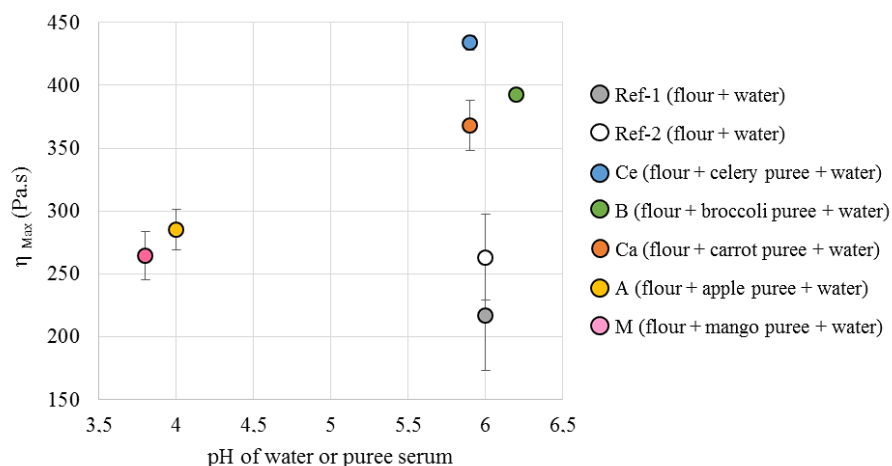


Fig. 16: Maximum viscosity versus the pH of the puree serum or added water.

A and M showed viscosities close to the reference which pH is close to 6. Thus, if there is a pH effect it is probably compensated by factors like macromolecules and cells and cell clusters as already discussed above.

As several parameters seem to influence the mixture η_{Max} values, a principal component analysis (PCA) was carried out. Its results are presented in Fig. 17.

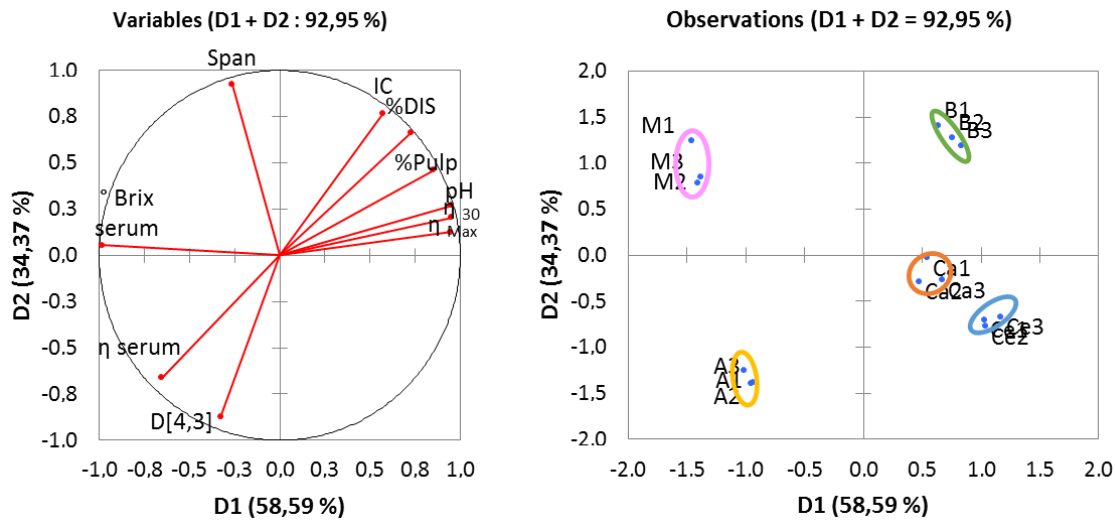


Fig. 17: Correlation of chemical, physico-chemical and microstructure properties of purees with the viscosity of the mixtures containing 20 wt% of puree (A) and corresponding score plot of the samples (B). M, A, B, Ca and Ce stand for Mango, Apple, Broccoli, Carrot and Celery mixtures containing 20 wt% of puree.

The selected 2D projection (D1; D2) displays 92.95% of the total information, with D1 axis explaining 58.6% of the total information and D2 explaining 34.4 % of the total information. Both viscosity measurements are correlated together (89% of correlation). They displayed on axis D1 and are correlated to the pH and inversely correlated to the serum °Brix. The D2 axis displays the span and, inversely correlated the D[4,3] of the puree cells and cell clusters. The pulp content, dry insoluble content, index of compressibility and serum viscosity are all in the first quartile and are plotted by both axis. They are inversely correlated to the serum viscosity. The samples were well distributed on the score plot. The confidence ellipses including repetitions do not overlap, thus samples are well discriminated on the plane D1-D2. On the axis D1, the viscosity at 30°C and maximal viscosity measured during the heating ramp of the mixtures are increasing from left to right. Two groups are defined on this axis. The group formed by the M and A mixtures displays lower viscosity and the group made by Ca, Ce and B mixtures showed higher viscosity. The span and D [4,3] of the parenchyma fragments were not correlated with this viscosity axis. Therefore, the viscosity of the mixtures is not affected by mean size of the particles, nor by their polydispersity (span) which is in good agreement with the literature on concentrated system of deformable particles (Leverrier et al., 2017). The pH of the puree is correlated with the mixtures viscosity and indicates that the higher the pH, the higher the mixture with puree viscosity. Interestingly the pH is correlated to both viscosity meaning that lowering of the pH affects proteins organization before heating and upon heating. On D1 axis, the °Brix is inversely correlated with mixture viscosity and slightly correlated with the serum viscosity. The PCA confirms that sugar is a depressor of the mixtures viscosity as seen in Fig. 15B. However, it also show that M and A viscosity values, which are lower down because of low pH values and high sugar concentrations, are compensate by two different second effect parameter.

M has a higher concentration of dry insoluble solid (DIS) and a lower serum viscosity (meaning a lower macromolecules concentration) than apple. The same difference is noticeable for B, Ce and Ca. B has a higher DIS concentration than Ce and Ca, while Ce and Ca show a higher serum viscosity than B.

To conclude, the mixture viscosity values measured before and after the thermomechanical treatment are influenced as a first order parameter by the sugar concentration, which can be easily evaluated by a °Brix measurement, and the pH value easily evaluated by a pHmeter. The serum viscosity and the DIS contribute both as second order parameter, decreasing and increasing the viscosity, respectively. As they seem to be inversely correlated, only the DIS have to be determined in order to take into account this parameter in designing mixtures with fruit or vegetable purees.

The mixtures were produced at a larger scale by the thermomechanical process described in Chapter 3.3, to obtain a range of printable material including purees. The thermomechanical process was performed using a Thermomix which lead to a much intense shearing than in the starch cell of the MCR301 rheometer. The resulting rheological properties of the processed doughs was characterized with back-extrusion test (Chapter 3.3). The mean resistance force to the flow, F_M and the initial slope of the curve when compressing the processed doughs, S , are shown in Fig. 18A and B, respectively.

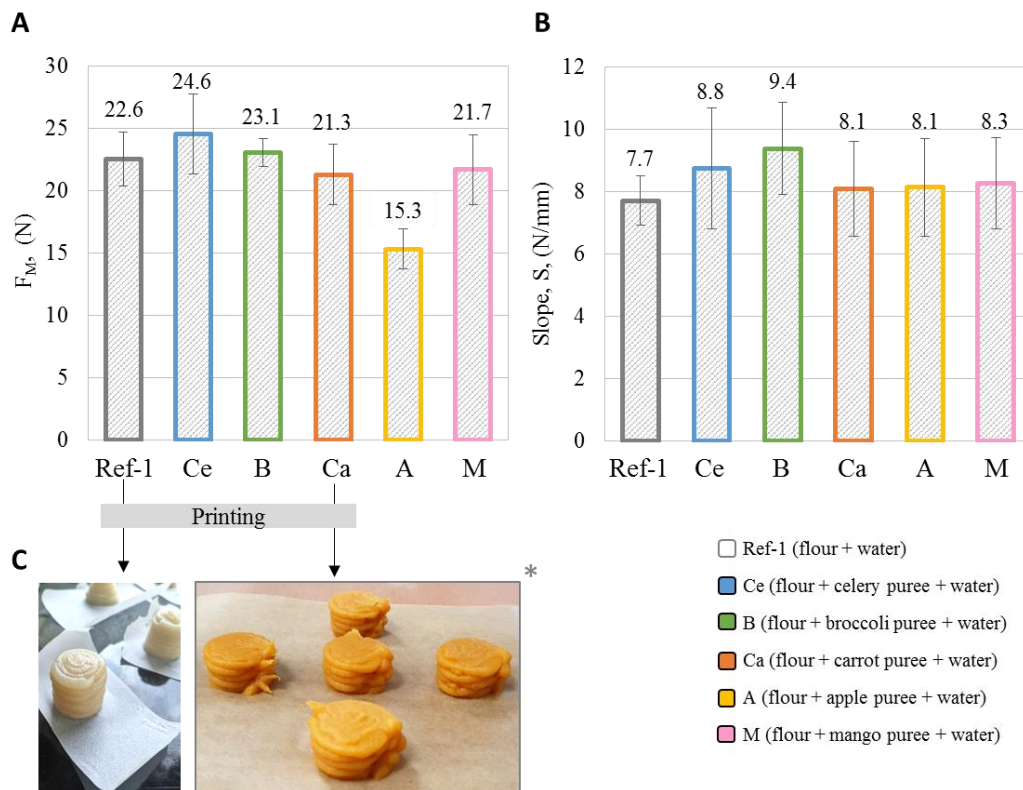


Fig. 18: F_M (N) (A) and S (N/mm) (B) of the doughs after thermomechanical process and cooling. Examples of printed object (diameter of 30 mm X height of 30 mm) with processed dough Ref-1 (right) and with processed dough with 20% of carrot puree (C). *: reprint with kind permission of (Guénard-Lampron et al., 2019). The height of the layer is 3.7 mm on the left picture and 3.4 mm on the right picture. Filing and walls printing speed of 5 mm/s.

F_M values measured for Ce, B, Ca and M mixtures were similar to reference one. Their mean values were all in the range 21.3 to 24.6 N. The F_M values were significantly lower with a mean value of 15.3 N. Values of S were not significantly different for all mixtures with mean values in the range 7.7 to 9.4. These results confirm the major role of wheat flour in the contribution of the heated dough particles properties.

Moreover, excepted for A, all mixtures show very similar behavior during an extrusion process in an annular space of a size of the same order of magnitude than for the 3D printing extrusion process. The mixture with 20% of puree were expected to be printable materials included A. Indeed, S being similar for all mixtures, the smaller F_M of A may help the extrusion process for this mixture, and immediately after the deposit process the ribbon will show stiffness properties equivalent to those of other mixtures. Using a food printer prototype (Chapter 3.5a), cylinders were printed with the reference material and a material with 20% of carrot puree (Fig. 18C) and with a material with 20% of broccoli puree (data not shown). The materials with puree was easily extruded by the printer. The printed objects did not deform over 5 min which testified interesting properties for printing application.

The mains conclusions of this work on the diversification of the wheat-based printable material with 20% of vegetable and fruit purees are resumed as follows:

- The flowing properties of the thermoprocessed mixture produced at a larger scale were similar to the properties of the mixture of wheat flour and water, which is a printable material. Preliminary tests showed that the mixtures with 20 wt% of puree had a great potential to be used as printable material.
- Similarly, to mixture based on wheat flour and water, dough particles were formed during the thermomechanical process of the mixture with 20 wt% of purees due to the shearing of the gel made by gelatinized starch and denatured protein aggregates. The purees cells and cell clusters were included in the dough particles and were glued like starch granules by the protein matrix, which also contribute to the stickiness of dough particles.
- The addition of puree did not change drastically the kinetic of the viscosity increase and final viscosity of the mixtures after thermomechanical process in comparison with a mixture of wheat flour and water. The slight increase of the temperature onset of starch gelatinization was not sufficient to limit starch gelatinization, as the water/flour ratio was high and the fragments able to expulse the serum for starch gelatinization. Thus, starch is almost completely gelatinized.
- However, differences between the viscosity of the mixtures with purees were explained by different amount of dry insoluble solids and by the serum properties (sugar concentration, viscosity). The cell and cell clusters can be considered as inactive filler in dough particles.

The Fig. 19 proposed a schematic representation of the microstructure of a heated dough particle with 20% of puree. It is composed of swollen starch granules and cell and cell clusters dispersed in an intergranular matrix of denatured wheat proteins with some big protein strands. The cell clusters may disturb proteins organization.

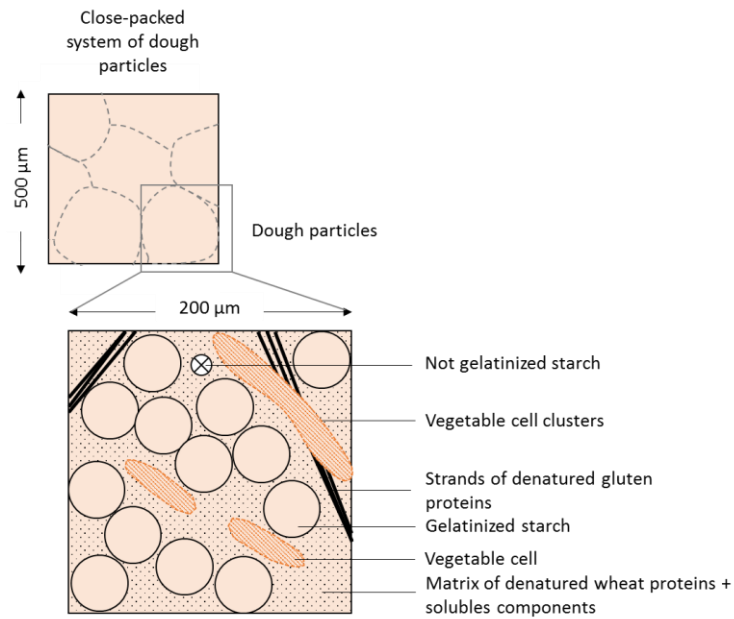


Fig. 19: Schematic representation of the dough particle unit of the closed-pack particle system obtained by the thermomechanical processing of the mixture with 20 wt% of puree, 65 wt% of water and wheat flour

Le rôle prédominant des transformations hydrothermiques de l'amidon et des protéines sur les propriétés rhéologiques de la pâte transformée par procédé thermomécanique permet l'incorporation de particules déformables (fragments de parenchyme de purée) à hauteur de 20% dans la formulation sans altérer l'imprimabilité du matériau. Dans la suite de ce chapitre nous nous intéresserons à l'impact de l'incorporation de particules rigides de différentes tailles sur les propriétés rhéologiques de la pâte transformée et sur son imprimabilité à partir des mesures instrumentales pertinentes pour prédire l'imprimabilité du matériau identifiées dans le chapitre IV.2.

3.2 Incorporation d'ingrédients laitiers

L'objectif de cette section est d'étudier l'effet de l'ajout d'ingrédients d'origine laitière sur la microstructure et les propriétés rhéologiques de la pâte. Afin d'explorer l'effet de la taille des objets, deux types « d'ingrédients » ont été ajoutés :

- Un mélange de micelles de caséines et de protéines sériques en proportions variables. La taille des objets ajoutés était dans la gamme 10-200 nm. La variation du rapport entre caséines et protéines sériques a été étudiée dans des formulations farine-lait, avec une substitution progressive de la matière sèche du lait par des isolats de protéines sériques.
- Des yaourts brassés à 0% de matière grasse, la taille des microgels étant de l'ordre de la dizaine de micromètres.

3.2.1 Structuration d'une pâte à base de farine et de lait par traitement thermomécanique

D'après les indications du fournisseur, la reconstitution du lait écrémé est un mélange 6 % (p/p) de poudre de lait (PDL) et 59 % d'eau (p/p). Pour 59 % d'eau (p/p) et une masse de pâte formée constante de 600g, le ratio eau/farine dans la formulation lait-farine est de 1,30. Des formulations avec du lait et avec du lait dilué, à 65% (p/p) et 70% (p/p) d'eau, ont été préparées à l'aide d'un KitchenAid pour former la pâte puis avec un Thermomix pour le traitement thermomécanique (Chapitre III.3). La viscosité complexe et le $\tan \delta$ des pâtes traitées avec et sans poudre de lait à différentes teneurs en eau en fonction du ratio eau/farine sont présentés Figure 44A et B..

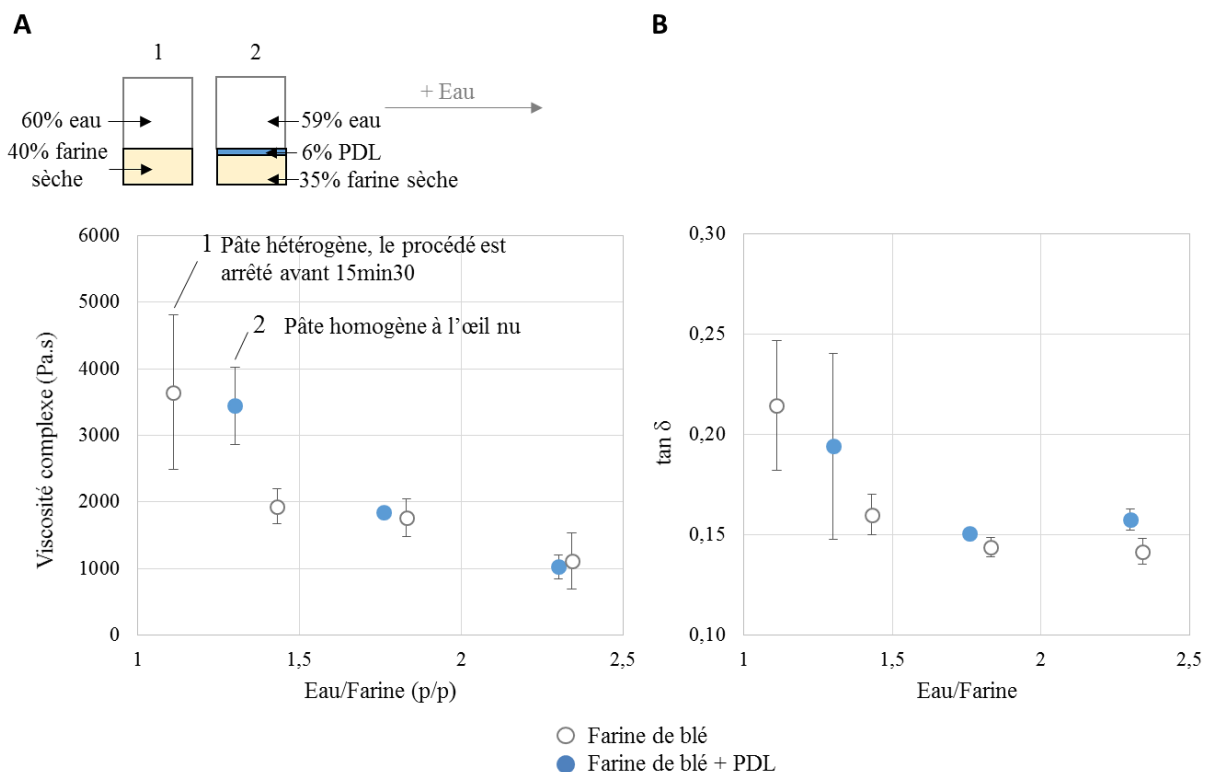


Figure 44: Viscosité complexe (A) et $\tan \delta$ (B) des pâtes transformées par procédé thermomécanique à base de farine, avec et sans poudre de lait (PDL), à différentes teneurs en eau en fonction du ratio eau/farine (exprimé en p/p). Mesures à 1Hz (0,2% de déformation).

La viscosité complexe mesurée dans les pâtes traitées avec ou sans PDL diminue lorsque le ratio eau/farine augmente (Figure 44A). À partir d'un ratio eau/farine de 1,76 les valeurs de viscosité complexe sont similaires, avec ou sans PDL, pour des ratios eau/farine proches. Il semble donc qu'au-delà d'une certaine teneur en eau, l'ajout de PDL n'a pas d'effet sur la viscosité complexe du matériau.

Pour une pâte de ratio eau/farine de 1,11 (Pâte n°1, Figure 44) la prise en consistance importante du mixe farine-eau conduit à un arrêt prématuré du procédé de mélange avant la fin du traitement thermomécanique. La pâte formée est grumeleuse et hétérogène. L'observation en microscopie polarisée de cette pâte montre une quantité importante de granules d'amidon comportant encore leur croix de Malte ce qui signifie qu'ils sont encore non gélatinisés. En ajoutant de la PDL en remplacement d'une partie de la farine, pour la même quantité d'eau ajoutée, le ratio eau/farine est plus important et passe à 1,3 (Pâte n°2, Figure 44). Il devient suffisamment important pour permettre le maintien du mélange de la pâte jusqu'à la fin du temps de traitement thermomécanique programmé. Une pâte homogène macroscopiquement est obtenue. Néanmoins, il faut noter que l'écart-type calculé à partir des mesures de viscosité répétées pour cette pâte est plus grand que pour les pâtes contenant plus d'eau ce qui montre une certaine hétérogénéité de cette pâte n°2.

L'évolution de $\tan \delta$ suit la même tendance que la viscosité complexe en fonction du ratio eau/farine. Pour les ratios eau/farine égaux ou supérieurs à 1,43, avec ou sans PDL, les valeurs de $\tan \delta$ sont comprises entre 0,16 et 0,14. Ces résultats confirment que l'ajout de PDL influence peu les propriétés viscoélastiques des pâtes lorsque l'eau y est en excès.

Les pâtes dont le ratio eau/farine est inférieur ou égal à 1,30 montrent un $\tan \delta$ supérieur à 0,19 ce qui indique un niveau de structuration significativement moins élevé que pour les pâtes contenant un ratio eau/farine plus élevé. Les valeurs de module conservatif, G' , sont logiquement plus élevées pour la pâte ayant le ratio eau/farine le moins élevé (21,3 kPa pour le ratio eau/farine de 1,30 avec PDL au lieu de 12,0 kPa pour le ratio eau/farine de 1,43 sans PDL, Tableau 14), ce qui montre que l'effet potentiellement lubrifiant de la PDL n'est pas suffisant pour être détecté dans ces essais. La rigidité des particules dépend du degré de gélatinisation de l'amidon et de la structure de la matrice protéique répartie entre les granules (Chapitre IV.2).

Par ailleurs, nous avons montré dans le chapitre IV.2 qu'avec un ratio eau/farine de 1,43, la teneur en eau était limitante vis-à-vis de la gélatinisation l'amidon ce qui conduisait à une gélatinisation partielle. Par conséquent, un ratio eau/farine de 1,30 crée des conditions encore plus limitantes en eau. En fonction de la répartition entre tous les composants présents (amidon, protéines, pentosanes, protéines du lait), le traitement thermomécanique aboutit très certainement à des niveaux de transformation variés et à une organisation différente à l'échelle du micron voire du nanomètre ce qui impacte les propriétés rhéologiques.

Le module conservatif, G' , mesuré aux petites déformations, sans déplacer les particules de pâte les unes par rapport aux autres, donne des indications sur la rigidité des particules de pâtes (Adams et al., 2004). F_M , correspond à la force moyenne mesurée lors du passage de la pâte dans l'espace annulaire étroit lors d'un essai de rétro extrusion. Elle traduit donc la force de résistance de la pâte et intègre non seulement la rigidité des particules mais également leur caractère collant entre elles et avec la paroi du récipient. Le ratio F_M/G' est donc intéressant à calculer pour accéder à ce caractère collant qui joue un rôle dans la cohésion au sein du ruban de pâte. Les propriétés d'une pâte transformée lait-farine ont donc été étudiées en utilisant F_M/G' . Le Tableau 14 donne les propriétés de rigidité (G'), d'écoulement (F_M) et du collant (F_M/G'), mesurées dans les pâtes transformées farine-lait et farine-eau à 65 et 70% d'eau (p/p).

Tableau 14: Propriétés rhéologiques et de collant des pâtes obtenues à l'aide d'un traitement thermomécanique avec et sans PDL pour différentes teneurs en eau. Les valeurs entre parenthèse correspondent aux écarts types.

| Formulations | Ratio eau/farine | $G' \cdot 10^{-3}$ (Pa) | F_M (N) | $F_M / (G' \cdot 10^{-3})$ (m ²) |
|---------------------------|------------------|-------------------------|------------|--|
| Pâte à 65% d'eau | 1,43 | 12,0 (1,6) | 23,2 (3,9) | 1,9 |
| Pâte à 70% d'eau | 1,83 | 11,0 (1,8) | 11,7 (0,8) | 1,1 |
| Pâte à 60% d'eau + 6% PDL | 1,30 | 21,3 (3,7) | 21,4 (0,6) | 1,0 |

F_M est du même ordre de grandeur pour une pâte à 60% p/p d'eau + 6% de PDL et pour une pâte à 65% p/p en eau. La rigidité des particules de pâtes étant très différente pour ces deux pâtes (G' presque deux fois plus petit pour la deuxième), il en résulte un F_M/G' nettement plus important pour la pâte ne contenant pas de PDL. Si l'on augmente la teneur en eau à 70 % (p/p), F_M/G' diminue pour atteindre une valeur de 1,1 très proche de celle de la pâte à 59% (p/p) d'eau et 6% de PDL pour laquelle il peut paraître étonnant d'avoir une valeur de collant aussi faible. Il est possible que le développement de la matrice protéique soit limité dans cette formulation. Ainsi nous avons montré dans le chapitre IV.2 que la structuration des agrégats protéiques était modifiée par la présence de sucrose dans des pâtes de ratio eau/farine inférieur à 1,7. L'apport de lactose via la PDL pourrait modifier la structuration des protéines qui après dénaturation donneraient une matrice moins collante. Une autre hypothèse serait la modification des agrégats par des interactions spécifiques entre protéines sériques et protéines de farine lors de leur dénaturation (Lupano, 2000). Ces hypothèses seront rediscutées dans la partie suivante.

3.2.2 Effet des protéines sériques sur la structuration d'une pâte à base de farine et de lait structurée par un traitement thermomécanique

L'ajout de 6% de PDL dans les essais décrits précédemment correspondait à 2,4% de protéines, dont 20% étaient des protéines sériques. Une poudre d'isolats de protéines sériques (IPS) composée à 80% de protéines sériques a été substituée à la PDL, de 0 à 6% (p/p) dans les mélanges farine-lait. La teneur en eau totale de la pâte était de 59% (p/p) et la teneur en farine sèche restait constante et égale à 35% (p/p). Le pourcentage total de protéines sériques variait donc de 0,5 % (p/p) (mélange à 6% de PDL et 0% d'IPS) à 4,8% (p/p) (mélange à 0% de PDL et 6% d'IPS). La viscosité complexe et le $\tan \delta$ des pâtes transformées sont présentés en fonction de la teneur en protéines sériques dans la Figure 45. Ces grandeurs sont comparées aux valeurs mesurées pour des pâtes farine-eau ayant subi le même traitement.

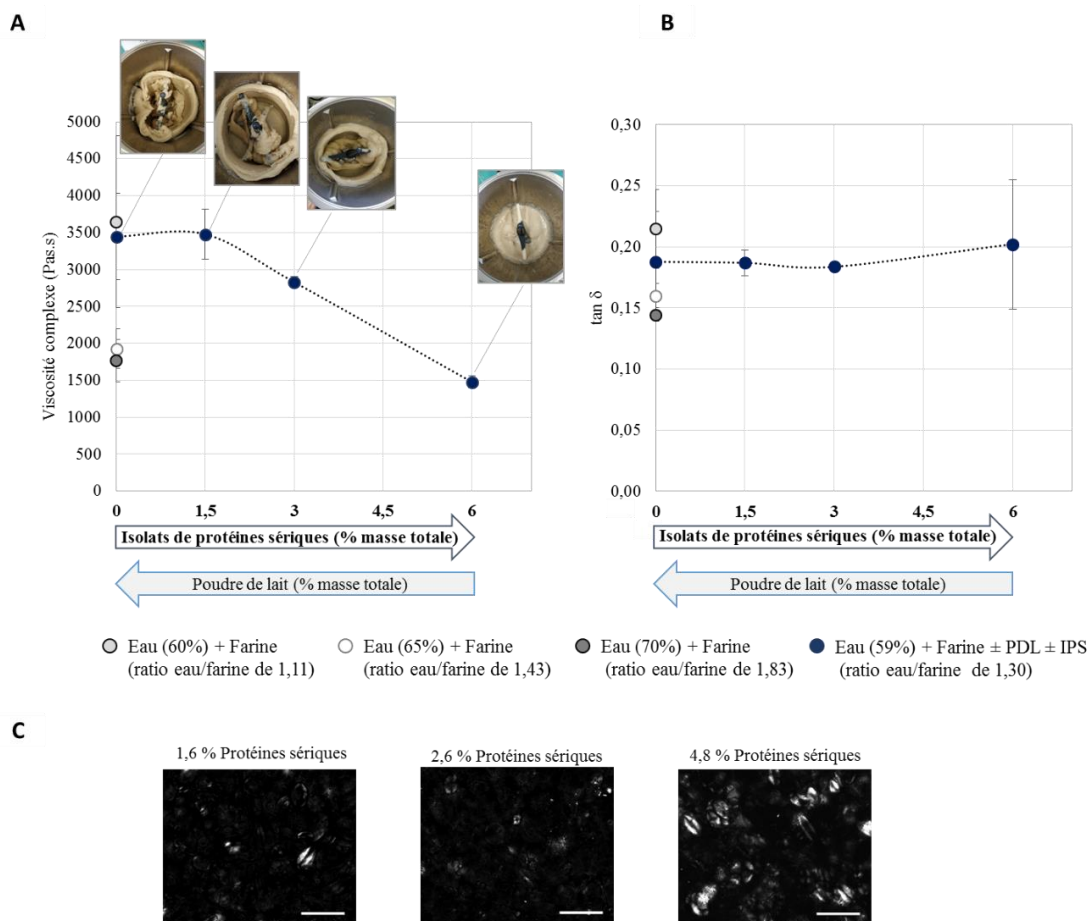


Figure 45: Viscosité complexe (A) et $\tan \delta$ (B) de pâtes transformées par procédé thermomécanique en fonction de la teneur en protéines sériques. Les photos des pâtes obtenues après le traitement thermomécanique sont positionnées sur le graphe (A). Observations en microscopie sous lumière polarisée des pâtes contenant 1,6 à 4,8 % de protéines sériques (C).

La substitution de la PDL par des IPS affecte l'aspect et la texture des pâtes après traitement thermomécanique (Figure 45, photographies). L'augmentation à 4,8% de protéines sériques dans le mélange provoque une diminution de plus d'un facteur 2 par rapport à la viscosité mesurée pour la pâte à 6% de PDL. L'augmentation de la viscosité est à peine amorcée à la fin du traitement thermomécanique pour la pâte à 4,8% de protéines. La pâte s'écoule lorsque le bol est penché et n'est pas compatible avec l'impression. La quantité de grains d'amidon gélatinisés est si faible que la phase continue qui entoure les grains d'amidon est restée à l'état liquide. Il n'y a pas de particules de pâtes gélifiées comme celles décrites dans le chapitre IV.2. Pour une concentration en protéines sériques comprise entre 1,6 et 2,6% (p/p), (soit de 1,5 à 3% p/p d'IPS) un changement de texture est également observé mais il est moins drastique que pour la concentration 4,8%. Ce changement de texture est reflété par la diminution de la viscosité complexe des pâtes. Le suivi du module élastique en fonction du pourcentage de protéines sériques suit la même évolution que la viscosité complexe et traduit une perte d'élasticité de la pâte au-delà de 1,5% (p/p) d'IPS. La valeur du $\tan \delta$ pour tous les mélanges est de l'ordre de 0,19, sans effet de la concentration en protéines sériques. Un écart-type majeur ($\pm 0,10$) est obtenu pour la pâte à 4,8% de protéines sériques correspondant à une hétérogénéité dans la structuration du matériau obtenu après traitement. Le $\tan \delta$ des pâtes contenant de la PDL et des IPS est proche de celui mesuré pour la pâte à base de farine et d'eau à 1,11 de ratio eau/farine pour laquelle la gélatinisation était limitée (sous-section IV.3.2.1), et est supérieur au $\tan \delta$ de pâtes traitées imprimables (ratio eau/farine 1,43 et 1,83). L'observation des pâtes en microscopie optique (en

lumière polarisée) montre une plus grande proportion de grains d'amidon présentant une croix de malte lorsque la fraction en protéines sériques augmente (Figure 45C). La restriction importante de la gélatinisation en présence des protéines sériques expliquerait la perte de viscosité observée Figure 45.

La présence de protéines sériques pourrait augmenter la compétition pour l'eau dans la formulation. Cette hypothèse est supportée par les résultats de Tang et Liu (2017) qui soulignent que la compétition pour l'eau entre amidon et protéines sériques provoque l'augmentation de la température de gélatinisation de l'amidon dans une pâte de farine de blé. Si à pH neutre et température ambiante, les protéines de lactosérum captent moins d'eau que les caséines (0,32g d'eau/g de protéines) (Kneifel et al., 1993), leur capacité de rétention d'eau s'accroît nettement lors de leur dénaturation et de leur agrégation (Cayot et Lorient 1998). En effet, la β -lactoglobuline, protéine sérique majoritaire du lactosérum, est thermosensible et capable de s'agréger en objets sphériques de 1 à 100 μm selon la concentration en protéines, les paramètres de chauffe (température, temps de séjour, cisaillement) et l'environnement (pH, force ionique, autres protéines etc.) (Erabit et al., 2014). Dans les mélanges de notre étude, la formation de larges agrégats connectés de protéines sériques est peu probable du fait de la faible concentration en protéines sériques et de l'encombrement important du milieu par les granules, les fibres et les protéines insolubles. Cependant, les modifications de structure de protéines sériques induite par la dénaturation thermique augmentent leur capacité de rétention d'eau et augmente ainsi la compétition pour l'eau entre les composés de la pâte. Au-delà d'une certaine concentration en protéines, la compétition pour l'eau conduirait à la diminution de la gélatinisation. Or lorsque les granules d'amidon sont complètement gonflés, ils occupent largement l'espace et pilotent la viscosité globale de la pâte.

Afin d'évaluer la capacité de ces préparations à être imprimées en 3D, les propriétés d'écoulement et le collant des pâtes traitées de 0,5 à 4,8% de protéines sériques ont été évalués. La force de résistance à l'écoulement mesurée par rétroextrusion, le module conservatif G' et le rapport de F_M/G' des pâtes transformées selon la concentration en protéines sériques sont présentés Figure 46.

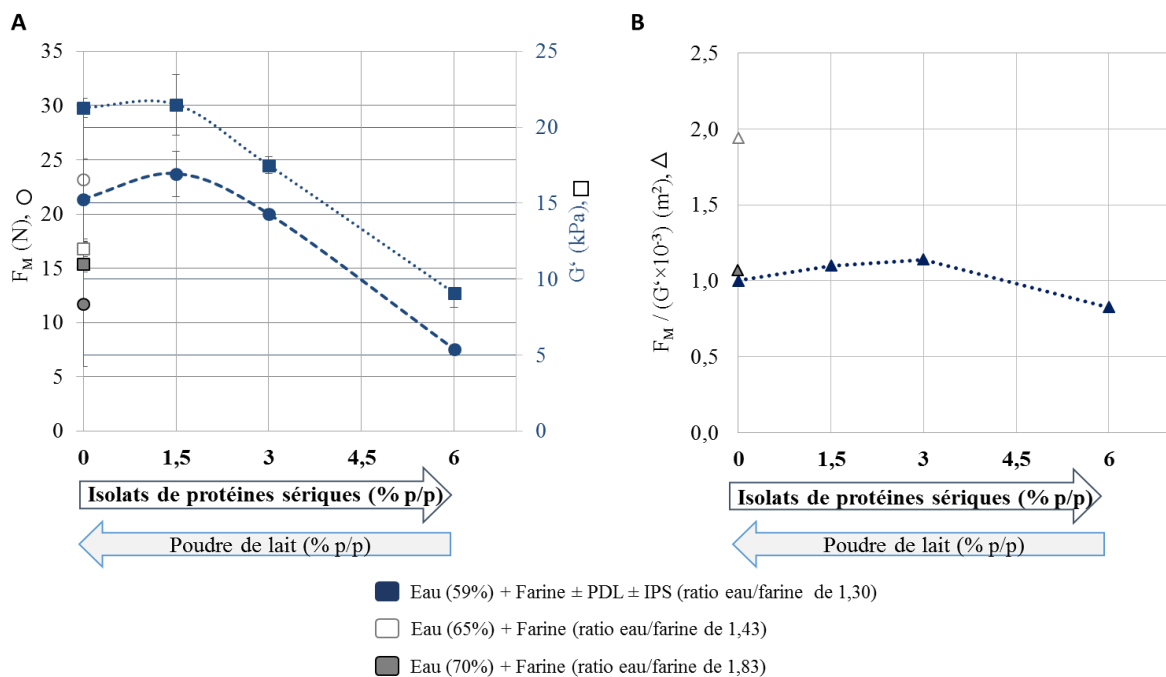


Figure 46: F_M (\circ) et G' (en Pa, mesuré à 1Hz, à 0,2% de déformation), (\square), mesurées dans les pâtes traitées en fonction de teneur en protéines sériques totale dans la formulation (A). Rapport $F_M/(G' \times 10^{-3})$, (Δ) en fonction de la teneur en protéines sériques totale dans la formulation (B).

G' et F_M évoluent globalement de la même manière en fonction de la proportion en protéines sériques. Les valeurs les plus élevées sont observées lorsqu'il y a peu d'IPS (entre 0 et 1,5%). Au-delà, G' et F_M diminuent tous les deux fortement et de façon linéaire par rapport à l'augmentation d'IPS en remplacement de la PDL. Les valeurs de F_M des pâtes contenant de 0,5 à 2,6% de protéines sériques sont comprises entre les valeurs de F_M des pâtes témoins imprimables (ratio eau/farine 1,43 et 1,83). Néanmoins, les valeurs de G' correspondantes sont nettement supérieures à celles des pâtes témoins ce qui indique une plus forte rigidité des particules de pâte.

La Figure 46B montre que les ratios de F_M/G' de pâtes contenant des ingrédients laitiers et traitées sont très inférieurs à celui mesuré dans la pâte témoin de ratio eau/farine de 1,43. En revanche, pour des concentrations en IPS de 0 à 3 % p/p, ils sont très proches de celui obtenu pour une pâte farine-eau ayant un ratio eau/farine de 1,83. L'ajout d'ingrédient laitier modifie donc le collant des particules de pâte.

Lupano et ses coauteurs (2000) ont mis en évidence l'effet d'un ajout de protéines sériques sur la structure d'un gel de protéines du gluten. Les auteurs indiquent que les protéines sériques dénaturées sont capables d'interférer dans la formation du gel de protéines de gluten dénaturé par la formation de liaisons hydrogène et de ponts disulfures avec des sous-unités de gluténines. Cette interférence conduit à une organisation différente du gel de protéines de gluten qui serait moins compact et moins élastique, éventuellement plus fragile vis-à-vis d'une déformation importante. Les valeurs plus élevées de $\tan \delta$ sont cohérentes avec un gel moins bien structuré. La chute de G' lorsque la proportion d'IPS augmente est cohérente avec des particules moins élastiques. Il est plus difficile d'interpréter les niveaux différents de collant.

Une représentation schématique de l'organisation microstructurale des particules de pâte obtenue par traitement thermomécanique des mélanges à base de farine et d'ingrédients laitiers est proposée dans la Figure 47 en distinguant les effets de la fraction en protéines sériques.

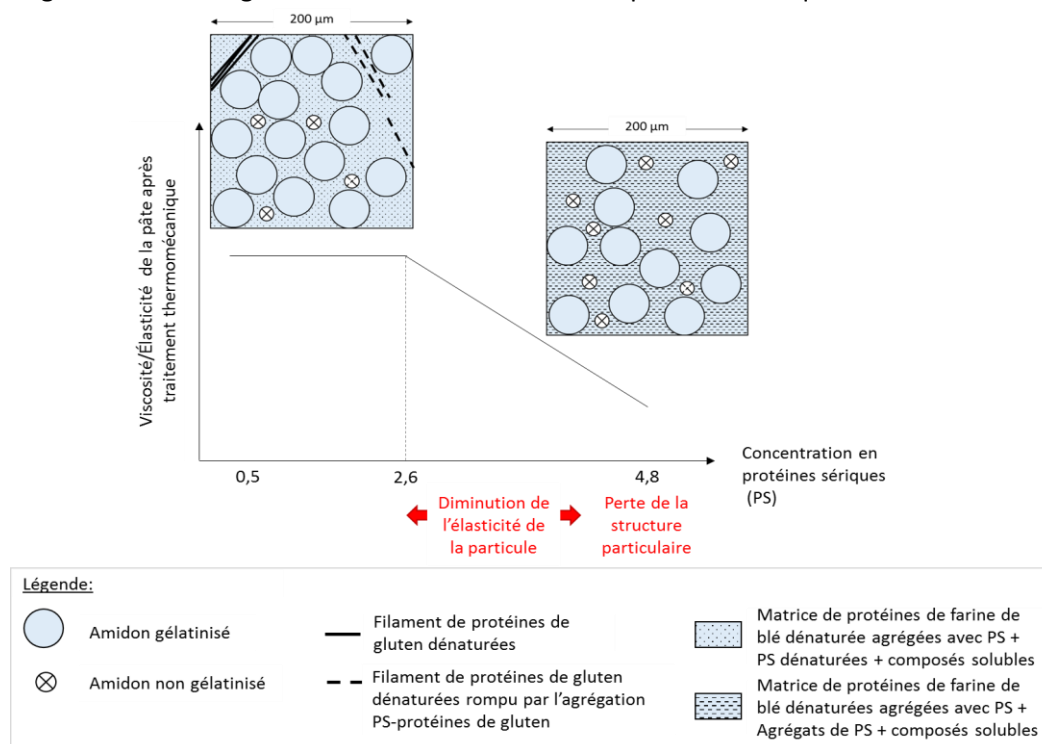
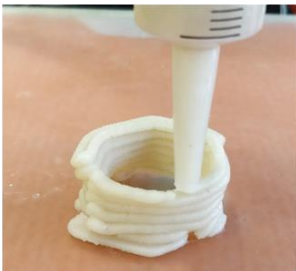
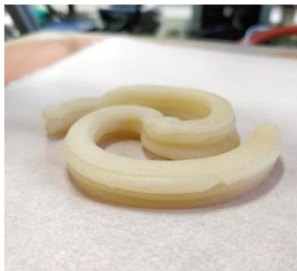




Figure 47: Représentation schématique des particules formées par le procédé thermomécanique des pâtes traitées contenant de 0,5 à 4,8 % p/p de protéines sériques. Les caséines, sucres, solubles et éléments inférieurs au micron ne sont pas représentés.

Des pâtes traitées contenant plus d'eau, plus de farine et 5% d'ingrédients laitiers ont été produites par le procédé thermomécanique permettant la fabrication de 600g de pâte transformée. Une formulation étudiée contenait 61% d'eau et 5% d'IPS et le ratio eau/farine était de 1,38. L'autre formulation contenait 64% d'eau, 4% de PDL et 1% d'IPS et le ratio eau/farine était de 1,59. Les propriétés viscoélastiques et les essais d'impression des pâtes traitées sont présentés dans le Tableau 15.

Tableau 15: Viscosité complexe et $\tan \delta$ (1Hz, 0,2% de déformation) et imprimabilité des pâtes après traitement thermomécaniques pour différents teneurs en eau et 5% d'ingrédient

| Formulation des pâtes | Eau (61%) + Farine + 5% IPS (ratio eau/farine 1,38) | Eau (64%) + Farine + 4% PDL + 1% IPS (ratio eau/farine 1,59) |
|---|---|--|
| Viscosité complexe (Pa.s) | 3800 Pa.s (\pm 401) | 2689 Pa.s (\pm 257) |
| Tan δ | 0,15 (0,01) | 0,14 (0,01) |
| Photos d'impression (Vitesse d'impression de 5 mm/s; diamètre de sortie 3,7 mm) |  |  |
| | Difficultés d'extrusion Coupure du cordon  | Difficultés d'extrusion Couche continue  |

La viscosité de la pâte au ratio eau/farine de 1,38 est logiquement plus élevée que la pâte de ratio eau/farine de 1,59. Pour cette gamme de viscosité, l'extrusion de la pâte par le prototype est plus difficile, conduisant à la « coupe » de la couche extrudée et un dépôt de matière légèrement ralenti pendant l'impression de la pâte montrant la plus forte viscosité. L'objet imprimé est stable et les couches ne se déforment pas sous l'effet de la contrainte des autres couches. Le $\tan \delta$ mesuré dans les deux pâtes transformées est proche du $\tan \delta$ des pâtes imprimables de référence. La pâte à 64% d'eau (p/p) forme une couche plus continue et présente donc une meilleure imprimabilité que la pâte à 61% d'eau (p/p). En diminuant la fraction d'ingrédient laitier, en augmentant la teneur en eau (même de très peu dans le cas de la pâte à 61% de teneur en eau) et en diminuant la quantité de farine, la compétition pour l'eau entre les composés de la pâte transformée est diminuée et les pâtes traitées obtenues sont imprimables.

3.2.3 Structuration d'une pâte à base de farine et de yaourt brassé par un traitement thermomécanique

L'effet de l'incorporation de yaourt brassé sur les propriétés des pâtes transformées par un traitement thermomécanique a été étudié en faisant varier la concentration en yaourt ajouté dans les pâtes. Des yaourts brassés à 0% de matière grasse de deux marques différentes, notés Y et Y+, ont été choisis pour cette étude. Le yaourt brassé à 0% de matière grasse est une suspension concentrée de microgels, composés de protéines (caséines et protéines sériques), capables de retenir le lactosérum, phase

aqueuse riche en sucres solubles et en minéraux (Moussier et al., 2019). Les caractéristiques de taille des microgels laitiers et la composition des yaourts sont présentées dans la Figure 48.

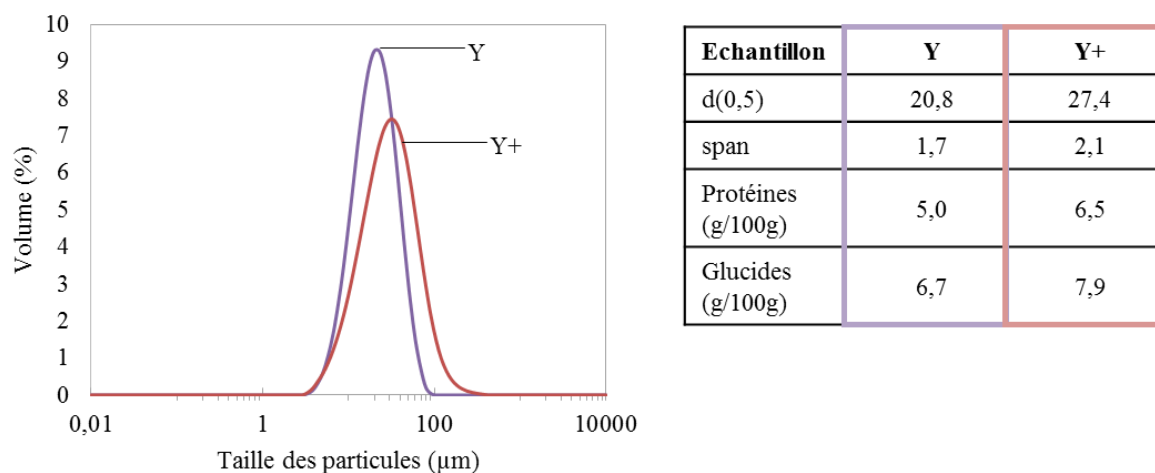


Figure 48: Distribution en volume des tailles des microgels des yaourts et tableau des caractéristiques des microgels (taille et composition) des yaourts Y et Y+

Les distributions de taille des microgels des yaourts sont cohérentes avec les valeurs de la littérature (Moussier et al., 2019). Elles sont monomodales et le pic de distribution est centré autour de 30 μm pour le yaourt Y+ et de 20 μm pour le yaourt Y. Avec une valeur de span plus élevée, le yaourt Y+ présente également une dispersion de taille de microgels plus large que le yaourt Y. Il contient des microgels dont la taille peut aller jusqu'à 200 μm . Il a probablement subi un cisaillement lors du brassage d'intensité légèrement inférieure à celle du yaourt Y (). D'après les indications des fournisseurs, les yaourts se différencient également par leur concentration en sucres (6,7% et 7,9% (p/p)) et en protéines (5,0 et 6,5% (p/p)), respectivement pour Y et Y+. La nature des sucres peut varier selon les souches de ferments utilisées. Les yaourts brassés peuvent également contenir du lactose selon le degré de conversion du lactose en acide lactique les ferments (Harju et al., 2012). Certaines souches de ferment produisent des exopolysaccharides qui augmentent la viscosité du yaourt par leur capacité à encombrer le milieu (Bouzar et al., 1997).

Des pâtes contenant 20%, 40% et 72% (p/p) de yaourt pour une teneur en eau totale fixe de 65% (p/p) ont été fabriquées. Dans la pâte à 72% de yaourt, toute l'eau disponible pour la gélatinisation était apportée par le lactosérum du yaourt. Pour les deux autres teneurs en yaourt il était nécessaire d'ajouter de l'eau. Les pâtes incorporant du yaourt ont été chauffées et cisillées dans le rhéomètre équipé d'une cellule amidon. L'augmentation de leur viscosité en fonction de la température présentait la forme classique sigmoïdale des courbes de viscosité représentées en échelle logarithmique et déjà décrites précédemment (Figure 32). L'augmentation de la viscosité pendant le traitement thermomécanique indique que la gélatinisation même partielle et la dénaturation des protéines ont très probablement lieu au cours de ce traitement. La Figure 49A présente l'évolution de $T_{v,i}$ (température pour laquelle la viscosité de la pâte commence à augmenter rapidement) en fonction de la concentration en sucre de la pâte. La viscosité complexe à 30°C et la viscosité maximale (η_{Max}) sont présentées en fonction du ratio eau/farine dans la Figure 49B et C.

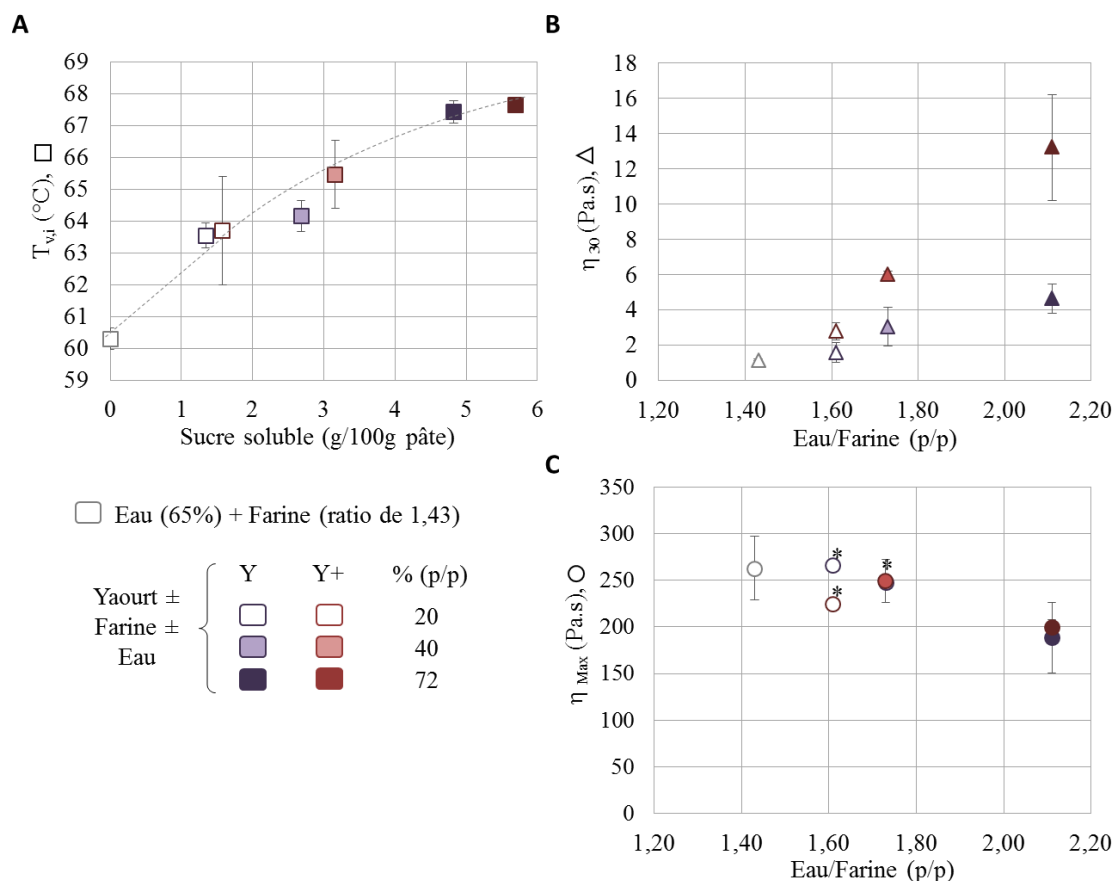


Figure 49: Température de début de prise en viscosité ($T_{v,i}$) en fonction de la teneur en sucre (g / 100 g de pâte) (A). Viscosité à 30°C pendant la rampe de température, η_{30} (B) et viscosité apparente maximale η_{Max} en fonction du ratio eau/farine (C) pour des formulations contenant 20 à 72% de yaourt brassé Y ou Y+, et de teneur en eau de 65% (p/p). Le symbole (*) signifie que le remplissage de l'entrefer n'est pas constant pour l'un des essais.

Par rapport au témoin (sans yaourt), l'incorporation de 20% p/p et de 72% p/p de yaourt dans la pâte provoque une augmentation de la température de début de prise en viscosité de respectivement 4°C et de 7,5°C. Plus la concentration en yaourt augmente, plus la teneur en sucre qu'il apporte augmente. Or il a été montré dans la section IV.3.1, que $T_{v,i}$ augmente lorsque la concentration en sucre augmente. Ces résultats sont donc très cohérents. Le type de yaourt n'a pas d'effet sur l'évolution de $T_{v,i}$. Il est intéressant de constater que $T_{v,i}$ augmente plus fortement lorsque 40% (p/p) de yaourt est ajouté dans la pâte que lorsque des purées de fruits sont ajoutées et ce, bien que la teneur en sucre soit du même ordre (de l'ordre de 3,6 g / 100 g dans le mélange avec de la mangue). Il a été montré au chapitre IV.3 que la nature des sucres présents influençait $T_{v,i}$. La présence de lactose au lieu de saccharose pourrait donc être à l'origine de ce décalage. Néanmoins, une autre hypothèse serait qu'une partie de l'eau apportée par le yaourt est contenue dans les microgels et est beaucoup moins disponible pour l'amidon, lors de sa gélatinisation, que celle du sérum contenu dans les cellules de fruits et légumes. Par conséquent, même si le bilan massique d'eau présent dans le milieu est le même, l'amidon absorbe une nettement moins grande quantité d'eau qui peut devenir limitante vis-à-vis de la gélatinisation. Il est donc très probable que la totalité des granules d'amidon ne sont pas tous gélatinisés à la fin de l'étape de traitement thermomécanique du procédé de fabrication de ces matériaux alimentaires contenant du yaourt.

La viscosité de la pâte au début de la rampe de température (η_{30}) augmente lorsque la concentration en yaourt augmente dans la pâte (Figure 49B). Le yaourt Y+ conduit à une augmentation plus

importante de η_{30} que le yaourt Y pour toutes les concentrations étudiées. Ainsi qu'il a été vu dans la section IV.3.1, l'incorporation d'objets solides dans une pâte provoque l'augmentation de sa viscosité avant le chauffage et donc le gonflement des grains d'amidon. Le niveau de prise en consistance varie selon la composition de la phase continue et la concentration et les propriétés des objets qui y sont dispersés. Les valeurs de viscosité maximale des pâtes à 20 et 40% (p/p) de yaourt seraient équivalentes à la viscosité de la pâte témoin tandis que la viscosité de la pâte à 72% (p/p) de yaourt serait inférieure à la viscosité de la pâte témoin. Il est important de souligner que la mesure de viscosité était perturbée par le collant de la pâte aux pâles de la cellule pendant le traitement thermomécanique. Certains mélanges se retrouvaient donc juste transportés par la pâle ce qui limite très fortement voire empêche l'agitation du mélange

Les informations données par la mesure de la viscosité pendant un traitement thermomécanique ont été complétées par la caractérisation aux petites déformations des propriétés rhéologiques de pâtes transformées contenant différentes concentrations en yaourt, produites en utilisant une KitchenAid puis chauffées sous cisaillement à l'aide du Thermomix (Chapitre III.2). Des pâtes de références à base de farine et d'eau ont également été produites afin de les comparer aux pâtes avec yaourt pour une gamme relativement large de ratio eau/farine (1,43 à 2,34). Les valeurs de viscosité complexe et $\tan \delta$ des pâtes transformées avec et sans yaourt sont présentées dans la Figure 50.

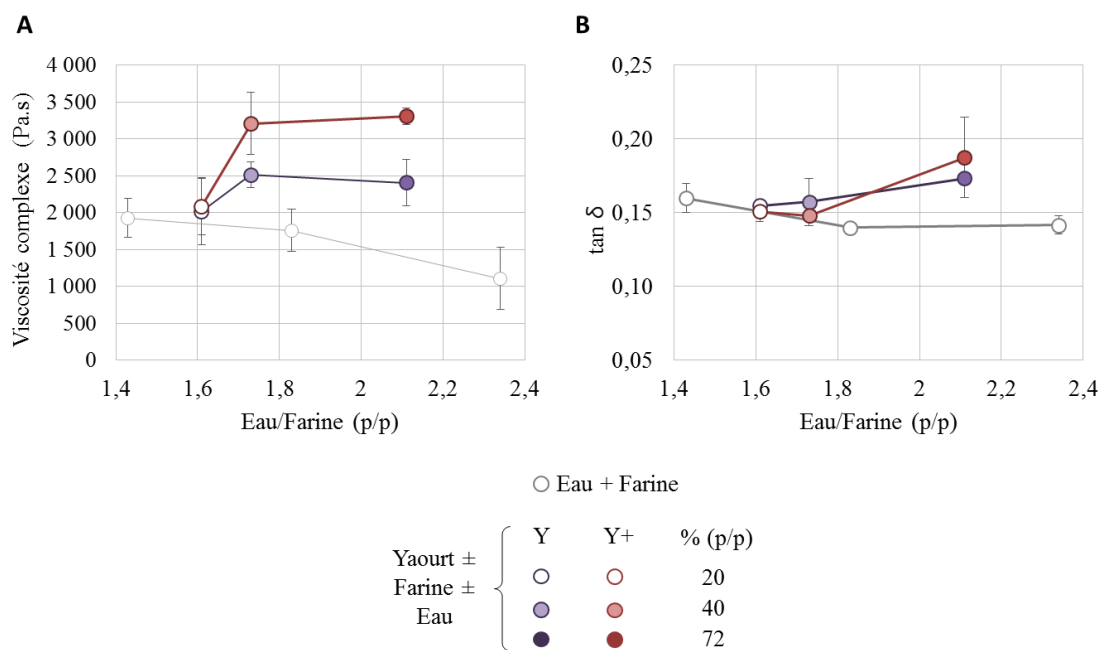


Figure 50: Viscosité complexe (A) et $\tan \delta$ (B) en fonction du ratio eau/farine des pâtes transformées par procédé thermomécanique contenant de 0 à 72% (p/p) de yaourt Y ou Y+ et de teneur en eau 65% (p/p)..Moyenne de mesures à 1Hz, pour 0,2% de déformation.

La viscosité des pâtes transformées à 20% (p/p) de yaourt, avec une valeur de 2 kPa, est proche de la viscosité des pâtes de références de ratio eau/farine entre 1,43 et 1,83. Les viscosités des pâtes à 40% (p/p) de yaourt et 72% p/p de yaourt sont similaires entre elles pour un yaourt donné. Elles sont supérieures aux viscosités des pâtes de référence pour la gamme de ratio eau/farine étudiée, avec une différence marquée de niveau de viscosité pour les yaourts Y et Y+ (respectivement +70 et +100%).

Les microgels de yaourt Y+ étant de taille globalement plus importante que ceux du yaourt Y, il est possible qu'ils contribuent plus fortement à la viscosité par un effet d'encombrement.

La valeur du $\tan \delta$ est comprise entre 0,14 et 0,16 pour toutes les pâtes transformées à l'exception des pâtes à 72% (p/p) de yaourt pour lesquelles des valeurs de 0,17 ($\pm 0,00$) et de 0,19 ($\pm 0,03$) ont été obtenues pour les pâtes incluant respectivement les yaourts Y et Y+. Le niveau de structuration dans ces pâtes est significativement moins élevé que pour les pâtes de références de ratio eau/farine compris entre 1,43 et 2,34.

L'incorporation de yaourt au-delà d'une certaine concentration dans la pâte conduit donc à une modification notable des propriétés des particules de pâtes formées lors du procédé thermomécanique. Les microgels de yaourt dispersés dans le réseau de protéines dénaturées et plus rigides que les granules d'amidon gélatinisés semblent contribuer à la rigidité des particules de pâte. À 72% (p/p) de yaourt dans la pâte, la gélatinisation des granules d'amidon est probablement partielle du fait d'une forte augmentation de la température de début de prise en viscosité et d'une quantité d'eau disponible plus faible. Ces deux phénomènes antagonistes associés à la présence d'un nombre important de microgels rigides permettent l'obtention d'une pâte transformée de viscosité plus importante qu'en l'absence de microgels de yaourt. À l'intérieur des particules de pâtes, les granules d'amidon gélatinisés et les granules non gélatinisés côtoient les microgels laitiers. Ces derniers n'interagissent pas avec les protéines de gluten (Wouters et al., 2016) qui continueraient à jouer, une fois dénaturées par la chaleur, leur rôle de ciment inter granules d'amidon et microgels de yaourt comme décrit dans le chapitre précédent mais avec un nombre moins important de fibres épaisses de gluten. Ceci contribuerait à un niveau de $\tan \delta$ plus élevé cohérent avec des propriétés visqueuses plus marquées. Des essais complémentaires pour des pâtes contenant entre 40% et 72% p/p de yaourt nous permettraient de confirmer ou d'infirmer l'existence d'un plateau de viscosité au-delà de 40% p/p de yaourt dans la pâte transformée. La présence d'un optimum de viscosité entre 40 et 72% p/p de yaourt indiquerait que l'élasticité de la particule de pâte est diminuée au-delà d'une concentration en yaourt critique conduisant à une diminution du niveau de structure de la pâte, comme il a été démontré dans les essais d'incorporation des protéines sériques. Une représentation schématique des systèmes obtenus après traitement thermomécanique des pâtes contenant 20%, 40% et 72% (p/p) de yaourt est présentée Figure 51 afin d'illustrer ces interprétations.

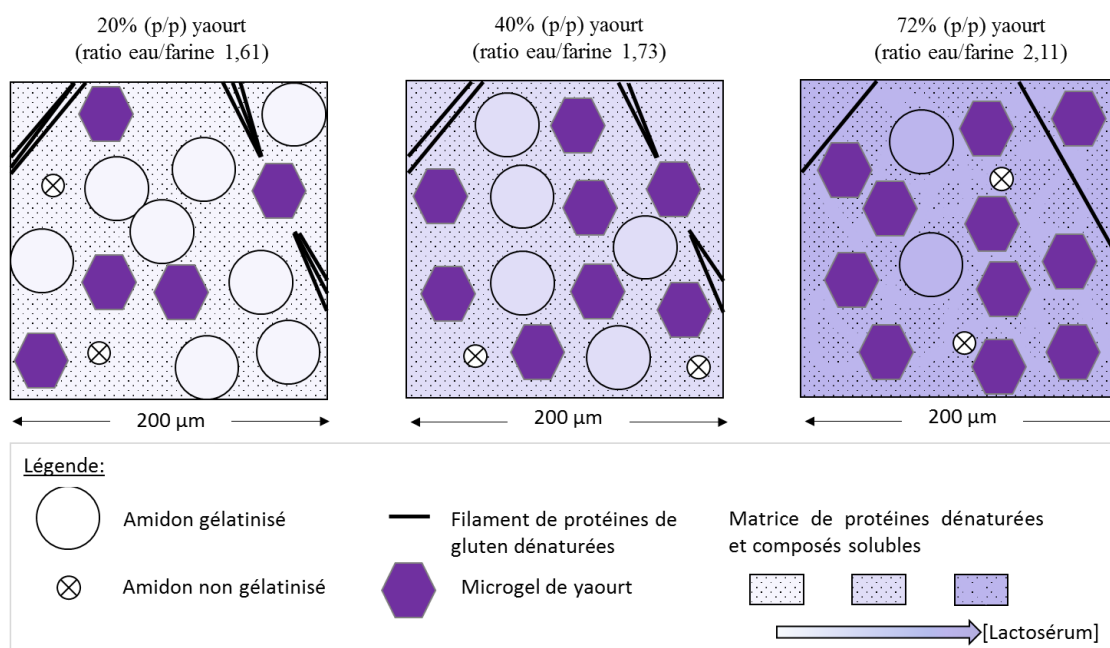


Figure 51: Représentation schématique de l'intérieur des particules de pâtes obtenues par le traitement thermomécanique de pâtes à 65% d'eau (p/p) et contenant de 20%(p/p) à 72% (p/p) de yaourt brassé à 0% de matière grasse.

Conclusions et messages clefs du chapitre

L'étude de pâtes de composition variée démontre l'effet de premier ordre des transformations hydrothermiques de l'amidon et des protéines sur les propriétés rhéologiques de la pâte transformée par un procédé thermomécanique. Les pâtes transformées contenant 65% p/p d'eau et 6% de poudre de lait, ou 20% de yaourt ou 20% de purée sont caractérisées par des critères d'imprimabilité (viscosité complexe, G' et $\tan \delta$) proche de la pâte de référence imprimable. Dans ces mélanges, l'eau est en suffisant excès et la teneur en sucre suffisamment basse pour permettre le gonflement des granules avant la fin du traitement.

Des variations des propriétés des pâtes sont observées dans le cas où la gélatinisation est limitée dans le temps du traitement. La température de prise en viscosité sera plus ou augmentée selon la concentration et de la nature des sucres, affectant l'avancement de la gélatinisation dans la pâte. La teneur eau peut également être insuffisante pour permettre la gélatinisation de la totalité des amidons. La viscosité des pâtes plus concentrées augmente au-dessus de 2000 Pa.s, les rendant difficilement extrudable par le prototype. Dans le cas d'une augmentation drastique de la compétition pour l'eau, la prise en viscosité est très limitée. Ce résultat a été observé dans des mélanges contenant des protéines sériques capables d'affaiblir la matrice de gluten et limiter la gélatinisation par une augmentation conséquente de leur capacité de rétentions d'eau lors de leur dénaturation pendant le traitement thermomécanique.

La complexification du mélange farine + eau avec des purées de fruits et légumes à hauteur de 20% p/p dans la pâte, nous a permis de mettre notamment en évidence un lien de corrélation entre la viscosité de la pâte transformée et la rigidité des cellules végétales d'une part et la viscosité et la concentration en paroi cellulaire d'autre part. En augmentant la concentration en yaourt de 20% à 40% p/p dans la formulation des pâtes, la viscosité est augmentée d'un facteur entre 1,3 et 1,5 selon le type de yaourt. Ces résultats indiquent que l'incorporation d'objets plus ou moins déformables dans les particules modifient leur élasticité au-delà d'une certaine concentration en objets. Les objets apportés par les ingrédients contenaient une quantité définie d'eau pouvant être libérée ou non au profit de l'amidon pour la réalisation de la gélatinisation. Cette capacité de rétention d'eau des objets pourrait expliquer les variations importantes de la température de début de gélatinisation entre les pâtes contenant des purées de fruits (composées de cellules végétales capables d'expulser le sérum dans la phase continue) et les pâtes contenant des yaourts (composés de microgels retenant le lactosérum) pour une même teneur en sucres solubles dans la phase continue.

Cette étude a permis de produire des matériaux imprimables contenant des ingrédients d'origine animale (par l'incorporation de yaourt et d'ingrédients laitiers) et végétale (par l'incorporation de purées de fruits et légumes). L'imprimabilité de ces pâtes a été évaluée par des essais d'impression et/ou en s'appuyant sur les critères d'imprimabilité basés sur la caractérisation rhéologique des pâtes. La possibilité de varier la composition du matériau céréalier a ainsi été démontrée. La suite de ce travail s'attache à l'étude du comportement du matériau céréalier (de farine et d'eau) lors de son impression et au traitement thermique du matériau post-impression. L'objectif principal étant pouvoir diversifier la texture de l'aliment imprimé, dans une optique d'imprimante 3D alimentaire « tout-en-un ».

Chapitre 4. Procédés d'impression 3D de pâte et matériau céréalié et séchage des matériaux post-impression

Dans les chapitres précédents nous nous sommes intéressées à la formulation du matériau alimentaire qui sera introduit dans la cartouche d'impression. Le présent chapitre se concentre sur le procédé d'impression 3D et sur la possibilité de le coupler à des procédés thermiques de transformation post-impression. La Figure 52 reprend la démarche scientifique de la thèse et surligne les étapes qui seront abordées dans le ce chapitre.

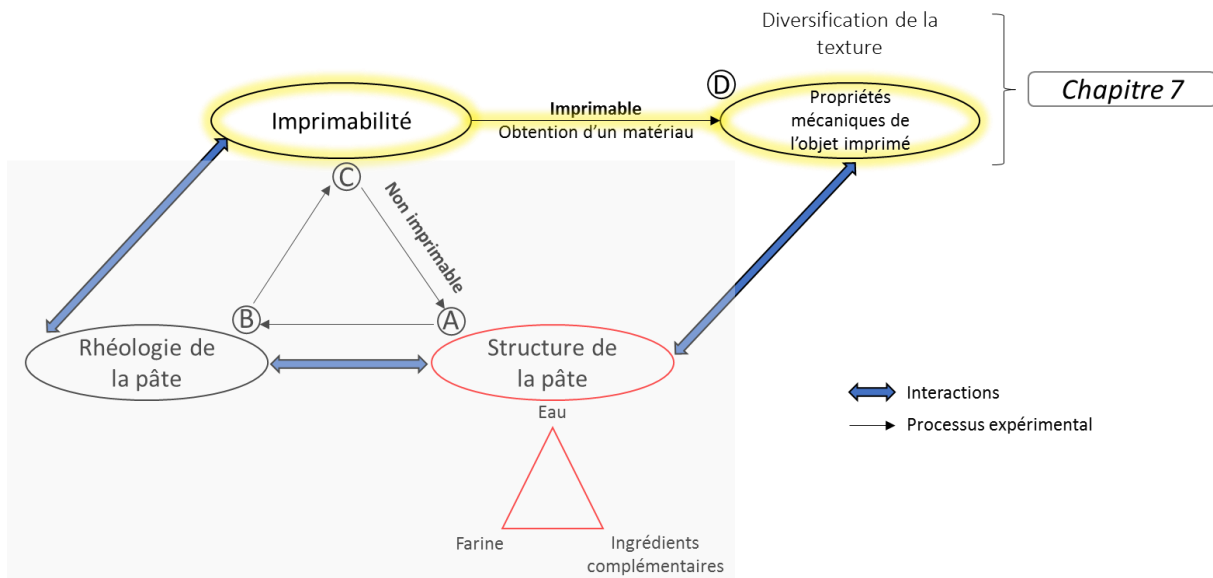


Figure 52 : Représentation schématique de la démarche de recherche visant à varier les procédés d'impression et du séchage post-impression pour modifier les propriétés mécaniques du matériau céréalié

Comme nous l'avons montré dans le chapitre IV.1, la pâte obtenue par traitement mécanique montre une bonne capacité d'extrusion, mais la couche extrudée se déforme sous son poids et le poids de couches déposées ultérieurement. Cette pâte « crue » est donc incompatible avec l'impression 3D de dépôt en couche par couche. Une étape de structuration au moment de l'impression est nécessaire pour employer la pâte en tant que matériau alimentaire. Une hypothèse de recherche est d'améliorer l'imprimabilité de la pâte par l'augmentation de sa viscosité par la gélatinisation de l'amidon et la dénaturation protéique pendant l'impression.

Comme présenté dans les chapitres IV.2 et IV.3, la composition des matériaux d'impression a été diversifiée mais la texture des objets imprimés reste similaire d'un matériau à l'autre. Une hypothèse de recherche développée dans ce chapitre est le contrôle de la texture d'une couche de matériau imprimé grâce à la modification de sa structure au cours d'une étape de séchage post-impression.

Enfin la combinaison de différents procédés de chauffe dans une imprimante « tout-en-un » serait pertinente pour l'impression d'aliments de différentes textures par le couplage de l'impression et du séchage des aliments. Nous faisons alors l'hypothèse que l'impression du matériau à une température supérieure à la température ambiante permettrait de diminuer le temps de séchage post-impression et le temps total pour l'impression d'aliment.

Afin de tester nos hypothèses, une buse chauffante instrumentée a été spécialement conçue dans le cadre de ce travail. Cette buse doit notamment répondre aux contraintes techniques de la

transformation intra-buse de notre pâte de farine. La première partie de ce chapitre se focalisera sur l'utilisation de cette buse chauffante pour l'impression d'une pâte de farine obtenue par traitement mécanique et d'une pâte de farine obtenue par un traitement thermomécanique, déjà imprimable à température ambiante et désignée sous le terme de matériau céréalier. Finalement, le séchage post-impression sera présenté dans la seconde partie de ce chapitre. Différents procédés de séchage localisés sont étudiés afin de comparer les techniques permettant la modification rapide de la teneur en eau à l'échelle d'une seule couche imprimée avec le matériau céréalier. Par commodité, cette couche cylindrique de matériau est désignée par le terme de « cordon », terme représentant plus fidèlement ce qui est obtenu après l'extrusion du matériau par la seringue.

La Figure 53 suivante résume la démarche de recherche développée dans ce chapitre.

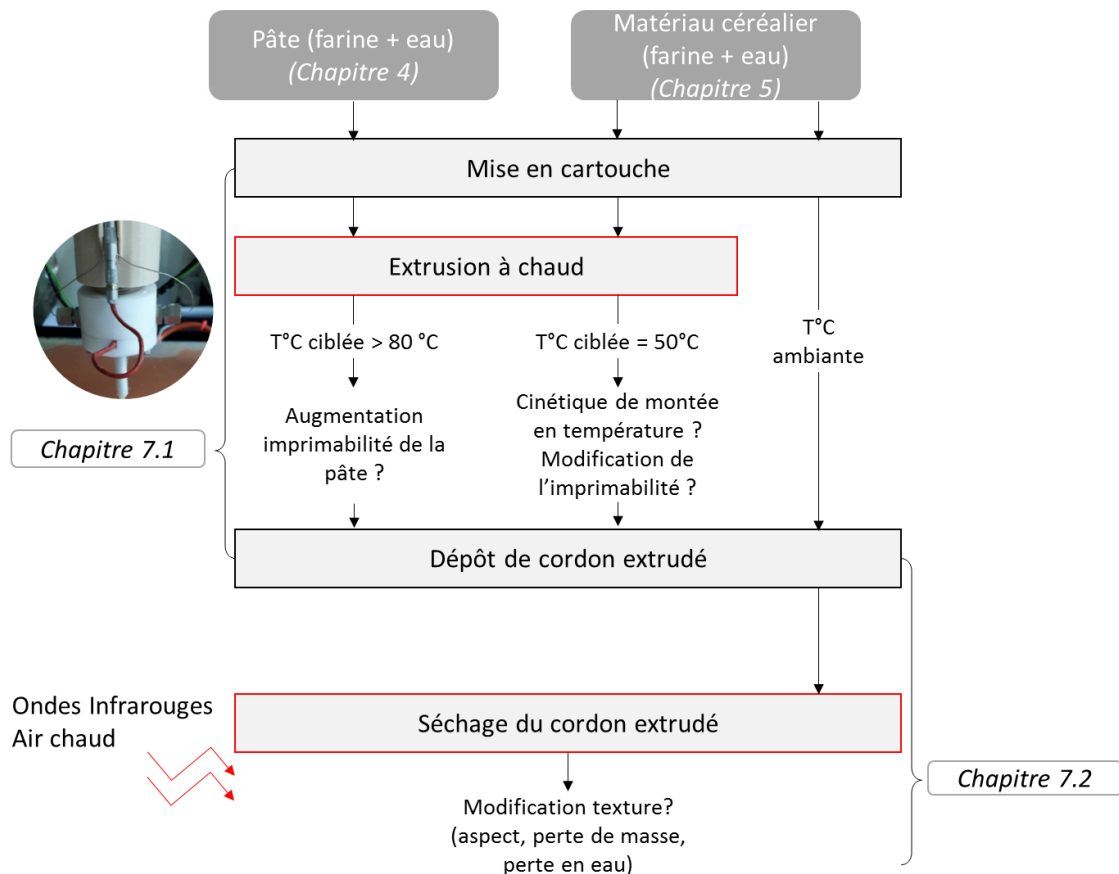


Figure 53: Schématisation du processus expérimental suivi pour répondre aux objectifs du chapitre 7

4.1 Impression à chaud des pâtes et matériaux à base de farine de blé

4.1.1 Impression à chaud de la pâte de farine de blé obtenue par traitement mécanique

L'impression à chaud a été étudiée dans le but de structurer par traitement thermique la pâte à 55% (p/p) d'eau obtenue par traitement mécanique. Les résultats de ces travaux ont été acceptés et seront publiés dans le «*Proceedings of the 22nd International Drying Symposium*». Cette publication est disponible à la fin de ce manuscrit (Annexe 1). Des résultats supplémentaires sur les propriétés rhéologiques et thermiques de la pâte utilisée, des répétitions d'expériences et l'utilisation de la DSC comme technique de caractérisation du degré de gélatinisation des granules d'amidon post-impression ont été ajoutés dans ce manuscrit.

Additive Manufacturing of food products: Study of the heat transfer inside the nozzle during extrusion

Masbernat, L.^a; Casalinho, J.^b; Regnier, M.^c; Berland, S.^a; Michon, C.^a; Almeida, G.^{a*}

^a Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91300, Massy, France

^b Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, 91190, Gif-sur-Yvette, France

^c Dagoma, 87 rue du Fontenoy, 59100, Roubaix, France

*E-mail of the corresponding author: giana.almeida@agroparistech.fr

Abstract

The present work focus on the Additive Manufacturing of food, especially on physicochemical properties of the product during extrusion. In order to control this process, an instrumented nozzle was developed in the context of the present work. This nozzle is equipped by several thermocouples, assuring a precise control/measure of the product's temperature during printing.

The printing product here studied is a dough composed of vegetal protein and starch. Changes in physicochemical properties of this dough caused by the increase of the temperature during extrusion are discussed. Unlike the 3D printing of thermoplastic polymers, changes in physicochemical and structural properties of dough during extrusion are irreversible. Thus, a deep understanding of the coupling process/product is essential to control the quality of the printed product.

Keywords: food 3D printing; Fused Deposition Modeling; dough; gluten; starch; viscosity.

1. Introduction

The interest to apply Additive Manufacturing to food and pharmaceutical domains is growing over the past 10 years. In these fields, this technology is an interesting tool to make products with controlled structure and texture, having a good knowledge of the composition of the printed material.

Fused Deposition Modeling (FDM) is the most used technology of 3D printing in food sector. In this technology, printing parameters and physicochemical properties of the printable product play an important role on the quality of the final product (Severini et al., 2016). Among the printing parameters, temperature control is a key parameter in both extrusion process and post-deposition drying (Sun et al., 2018).

The viscosity of the printed material is of major importance, as it drives the behavior of the material during the extrusion and during the building of the object by forming a layer that supports the weight of several deposited layers. Most of the printable food products have viscosities dependent on the temperature. In the case of the dough studied in the present work, the viscosity is mainly a function of the gluten network, starch granules state and the interactions between these two elements. The formation of the gluten network depends on various factors such as mixing time, flour-to-water ratio and mechanical stresses applied during mixing (Auger et al., 2008; Lee et al., 2001). In the dough, starch granules are dispersed in the gluten network. These granules exhibit a semi-crystalline structure composed of glucose polymers. Starch granules can lose their semi-crystalline structure when submitted to a hydrothermal treatment. The transition from an ordered state to a disordered state is called gelatinization. Swelling of starch granules is observed during hydrothermal treatments in excess of water, increasing the viscosity of the dough by about a factor of 10 when the temperature is above 60°C (Dolan and Steffe, 1990; Bloskma, 1990).

The present work focuses on the extrusion of a dough composed of vegetal proteins (including gluten proteins) and starch. A 3D printer equipped with an instrumented heating nozzle was specially developed in the context of the present work. Thus, the temperature profile of the dough during extrusion can be studied

Physicochemical properties of doughs changed with temperature variations (starch gelatinization / protein denaturation / browning through Maillard reaction and caramelization) and moisture content. The quality of the final printed product is a function of the complex process/product coupling.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

Wheat flour (14.6% of moisture content and 11.3% of proteins) and distilled water at room temperature were mixed together to form a dough using a planetary mixer (KSS45 EOB CLASSIC, Kitchenaid, USA) equipped with the leaf device. The production process consisted of two steps of water addition. A first amount of water was added to flour and mixed at speed 4 for 3 minutes in the mixer to obtain a dough with 50 wt% of water (wb, wet basis). A second amount of water was next added to this dough and mixed (speed 4) 12 minutes more to produce a dough with the targeted water content of 55% (wb). This process was developed in a previous work to enhance the stability of the dough over time and prevent phase separation of the dough when left in the cartridge (Chapter 4). After preparation, dough samples were collected for rheological and thermal characterizations and the rest of the dough was put into a syringe of 60 mL (BD Plastipak, U.S.A) and plugged to the 3D printer.

2.2 Methods

Using a dynamic stress rheometer Carri-Med CLS² 100 (TA Instruments, USA) with a cone-plate geometry of 4 cm of diameter, a 4° angle and 106 μm set as the gap, sweep frequency tests were performed from 0.1 to 10 Hz, at 20°C and for 0.2% of applied strain (in linear viscous region of the tested dough, identified by preliminary strain sweeps). Temperature sweep tests were also conducted in a temperature range from 20 to 85°C (heating rate of 5°C/min), at 1Hz and for 0.2% of strain. The complex viscosity (η^*) measured at 1Hz at 20°C was compared to the viscosity measured after the temperature sweep test at 85°C (1Hz). The flowing properties of the dough were characterized by back-extrusion method in a texture analyzer (TaHD, Stable Micro System, UK). About 35g of material were poured in 40mL plastic tubes and compressed by a piston probe (annulus gap of 1.5 mm) at crosshead speed of 1 mm/s applied along the 35 mm of depth. The normal resistance force to the flowing in the annulus gap (F_M) was defined as the mean value calculated between 10 and 20 mm of penetration in the sample, values for which the flowing stage was obtained in all samples. Measurements were made in triplicate. This test gives information about the behavior of the material when submitted to a normal force on the surface of the dough which is comparable to the reaction of the material when pushed out by the printer piston.

In the present work, the process used to print is the FDM technology. A 3D printer was specially built by Dagoma (Roubaix, France) (Chapter 3.5). The printer is equipped with an instrumented nozzle, able to measure the inlet temperature and to control/measure the outlet temperature (Chapter 3.5).

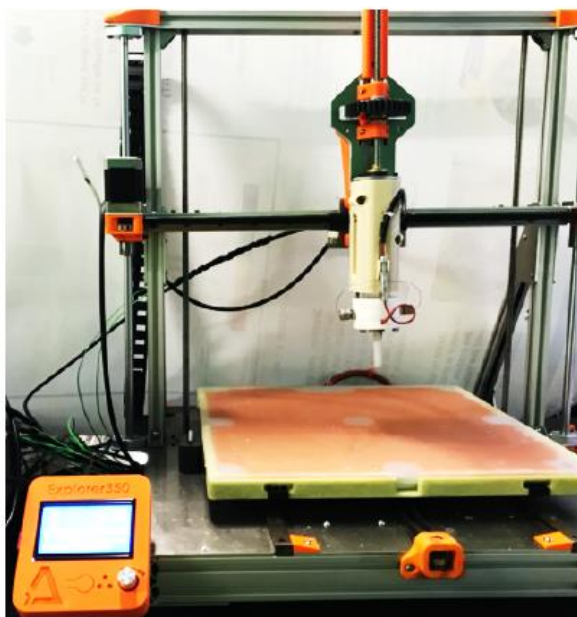


Fig. 20 : Prototype of 3D food printer coupled with an instrumented nozzle.

The printing parameters applied in the present work were: extruder speed of 2mm/min, 4 mm of extruded layer diameter and 84°C as outlet temperature (printing temperature). The outlet temperature was chosen in order to apply higher temperature than starch gelatinization temperature onset during the residence time of the dough inside the nozzle. Preliminary work (DSC measurements) indicated that the gelatinization temperature of starch was initiated at 58.2 (± 0.2)°C and was maximum at 64.8 (± 0.4) °C in this dough. The length of the heating area is 36 mm long. The velocity inside the nozzle (m/s) and residence time (τ) of the dough inside the nozzle were estimated by measuring mass flow rate and bulk density of the dough and heated dough.

The bulk density of the dough was measured by weighting the amount of dough and water (at ambient temperature) required to completely fill a Petri dish of $12.73 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ volume.

The velocity of the dough inside the nozzle was estimated using a transparent nozzle (tests at ambient temperature). A portion of the dough was colored with blue food colorant before putting inside the syringe (Fig. 22A). The time for which the colored particles travelled 20 mm in the nozzle was recorded (Fig. 21B). The velocity flow gradient of dough during extrusion could also be observed, since uncolored and colored dough were observed in the outlet of the nozzle (Fig. 21B).

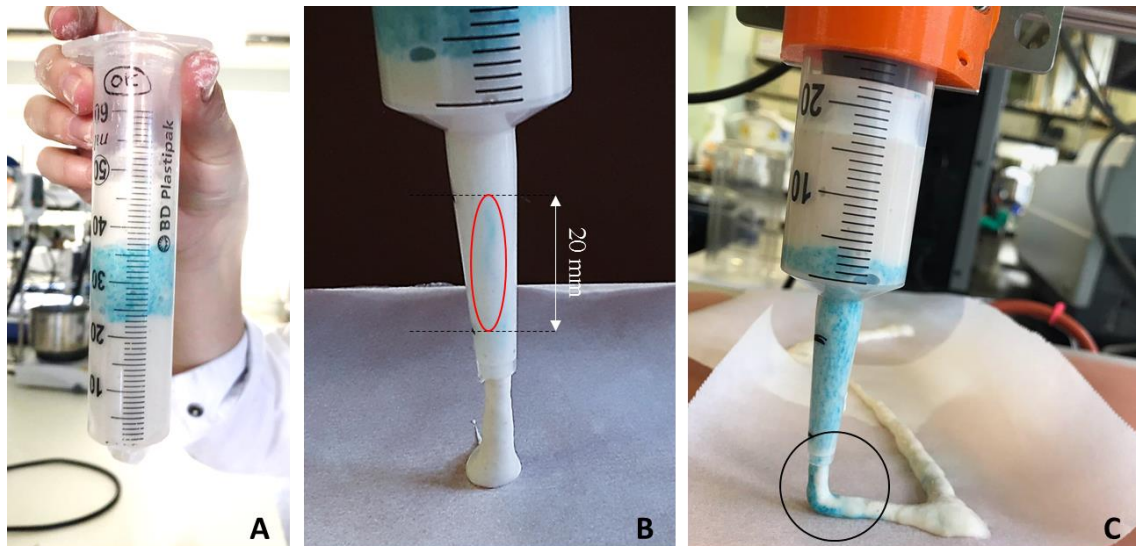


Fig. 21 : Observation of the extrusion behavior of the 55 wt% dough made with 2 steps of water addition. Colored and uncolored dough inside the syringe (A). Measure of dough's velocity at the wall during printing (B), the red circle indicates the presence of blue particles. Velocity flow gradient of the dough during extrusion (C).

The dough transformation after hot-extrusion was assessed by measuring the moisture content, dry basis, (obtained by desiccation, at 105°C for 24h) and by observing the microstructure (Zeiss microscope,) using transmission mode under white light and polarized light. The degree of starch gelatinization (G), which indicates the percentage starch that have been gelatinized during the heat treatment, was calculated as the ratio of the difference of enthalpies (ΔH) of gelatinization (in J/g of starch) measured by DSC (Q100 DSC, TA instruments, Newcastle, UK) in dough before (ΔH_D) and after treatment (ΔH_{pD}) on the enthalpy measured in the dough before hot-extrusion (Eq.1).

$$G = 100 * (\Delta H_D - \Delta H_{pD}) / (\Delta H_D) \quad (\text{Eq.1})$$

3. Results and discussion

3.1 Printing at ambient temperature

Some rheological and physical characteristics of the dough before heat treatment during extrusion are given in Table 5. It is interesting to notice that the complex viscosity of 157 Pa.s was high enough to avoid the dropping of the dough before extrusion. The resistive force to flowing F_M , measure by back extrusion test (Chapter 3.3) was of 1.92 N. For comparison with a food product, this value is slightly higher than the firmness of dense acid milk gels measured with same measuring conditions (Moussier et al., 2019). Printing tests of this dough without heating were performed in order to evaluate the repeatability of the extrusion process. The average velocity of the dough in the nozzle was of 1.21 mm/s ($\pm 0,07$) for a piston speed set at 2 mm/min (0.03 mm/s). Comsol Multiphysics 3.5 (fluid dynamics module, incompressible Navier-Stokes in steady-state analysis) was used to visualize the velocity field of this dough during impression. The measured physical properties of this dough were used: density of 1320 kg/m³, viscosity of 160 Pa.s. The boundary conditions applied can be observed in the Fig. 22A. A mesh of 2944 elements was used for the simulation. Fig. 22B shows the simulated velocity field during extrusion. Simulated velocity outside the printing (about 1 mm/s) is smaller than the measured value by mass flow (1.21 mm/s). This difference can be due to the shear thinning behavior of the dough, which was not yet included in the simulation. Even so, simulation results give valuable information about dough's extrusion. The diameter reduction in the syringe resulted in an increase of the dough's speed in the nozzle of factor around 45: from 0.07 mm/s (maximum velocity inside the syringe) to 3.22 mm/s (maximum velocity inside the nozzle). The average velocity in the outlet of the nozzle (obtained by boundary integration) is of 1.45 mm/s (same value as the one calculated by conservation of volumetric flow). Using this value, one can deduce that the residence time of the dough inside the nozzle is of about 30 s.

Table 5 : Characteristics of the dough at 55% of water (before heat treatment) and measurements made during printing of this dough (without heat treatment during extrusion). Standard deviation are given in brackets.

| η^* | F_M | Bulk density | Mass flow rate | Velocity in the nozzle | Velocity at the walls of the nozzle | τ |
|---------------------|------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| (Pa.s) | (N) | (kg/m ³) | (kg/s) | (m/s) | (m/s) | (s) |
| 157 (± 11) | 1,92 ($\pm 0,07$) | 1320 (± 60) | 2,00E-05 ($\pm 0,00$) | 1,21E-03 ($\pm 0,07$) | 2,8 E-04 ($\pm 0,06$) | 30 (± 2) |

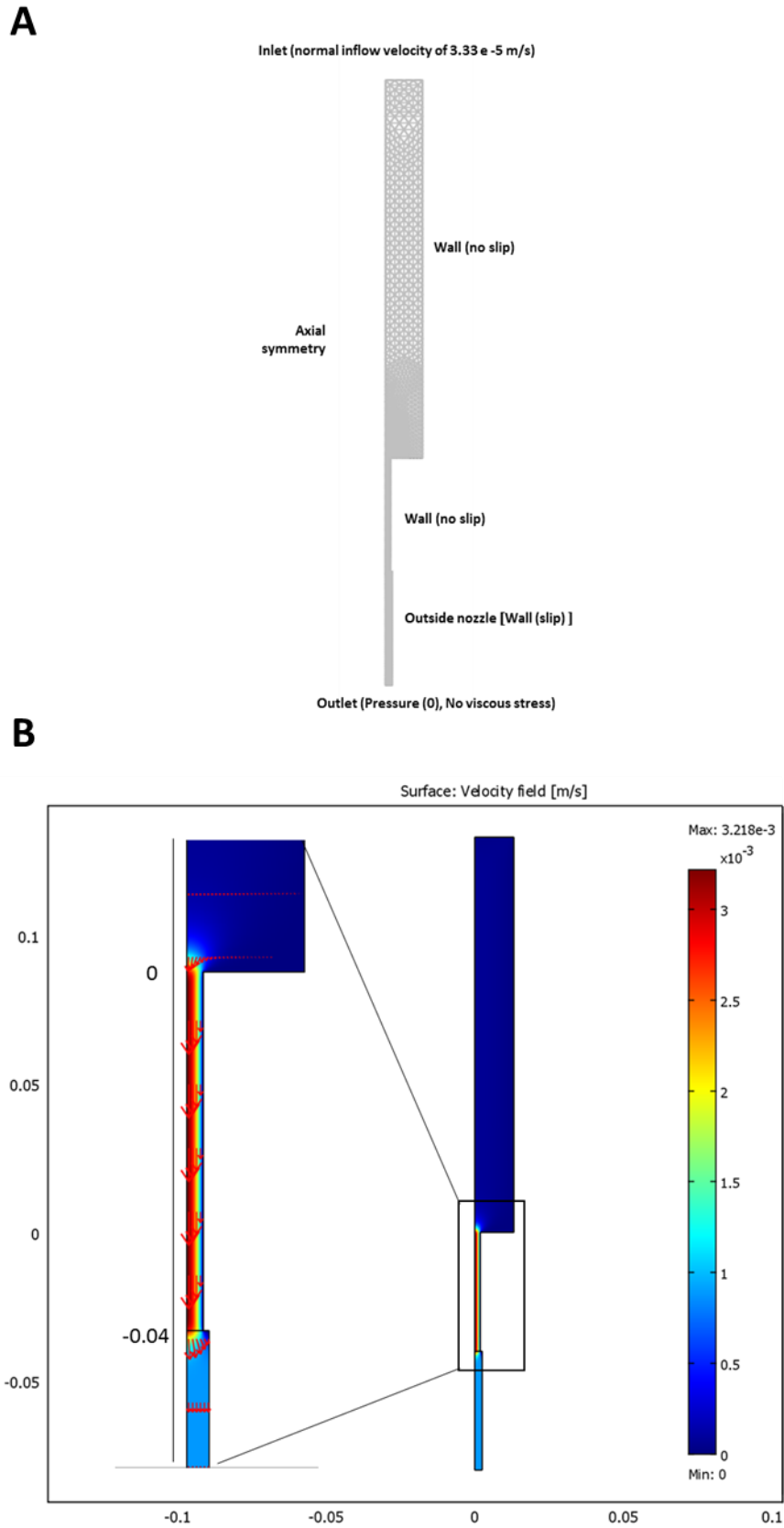


Fig. 22: Simulation of velocity field of dough during impression. Boundary conditions (A). Velocity field, zoom in the nozzle's inlet and outlet (B).

3.2 Printing using an instrumented nozzle (hot extrusion printing)

Measurement of the dough's temperature inside the nozzle during the hot-extrusion can be observed in Fig. 23.

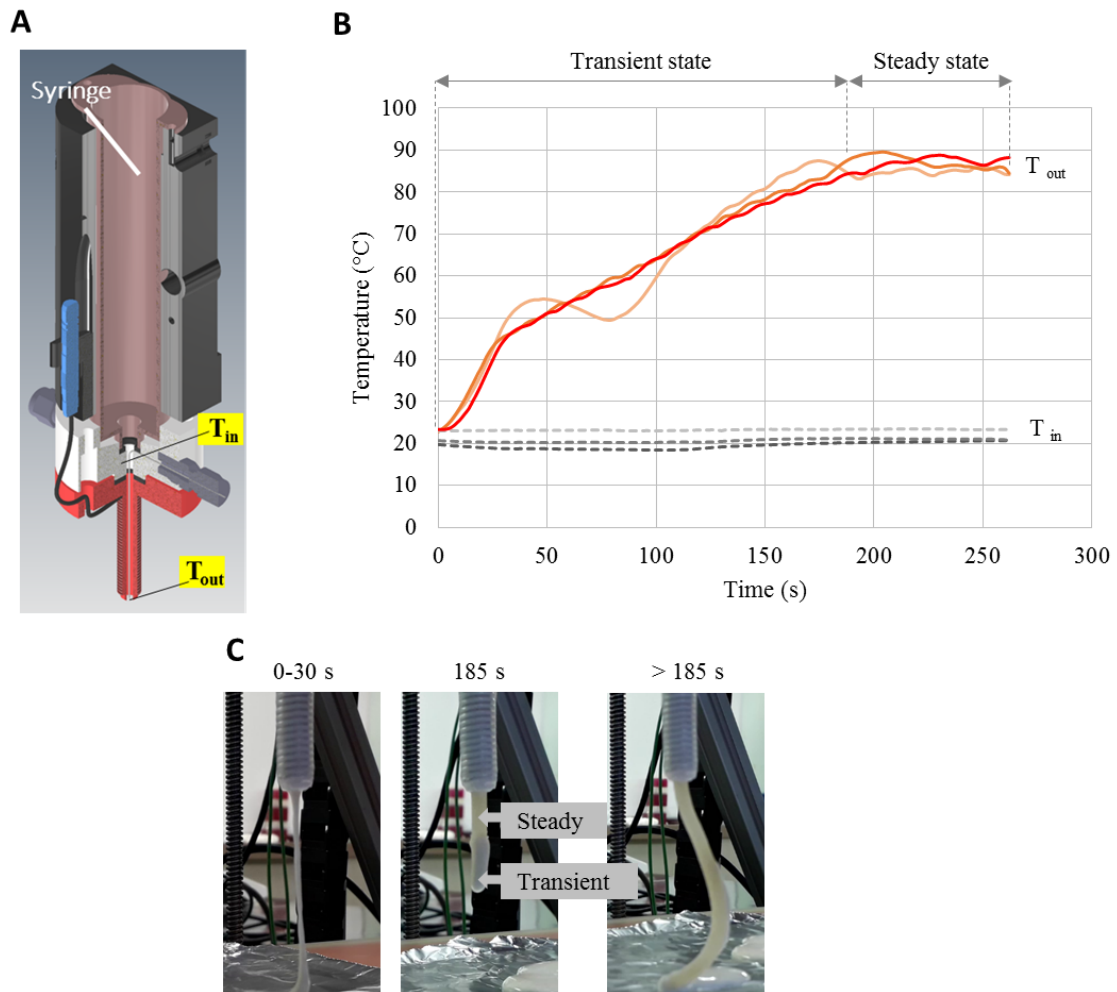


Fig. 23 : Computer aided design of the instrumented nozzle (A). Temperature profile of the dough inside the nozzle during printing. T_{in} : inlet temperature; T_{out} : outlet temperature (B). Image of the outlet dough during hot-extrusion (C).

Fig. 23 shows that the 3 trials of hot-extrusions tests were very reproducible. The inlet temperature is constant (T_{in} of $20.4^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$) during the test. The low heat capacity of the dough (specific heat capacity, C_p , of $2.7 \text{ J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) (Matuda et al., 2011) contributes to this behavior. This is an important information, since for microbiological aspects, it could be suitable to not increase the temperature of the dough inside the syringe, mainly if not all the product is printed in the same time. Concerning the outlet temperature (T_{out}), the transient state was of about 180s. The dough temperature increases rapidly from 20 to about 45°C with no observable change of the aspect of the dough compared to non-heated dough (Fig. 23B, 0-30s). Then a more progressive increase of the temperature in the dough and a change of the printing dough behavior is observed (from 30 to 185s). The change of viscosity of the dough when the temperature reaches about 50°C was driven by starch gelatinization and gluten proteins denaturation, which modified the thermal properties of the dough (i.e specific heat capacity, (Gally et al., 2016) resulting in lower efficiency of the heat transfer in the dough. This information is important in order to better control the first printing steps. The steady state is achieved after about 180 s and the mean outlet temperature of the dough is of $86.5^{\circ}\text{C} (\pm 1.2^{\circ}\text{C})$. This figure also shows

pictures of the printed dough during hot-extrusion and after printing (Fig. 23C). It is interesting to note the change of the dough's aspect and texture with the increase of the temperature, indicating that the coupling moisture content/printing temperature/residence time was appropriate to transform the dough. The average value of mass flow rate was of $2.30E-05 (\pm 0.10E-05)$ kg/s during the steady state. This value was similar for non-heated dough and after reaching stable temperature of 85°C in the dough. This confirms that our prototype can ensure the printing parameters, even with an increase of dough's viscosity during hot-extrusion. At the beginning of the heating zone, T_{in} was constant at room temperature, which indicate that the water evaporation inside the nozzle was negligible. During the steady state, in 30s while passing through the nozzle, the dough's temperature increased of 61.5°C . It is assumed that the bulk density of the heated-dough is close to the one of non-heated dough (the water being pumped by starch granules without mass or volume changes) and that the velocity speed of the dough inside the nozzle was similar for non-heated and heated dough. Thus, by applying the measured dough's velocity in the outlet of the nozzle (1.21 mm/s), theoretically, in 1 min, it is possible to extrude a layer of 7.6 cm of heat- extruded dough at 55% of water.

One of the main objectives of the present work was to obtain a printable material by increasing the viscosity of the dough at 55% of water. Fig. 24 shows phase transitions of the main components of dough (gluten and starch) in function of temperature and moisture content of the dough. The change in the dough's moisture content and physical behavior of the dough during hot extrusion are also reported in this figure (1 \rightarrow 2). During the steady stage of hot extrusion, the dough's temperature is higher than the proteins denaturation temperature and the starch onset gelatinization temperature. Thus, the printing parameters (residence time and set temperature) and water content allowed the structural modification of starch and proteins when passing through the nozzle. Starch gelatinization corresponds to the transfer of water from the continuous phase to the starch granule which swells and occupy larger volume in the dough. Gluten denaturation involves the heat-induced aggregation of the gluten proteins by disulfides bonds (Domenek et al., 2003) which participates to the structuration of the hot-extruded dough. Eventually, the mobility of components is decreased and the heated dough is structured by swollen starch granules and denatured proteins aggregates. The viscosity of dough is increased from $157 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ to approximately $12000 (\pm 300) \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (obtained for the dough heated in a cone-plane geometry using Carri-Med CLS² 100). It is interesting to note that one must adjust the coupling residence time/printing temperature/water content in other to obtain gluten denaturation, starch gelatinization and consequently the increase of the dough's viscosity.

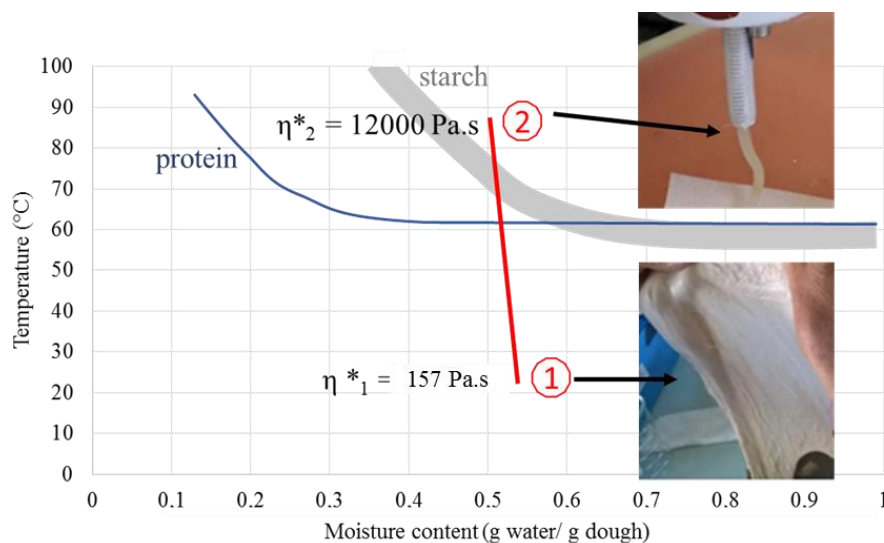


Fig. 24 : Dough's physicochemical changes during extrusion: inlet (1) and outlet (2) of the nozzle. Phase transition of protein (blue line) and starch (gray line).

The main factor causing the increase of the dough's viscosity during hydrothermal treatment is the starch swelling (Eliasson, 1986). Fig. 25 shows the starch granules before and after hot-extrusion. When starches are in the native state, they exhibit a Maltese cross when observed under polarized light. Indeed, due to the high degree of molecular order of starch granules, they are birefringent. Observation of the dough before extrusion (Fig. 25A and B) shows that all starch granules present Maltese cross. The swelling of the starch granules caused by the thermal treatment inside the nozzle can also be observed (Fig. 25C). The majority of starch granules present in the dough lost their birefringence during the extrusion (Fig. 25D).

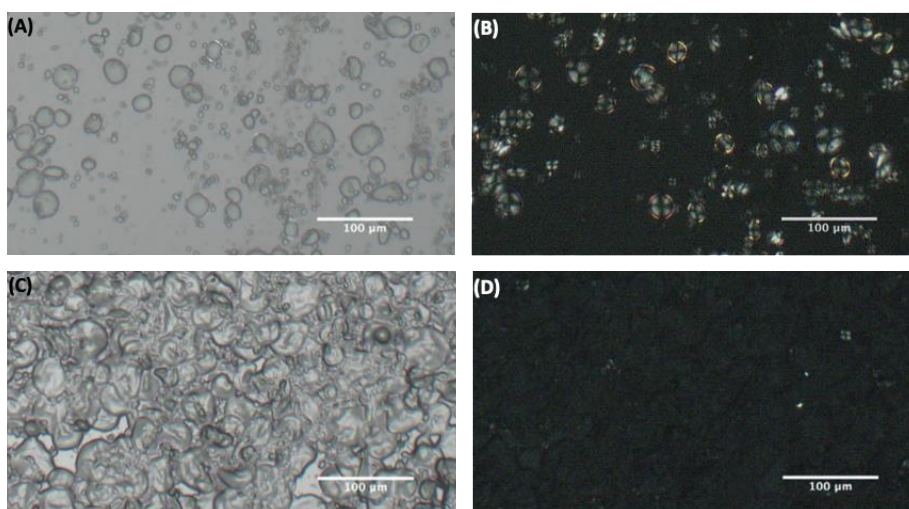


Fig. 25 : Starch granules of the dough before (A, B) and after (C, D) passing through the nozzle. White light (left); polarized light (right).

The degree of starch gelatinization was calculated using DSC thermograms of the dough before and after hot-extrusion. The degree of starch gelatinization was of 66% in the hot-extruded dough. This quantitative technique confirmed the observations under microscope.

The coupling residence time/printing temperature/water content was efficient to gelatinizing the majority of the starch present in the dough, which gelatinization piloted the rheological properties of the extruded dough. During this heat treatment, the gas dilatation and bubbles formation were restricted to the benefit of liquid water absorption by starch granules.

4. Conclusions

This work focuses on the additive manufacturing of food. More precisely, on the physicochemical changes in the printing product during hot-extrusion. The increase of the temperature during extrusion caused an increase of the dough's viscosity (from 157 Pa.s to 12000 Pa.s). This final dough's viscosity is required to ensure the deposition of layers that retain their final shape after printing. Important changes in the dough occurred during its passage through the nozzle (mainly starch gelatinization, starch swelling and gluten denaturation), proving that the residence time and nozzle's temperature applied were relevant to cause these changes. Further work will apply simulation tools to predict the dough's behavior during extrusion. The present paper shows that a deep understanding of the coupling process/product is essential to control the quality of the printed product.

4.1.2 Impression à chaud du matériau céréalier

Dans le but d'optimiser le temps nécessaire à l'impression couplée à la transformation des aliments, des essais d'impression à chaud sont réalisés sur le matériau céréalier (pâte de farine de blé structurée par un traitement thermomécanique). La preuve de concept de l'impression à chaud est obtenue en extrudant le matériau à une vitesse constante de piston. La température de consigne est de 50°C. Pour une puissance délivrée à la buse de 13W et pour une gamme de vitesses de piston de 2 à 8 mm/min, le matériau a été chauffé avec succès à la température de consigne de 50°C comme indiqué sur la Figure 54A.

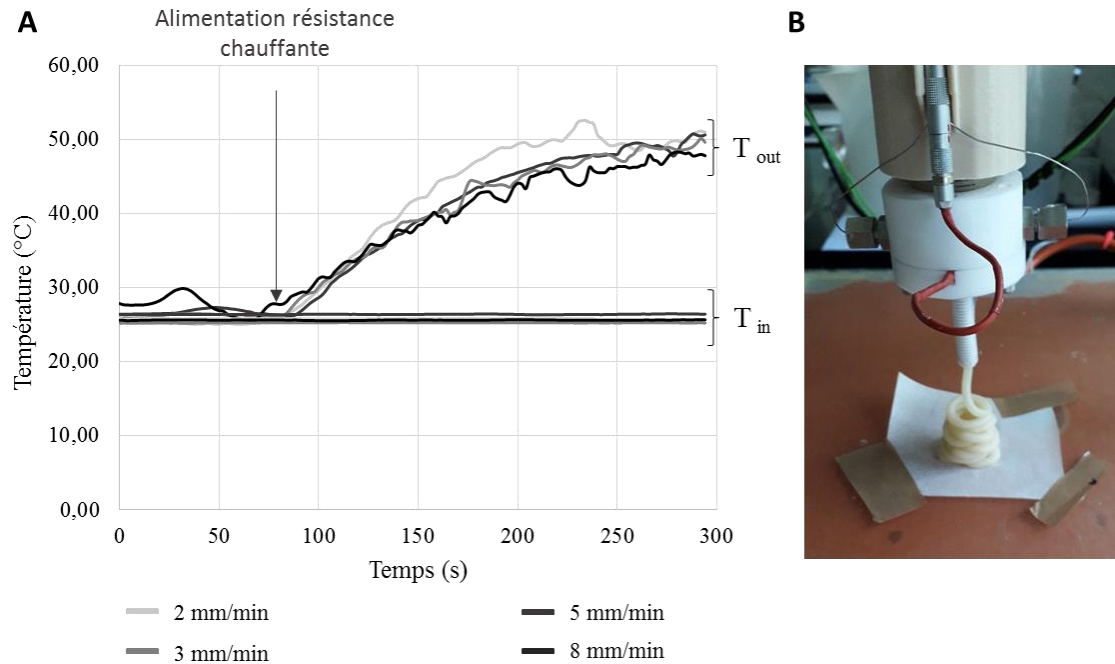


Figure 54 : Profils des températures du matériau alimentaire dans la zone de chauffe pour des vitesses d'extrusion de 2 à 8 mm/min (courbes moyennes de 2 essais) (A) et aspect du cordon chaud extrudé (B). T_{in} : Température du matériau alimentaire à l'entrée de la buse chauffante ; T_{out} : Température du matériau alimentaire à la sortie de la buse chauffante.

L'augmentation de la vitesse du piston de 2 mm/min à 8 mm/min a peu d'effet sur la cinétique de montée en température du matériau alimentaire, pour cette plage de vitesse du piston. La température moyenne autour de la valeur de consigne était de 50 (± 1)°C, 50 (± 1)°C, 49 (± 1)°C et 49 (± 2)°C pour des vitesses de piston de 2, 3, 5 et 8 mm/min, respectivement. Les temps moyens pour atteindre la température de consigne étaient respectivement de 3 min 44 s, 4 min 46 s, 4 min 52 s et 5 min 10 s. Pour tous les essais de vitesse, la température moyenne en début de la zone de chauffe (T_{in}) était de 25,8 ($\pm 0,5$)°C, cela démontre que la chaleur n'est pas conduite dans la pâte arrivant dans le haut de la zone de chauffe qui reste à température ambiante. Sur cette gamme de vitesse, l'augmentation de la vitesse d'impression conduirait à une légère augmentation du temps nécessaire pour atteindre la température de consigne.

La couche déposée de matériau chauffé avait le même aspect qu'une couche de matériau imprimé à température ambiante (Figure 54B). Ces essais préliminaires démontrent que l'impression à chaud du matériau ne semble pas altérer son imprimabilité. En imprimant une pâte déjà à 50°C dans une enceinte chauffante, le temps de traitement thermique post-impression pour réduire la teneur en eau de la couche imprimée peut être diminué.

Un essai préliminaire d'impression d'objet avec ce matériau à 50°C a été réalisé. La Figure 55 présente le suivi des températures dans la buse lors de l'impression de la forme S-cargot. La vitesse d'impression était de 10 mm/s.

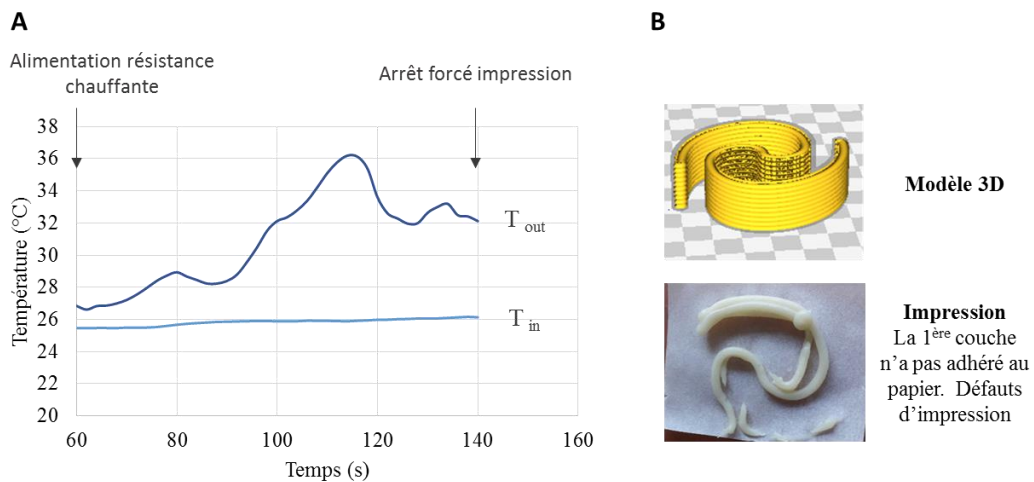


Figure 55 : Profil de température du matériau céréalier pendant l'impression d'un objet. Température de consigne de 50°C (A). Modèle à imprimer et photographie du résultat d'impression (B).

Les variations entre impression/arrêt d'impression/déplacement et reprise de l'impression conduisent à des variations de la cinétique de montée en température. La température du matériau varie donc largement pendant l'impression et n'atteint pas la température de consigne. Un levier intéressant pour parer au défaut d'ajustement de la température du matériau à la température de consigne serait d'imprimer très lentement la première couche de matériau, ce qui permettrait un meilleur contrôle de l'adhésion de la 1^{ère} couche et de la montée en température. Nous pourrions également modifier la séquence du g-code en incluant avant l'étape d'impression d'objet une séquence d'extrusion du matériau à faible vitesse d'impression. Ce système de buse chauffante nous permet néanmoins d'apporter une preuve de concept. Avec un système de chauffe plus réactif, l'impression à chaud du matériau serait réalisable et pourrait réduire le temps total de séchage, si l'impression à chaud est effectuée dans une enceinte de température contrôlée. Un point d'attention reste la température de consigne. Des températures de consigne élevées dans la buse ne sont pas désirées afin d'éviter le séchage du cordon en sortie de zone de chauffe. La formation d'une couche plus sèche à la sortie de la buse pourrait provoquer le colmatage de la buse, entraînant une difficulté d'extrusion.

4.1.3 Discussion sur l'utilisation d'un procédé d'impression couplé à un traitement thermique

Ces travaux ont permis de mettre en évidence l'intérêt de l'emploi d'une buse chauffante pour l'impression de matériau céréalier.

- Dans le cas de la pâte structurée par un traitement mécanique le couplage du temps de résidence dans la buse et de la température permet la structuration de la pâte par la gélatinisation et la dénaturation des protéines pendant son passage dans la buse. La viscosité de la pâte contenue dans la seringue et du cordon de pâte transformée après impression augmente d'un facteur 10. Par ce procédé, la pâte dont les propriétés viscoélastiques ne permettaient pas le maintien de la forme du cordon extrudé devient imprimable. Le cordon de pâte transformée résiste à la déformation sous sa masse après déposition.

- L'impression du matériau céréalier obtenu par traitement thermomécanique de la pâte peut être réalisée à chaud pour diminuer le temps nécessaire au traitement thermique post-impression.

En effet, pour diversifier les textures des produits imprimés et proposer des aliments plus croquants, une étape d'extraction d'eau par séchage peut s'avérer nécessaire afin de rigidifier le cordon. L'impression peut être couplée à un traitement thermique co-impression (chauffe localisée du cordon pendant son dépôt) ou post-impression (chauffe localisée du cordon après son dépôt). L'étape de séchage peut également intervenir après impression complète de l'objet. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons au séchage localisé post-impression du matériau céréalier.

4.2 Séchage localisé post-impression

Le séchage doit permettre de piloter la texture du matériau céréalier vers des textures plus cassantes et rigides. De plus, l'augmentation de température conduit également au développement de propriétés gustatives par la réaction de Maillard ou la caramélisation des sucres. D'après l'état de l'art (section I.2.3), lors de la cuisson au four d'une pâte de blé, les réactions physiques sont couplées à des réactions physico-chimiques, telles que la gélatinisation de l'amidon et la dénaturation des protéines de la farine. Dans le matériau céréalier, la gélatinisation de l'amidon et la dénaturation protéique ont lieu au cours du procédé thermomécanique. Le traitement thermique appliqué au matériau une fois imprimé a pour principal but de retirer l'eau du matériau. En diminuant la teneur en eau du produit, l'amidon et le gluten passent de l'état caoutchoutique dans lequel ils sont déformables à l'état solide cassant lors du refroidissement (se référer à la Figure 11). La teneur en eau ciblée dans la pâte pour atteindre une texture croquante est inférieure à 20% (base humide) à température ambiante (Cuq et al., 2003). Cette transition d'état impacte directement la texture des produits céréaliers. Après avoir réalisé un rapport faisant l'état des lieux des techniques de séchage présentant le plus fort potentiel pour le séchage post-impression, deux techniques de séchage localisées ont été choisies pour évaluer la perte en masse dans une cordon de matériau de 3,7 mm de diamètre imprimé avec le matériau à 65% (p/p) d'eau obtenu par traitement thermomécanique de la pâte de blé (farine + eau). Le dispositif expérimental est détaillé dans la section III.3.4 de ce manuscrit. Le séchage du cordon a été réalisé à l'aide d'une lampe infrarouge (IR moyens, longueur d'onde d'émission maximale de la lampe utilisée à 5 μm) ou sous un décapeur thermique soufflant localement de l'air chaud.

4.2.1 Séchage par rayonnement infrarouge

La perte de masse et la cinétique de température à cœur dans un cordon de matériau céréalier sont mesurées pour des cordons positionnés sous une lampe infrarouge (IR) de puissance 200 W à différentes distances du cordon. La stabilisation de la température du support est lente et dépend de la proximité de la lampe. Le temps de stabilisation est de 23 min lorsque la lampe est positionnée à 8 cm du support, de 21 min lorsque la lampe est rapprochée à 5 cm et de 16 min pour un écart de 2 cm entre le support et la lampe. Le support en PTFE étant un matériau isolant, l'émission de la chaleur par l'absorption des ondes IR est progressive et dépend de l'intensité du traitement (proximité à la source). Lorsque les températures d'environnement sont stabilisées, le cordon de pâte est déposé en utilisant une seringue (diamètre de sortie = 3,7 mm). Suite à la déposition, l'évolution des températures de l'air (T_{air}), du support (T_{PTFE}) et du cordon, mesurée à cœur, (T_{cordon}) sont enregistrées pendant 5 min (± 20 s), avec une vitesse d'acquisition d'un point toutes les 2 secondes. Les cinétiques de température, le changement d'aspect et de texture du cordon et la perte de masse après séchage en fonction de la distance de la lampe au support sont présentées Figure 56.

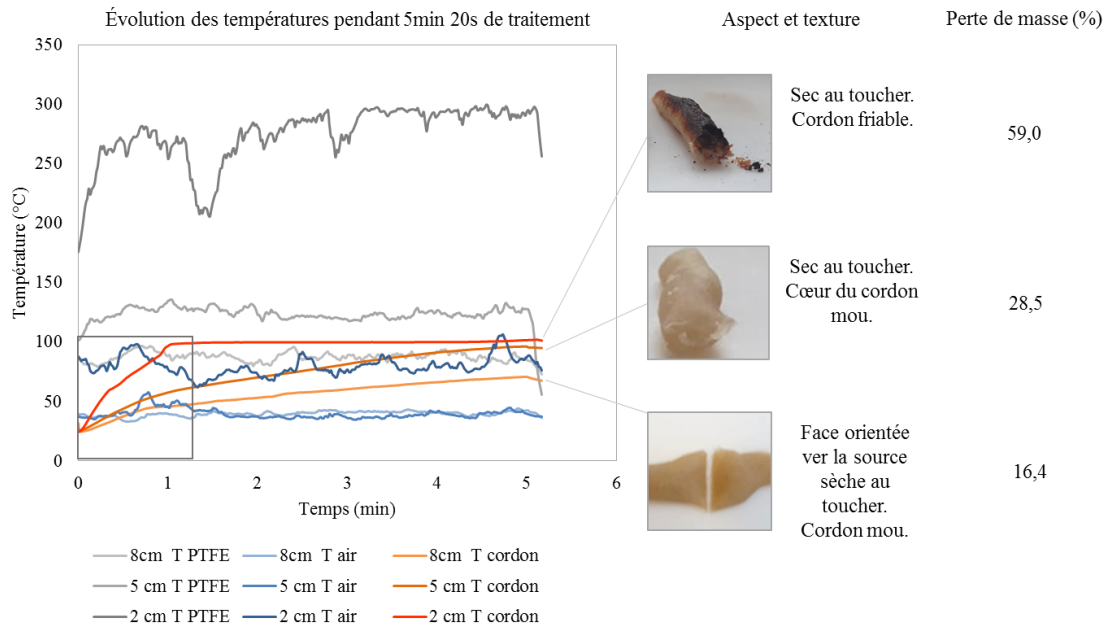


Figure 56 : Séchage de cordon (3,7 mm de diamètre) sur un support en PTFE par une lampe infrarouge positionnée à 2, 5 et 8 cm de la source de rayonnement. L'encadré noir souligne la différence de cinétiques selon la distance à la source pendant les premières minutes de séchage.

La distance de la lampe est un facteur influençant les températures du support et du cordon. Plus la lampe est proche du cordon, plus la température du support est élevée : autour de 88 °C ($\pm 3^\circ\text{C}$), 121 °C ($\pm 1^\circ\text{C}$) et 289 °C ($\pm 5^\circ\text{C}$), pour 8cm, 5 cm et 2 cm de distance entre le support et la source de rayonnement, respectivement. Entre 8 et 5 cm de distance, la température de l'air est autour de 39,7 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$) et augmente à 81°C ($\pm 7^\circ\text{C}$) lorsque la lampe est à 2 cm du support. Le réchauffement de l'air provient principalement de la montée en température drastique du support. De la même façon, T_{cordon} augmente lorsque la lampe est rapprochée du support. À 8 cm de distance, T_{cordon} n'excède pas 70 °C pour 5 min 20s de chauffe. Pour les distances de 5 et 2 cm, la température du cordon atteint 90°C en 4 min 25s et en 56s, respectivement. La pente initiale de la courbe des températures « T_{cordon} » en fonction du temps (encadré noir Figure 56) augmente lorsque la distance de la lampe au support diminue. La diminution de la distance au support de 5 à 2 cm provoque un changement important de la cinétique de montée en température de T_{cordon} . La température à cœur est inversement corrélée à la distance entre l'échantillon et la lampe, résultat en accord avec la littérature (Nowak and Lewicki, 2004). L'énergie absorbée par la pâte dépend de l'énergie reçue à la surface et des caractéristiques intrinsèques de la pâte : en rapprochant la source IR, la puissance reçue en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ à la surface de la pâte augmente. Au cours du temps la température à cœur tend vers la température de l'air. La formation d'une surface croustée du cordon ralentit la montée en température du cœur. Cependant, pour une distance de lampe de 2 cm, une croûte est formée très rapidement et T_{cordon} atteint 100°C en 1min38s. La température est maintenue à 100°C du fait de la quantité importante d'eau se vaporisant et du mécanisme d'évaporation-condensation (Wagner et al., 2007) réhydratant le cœur du cordon.

Les photographies du cordon après séchage montrent l'épaisseur des croûtes formées en surface des cordons. Le cassant des cordons est également évalué en coupant les cordons avec un scalpel. Le séchage à 8 cm de distance et 5 min 20s d'exposition permet le développement d'une fine croûte sur la partie du cordon exposée à la lampe. En revanche, la partie exposée au support est molle. Le cordon est déformé lors de la coupe. Le cordon est moins déformable lorsque la lampe est approchée à 5 cm du support. Une croûte plus épaisse est formée mais le cœur du cordon est encore mou. Lorsque la

lampe est approchée à 2 cm du support, le cordon devient rigide, cassant et friable. La partie supérieure du cordon est brunie. La partie basse du cordon n'est pas colorée et un front de pénétration de l'onde est visible sur la coupe transversale du cordon.

Pour les distances de 8 et 5 cm, l'élévation de la température conduit au transfert progressif de l'eau du cœur vers la surface simultanément à la formation de la croûte. Nous pouvons supposer dans ces conditions que la perte de masse traduit majoritairement la perte d'eau du cordon. La perte d'eau est de 16,4% et de 28,5% pour une distance de la lampe 8 et 5 cm respectivement. Pour une durée de séchage de 5 min 20s, la teneur en eau finale dans le cordon est de 54,3% (base humide, b.h) lorsque la lampe est positionnée à 8 cm du support et de 47% (b.h) lorsque la lampe est positionnée à 5 cm du support.

Le développement de la coloration de la surface des produits céréaliers est provoqué par la réaction de Maillard dont la polymérisation de composés réactifs conduit à la formation de produit bruns pour des températures supérieures à 105°C (Vanin et al., 2009). La réaction est favorisée par la faible A_w induite par le traitement thermique en surface du cordon. Pour une distance de 2 cm, la coloration est très brune dans la partie du cordon exposée à la lampe. Dans ce cas, la formation des composés volatiles issus de la réaction de Maillard, potentiellement suivie par une réaction de caramélisation des sucres dans la partie supérieure du cordon s'ajoutent à l'évaporation de l'eau. La perte de masse est donc principalement le résultat de la perte d'eau et de la dégradation d'une quantité infime de matière organique en composés volatiles.

Des premières conclusions peuvent être obtenues par ces résultats :

- La distance de la source IR au cordon permet de moduler l'intensité de séchage du cordon.
- La texture et la coloration du cordon peuvent être modifiées par les paramètres *distance de la source* et *temps* de séchage.
- Le séchage par IR du cordon n'est pas homogène. Un front de pénétration des ondes provoque une augmentation importante de la température de la surface orientée vers la source par rapport au cœur du produit.

D'après Skjöldebrand et ses coauteurs (1988), les infrarouges proches (longueur d'onde entre 0,8 à 1,25 μm) pénétreraient plus profondément dans des pâtes type pâte à pain que des infrarouges moyens. La distance de pénétration d'ondes de longueur d'onde inférieure à 1,250 μm est de 3,9 mm contre 1,9 mm pour une source lumineuse de longueur d'onde supérieure à 1,250 μm (Skjöldebrand et al., 1988). La capacité d'absorption des IR par les pâtes de farine dépend de la teneur en eau (augmentation de l'absorption avec la diminution de la teneur en eau), de l'état de l'eau (adsorption plus élevée pour la vapeur d'eau que pour de l'eau liquide) et de la longueur d'onde des IR, dont l'évolution dépend de la teneur en eau de la pâte (absorption maximale pour longueur d'onde de 1,38 μm dans une pâte à 25% d'eau et de 1,43 μm dans une pâte à 45% d'eau) (Dessev et al., 2011). Le changement de composition de la pâte conduit donc à une modification de la capacité d'absorption des ondes et de la distance de pénétration, pouvant conduire à des cinétiques de séchage relativement différentes.

Ce séchage localisé peut être recommandé lorsqu'on souhaite obtenir un aliment avec une croûte en surface et une texture molle à l'intérieur. La possibilité de modifier la distance au cordon est pertinente pour piloter le développement de la croûte. Une optimisation des paramètres puissance de la lampe, de la nature des infrarouges, de la distance, et du temps doit être réalisée pour utiliser cette technique dans le cadre du séchage post-impression.

4.2.2 Séchage par air chaud soufflé

Un séchage par air chaud soufflé localement sur le cordon est évalué pour sa compatibilité avec le séchage post-impression. Un décapeur thermique est employé pour réaliser ce séchage localisé (section III.4.1). Les paramètres testés sont: puissance de chauffe, distance de la source et temps de séchage (notés P_x , D_y et t_z avec x , y et z les valeurs expérimentales).

Un essai préliminaire est réalisé afin de comprendre la cinétique de montée en température du support en fonction de la puissance de chauffe et de la distance de la source de chaleur. La Figure 57 présente le temps de stabilisation des températures de l'air (T_{air}) et du support céramique noir ($T_{support}$) pour différents barèmes de chauffe. La puissance varie de 2 (valeur la plus faible) à 4 (valeur la plus élevée), la distance du décapeur au support prend les valeurs de 2 et 3 cm. Le temps est arrêté lorsque les températures de l'air et du support sont stables. Un essai complémentaire est réalisé en changeant le matériau du support (une plaque PTFE, représentée par un astérisque dans la Figure 57).

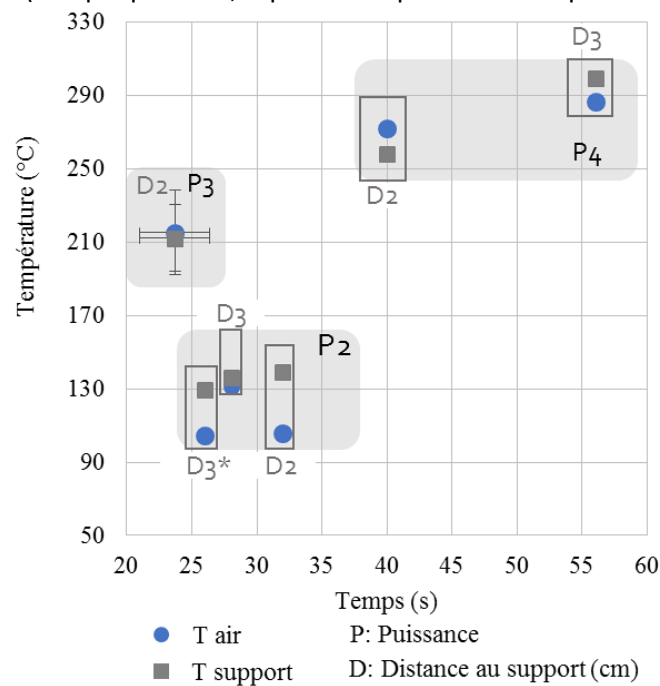


Figure 57 : Temps de stabilisation des températures de l'air (T_{air}) et du support ($T_{support}$) pour différents barèmes de chauffe distance (D) : puissance (P). L'essai D3* correspond à une distance de 3 cm au support en PTFE. Seul l'essai P3, D3 a été répété (8 essais). Les écart-types des autres essais indiquent la variation de la température autour de la valeur moyenne.

La température du support est généralement supérieure à la température de l'air en sortie de décapeur, excepté un essai pour lequel T_{air} est supérieur à $T_{support}$ (P4, D2). Une petite modification du positionnement du thermocouple pourrait expliquer cette différence. Pour 8 mesures effectuées pour le barème (P3, D2), les écart-types de températures sont larges et indiquent que la mise en place expérimentale est sensible à des défauts de positionnement des thermocouples dans la zone chauffe. L'écart-type de température est plus faible pour les mesures réalisées sur le support que celui obtenu pour la mesure de T_{air} . Le temps de stabilisation de la température est inférieur à 35 s pour les essais réalisés avec une puissance de 3 ou inférieure à 3. Bien que les températures dépassent rapidement les 200°C, le temps de stabilisation est plus long pour la puissance de 4. Les niveaux de températures mesurées sont regroupés selon la puissance utilisée. Il semble que les températures T_{air} et $T_{support}$ soient peu dépendantes de la distance de la source de chauffe pour une même puissance. Pour la puissance la plus faible (2), ni la distance, ni le choix du support ne sont des facteurs déterminants sur la

température. L'effet de la distance est potentiellement plus important sur T_{air} et T_{support} pour une puissance de 4. En considérant que l'effet de la distance sur T_{air} et T_{support} est faible, la température dans l'environnement immédiat du cordon (moyenne de T_{air} et T_{support}) est de $128 (\pm 15) ^\circ\text{C}$, $214 (\pm 20) ^\circ\text{C}$, $279 (\pm 18) ^\circ\text{C}$, respectivement pour une puissance de 2,3 et 4.

Par cette technique de séchage, les températures de l'environnement (T_{air} et T_{support}) sont de l'ordre de celles mesurées lors de la stabilisation des températures sous la lampe IR et le temps de stabilisation des températures est largement réduit. D'après ces résultats préliminaires, il semblerait que la distance ne soit pas un paramètre d'intérêt pour le réglage de la température de l'environnement dans lequel le cordon est déposé.

Des cordons de pâtes à 65% (p/p) d'eau, transformés par le procédé thermomécanique ont été séchés sous le décapeur. Les barèmes de séchage sont (P2,D2,t1), (P2,D3,t1), (P3,D2,t1) et (P4,D2,t1) avec P la puissance, D la distance du décapeur au support exprimée en cm et t le temps exprimé en minute. Après stabilisation des températures T_{support} et T_{air} , un cordon de pâte de 3,7 mm de diamètre est extrudé à l'aide d'une seringue sous le décapeur dans la zone de chauffe. La température maximale à cœur du cordon (T_{Max}) et la perte de masse sont présentées en fonction de différents barèmes de séchage dans la Figure 58.

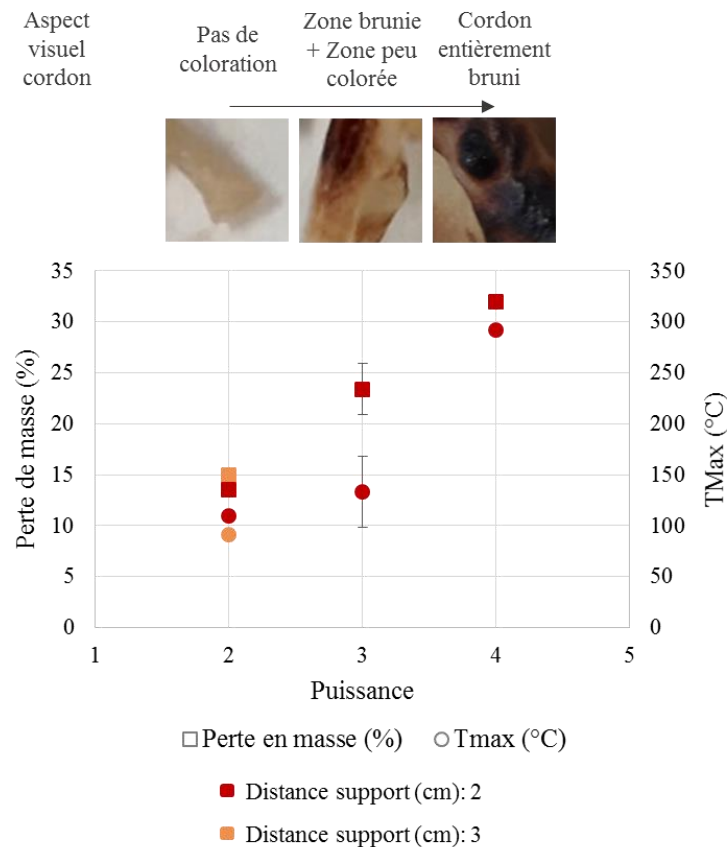


Figure 58 : Perte de masse (%) et température maximale mesurée dans le cordon (T_{Max} , ($^\circ\text{C}$)) pour différents barèmes de séchage distance : puissance et un temps de traitement de 60s (± 10 s). Seul les barèmes distance 3 : puissance 3 ont été répétés (6 répétitions).

La puissance de la source de chauffe apparaît comme un paramètre influençant majoritairement la perte de masse et T_{Max} . La perte de masse et T_{Max} augmentent lorsque la puissance augmente. Pour une distance au support de 2 cm, la perte de masse varie de 15% à 31% en augmentant la puissance de 2 à 4. La valeur de T_{Max} est autour de $130 ^\circ\text{C}$ et varie peu lorsque la puissance est augmentée de 2 à

3. La puissance 4 conduit à une augmentation de la température à 290°C, soit la température de l'air mesurée pour ce barème. Cette augmentation drastique de la température pourrait être le fait du positionnement du thermocouple dans le cordon, poussé vers la surface du cordon par l'expansion de bulles dans le cordon ou mesurant la température dans la bulle d'air. À même puissance, l'effet de la distance sur la perte de masse et T_{Max} est moins évident. La T_{Max} est augmentée de 91 à 110 °C en rapprochant la source d'air de 3 cm à 2 cm.

Pour des températures dans le cordon inférieures à 130°C ($\pm 35^\circ\text{C}$) obtenues pour un séchage avec les puissances 2 et 3, le cordon n'est pas entièrement bruni en 1 min d'exposition. Un cordon partiellement bruni est obtenu par le barème (P3, D2, t1). La perte de masse associée est de 23,4%. Pour la puissance de 4, la T_{Max} atteint 290°C et le cordon est entièrement bruni après 1 min de traitement. Cet aspect « brûlé » est jugé indésirable.

La température atteinte à cœur par le séchage par air chaud est nettement supérieure à celle mesurée dans le cordon séché par rayonnement infrarouge. De plus, ce séchage localisé conduit à la formation rapide de bulles d'air déformant le cordon en différents endroits. Lors du séchage par IR, la déformation était globalement moins importante et plus uniforme.

Afin d'aller plus loin dans la compréhension du procédé de séchage par air chaud localisé sur le séchage des cordons de pâte, un plan d'expérience pour surface de réponse est construit. L'objectif de ce plan d'expériences était d'observer l'évolution de la perte de masse et de la température du cordon (T_{Max}) lors de la variation des facteurs *puissance* : *distance* : *temps*. Le support choisi pour la réalisation des essais était le support céramique pour sa facilité d'utilisation (mouvement du dispositif de chauffe sur le support facilité et refroidissement plus rapide que le support PTFE). Des essais préliminaires de répétabilité des mesures (minimum de 4 répétitions par condition) pour différents temps de traitement et distance au support sont présentés dans le Tableau 16. Le barème de séchage (P3, D1, t2,5) était plus intense que le barème (P3, D2, t1) du fait de l'augmentation du temps de séjour et un effet potentiel de la diminution de la distance entre la source de chauffe et le cordon. En augmentant l'intensité du séchage, la variabilité de la T_{Max} augmente. Le positionnement du thermocouple dans une bulle d'air ou dans la pâte entre les bulles peut être à l'origine de cette variation. Sur le barème (P3, D1, t2,5), la température du support mesurée est répétable. Les pertes de masse mesurées pour les deux barèmes sont considérées répétables et constituent un indicateur d'intérêt pour faire un lien entre barème de séchage et aspect du cordon séché. Dans les cas où le brunissement est faible, la perte de masse permet d'estimer la perte en eau pendant le séchage. Le positionnement manuel du thermocouple sous le décapeur et la position du thermocouple dans la pâte sont facteurs de variabilité.

Tableau 16 : Répétabilité des mesures de températures de l'environnement du cordon, des températures à cœur et de la perte en masse (%). Les écarts-types sont indiqués entre parenthèse. n.m : non mesuré.

| | T_{Air} (°C) | $T_{Support}$ (°C) | T_{Max} (°C) | Perte de masse (%) |
|------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| P3,D2,t1 | 219 (16) | n.m | 120 (19) | 24 (2) |
| P3,D1,t2,5 | 216 (17) | 246 (4) | 124 (18) | 50 (6) |

4.2.3 Détermination du barème de temps/température/distance optimum pour le séchage d'un cordon de pâte par la méthode des plans d'expériences pour surface de réponse.

La méthodologie des plans d'expérience pour surface de réponse est détaillée dans la section III.4.3. Les 16 essais indiqués par le plan optimal présenté dans le Tableau 13 ont été réalisés. La perte de

masse (%), la température moyenne du support et la température maximale à cœur ont été mesurées pour les 16 essais du plan. Le

Tableau 17 présente les coefficients de la régression des modèles postulés, ordonnés selon la valeur de Logworth et la performance des modèles obtenus.

Tableau 17: Coefficients de régression et ANOVA des modèles de surface de réponses. T_{Max} et $T_{Support}$ sont respectivement la température maximale mesurée à cœur et la température moyenne du support

| ANOVA | Perte de masse (%) | T Max (°C) | T Support (°C) | Sélection des effets |
|------------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|
| Test F | F= 58,98 p>F<0,0001 | F= 10,08 p>F 0,001 | F= 406,28 p>F<0,0001 | |
| Test défaut d'ajustement du modèle | F= 2,62 p>F 0,446 | F= 10,29 p>F 0,2368 | F= 82,84 p>F 0,085 | |
| R ² | 0,98 | 0,87 | 0,99 | |
| Termes | Coefficients | | | LogWorth |
| Constante | 17,97*** | 95,15*** | 140,07*** | |
| Puissance | 15,01*** | 40,79*** | 85,15*** | 11,53 |
| Temps | 7,94*** | 13,30 | 2,48 | 4,65 |
| Puissance × Temps | 7,11*** | 6,53 | 0,66 | 3,91 |
| Puissance × Distance | -3,55* | -11,60 | -0,71 | 1,96 |
| Puissance × Puissance | 4,82* | -10,04 | 6,73* | 1,81 |
| Distance | 1,04 | -12,13 | -2,17 | 1,14 |
| Distance × Temps | Sorti du modèle | | | |
| Temps × Temps | Sorti du modèle | | | |
| Distance × Distance | Sorti du modèle | | | |

*p < 0,05; ** p < 0,01; *** p < 0,001. LogWorth = -log₁₀(p-value)

La puissance a un effet significatif sur toutes les réponses mesurées (LogWorth= 11,53). C'est le facteur dont dépend le plus fortement toutes les réponses. Le temps est le second facteur dont l'effet est le plus significatif. Il affecte uniquement la perte de masse. L'effet de la distance est le moins significatif. Il affecte uniquement la perte de masse. Cette analyse nous permet de conclure que les températures T_{Max} et $T_{support}$ dépendent principalement du facteur *puissance*, tandis que la perte de masse dépend des 3 facteurs étudiés.

Les modèles sont analysés par le test d'égalité des variances permettant de comparer la variance de l'erreur d'ajustement du modèle par rapport à la variance de l'erreur expérimentale, avec l'hypothèse H1 selon laquelle la variance de l'erreur ajustement est supérieure à la variance de l'erreur des répétitions. Les probabilités obtenues pour chaque réponse sont supérieures à 0,05. La probabilité d'obtenir l'hypothèse H0 est forte pour les réponses perte de masse et T_{Max} , ce qui indique que l'erreur d'ajustement est donc inférieure à l'erreur expérimentale. Le rapport F pour la réponse $T_{Support}$ était relativement élevé et la probabilité d'avoir $F > 0,05$ est plus faible. La variance d'erreur d'ajustement est donc plus élevée pour la prédiction de cette température. Une hypothèse serait que la $T_{Support}$ étant très majoritairement dépendante de la puissance, la modélisation de son évolution par les 3 facteurs (puissance, distance, temps) conduirait à l'augmentation de l'erreur d'ajustement du modèle. D'autre part, la performance du modèle de prédiction de T_{Max} serait compromise par la présence conséquente d'effets non significatifs augmentant la valeur du coefficient de détermination R^2 et la probabilité du test F de l'analyse de la variance, égale à 0,01. Les performances de prédiction des modèles pour la perte de masse et la température du support sont au contraire caractérisées par des probabilités F

inférieures à 0,01% et un R^2 supérieur à 0,99. Les modèles postulés sont donc relativement robustes dans le domaine étudié pour la prédiction de la perte de masse, de la $T_{Support}$ et de la T_{Max} .

L'évolution des réponses en fonctions des facteurs est représentée par des surfaces de réponses (Figure 59, Figure 60 et Figure 61).

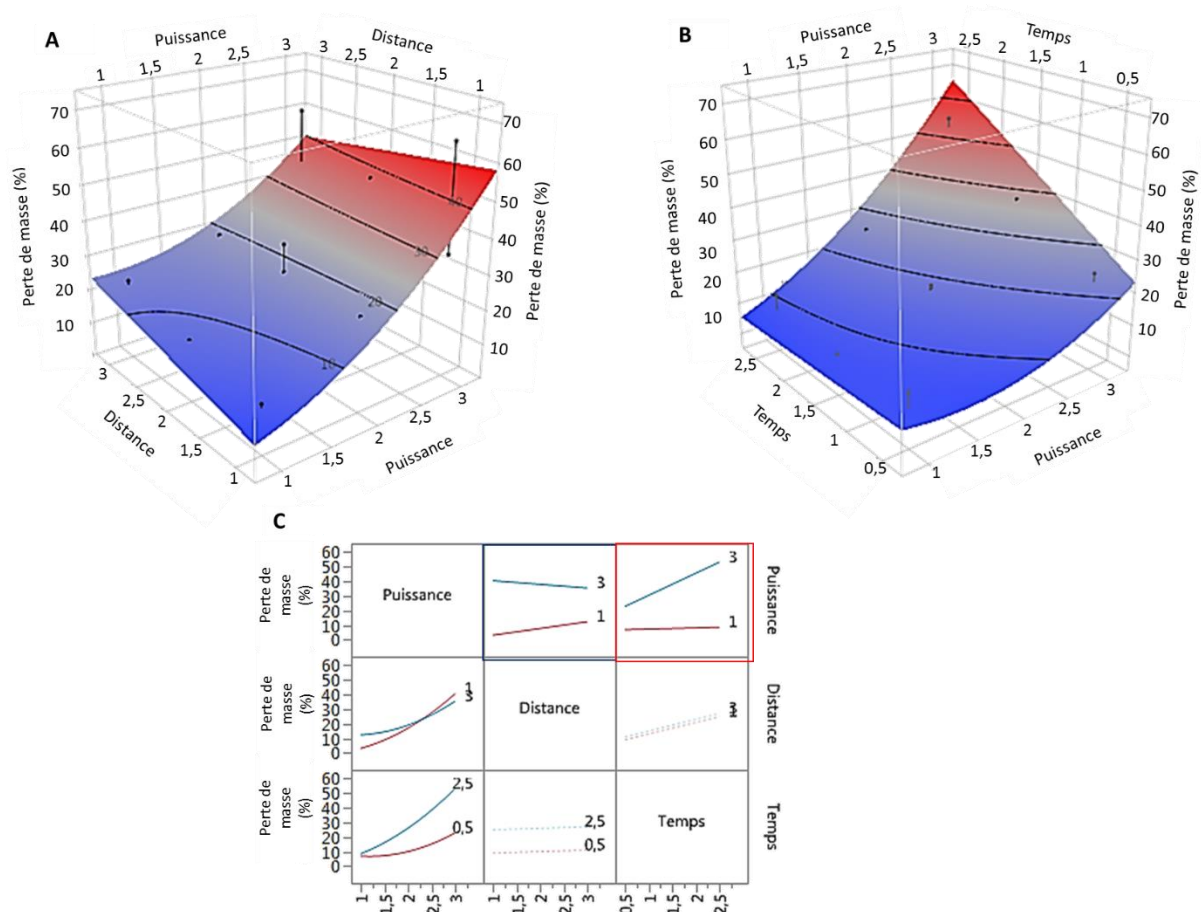


Figure 59 : Évolution de la perte de masse en fonction de la puissance et de la distance (A), en fonction de la puissance et du temps (B) et profils d'interactions des facteurs (C).

D'après la Figure 59A, l'effet de la distance sur la perte de masse dépend de la puissance appliquée. La variation de la perte de masse selon la distance et la puissance appliquée est mise en évidence par les profils d'interaction des facteurs (Figure 59C). Le graphique d'interaction puissance \times distance (encadré en bleu foncé) montre que l'évolution de la perte de masse est opposée selon la puissance choisie. Pour une puissance de 1, la perte de masse augmente légèrement avec la distance au support. À puissance 3, la perte de masse augmente légèrement lorsque la distance diminue. En faisant le lien avec l'expérience menée, à faible puissance (1) et pour la distance maximale (3 cm), la zone chauffée par le décapeur permet un traitement global du cordon déposé. Le séchage est plus homogène ce qui impacterait la perte de masse du cordon.

L'effet du temps de traitement sur la perte de masse du cordon est également dépendant de la puissance employée (Figure 59B). Pour une puissance de 1, la perte de masse n'est pas drastiquement augmentée avec le temps de traitement, en accord avec le profil d'interaction encadré en rouge (Figure 59C). Pour une puissance de 3, la perte de masse augmente rapidement avec l'augmentation du temps

de traitement. Pour un temps d'exposition court (30 s), l'augmentation de la perte en masse débute lorsque la puissance est augmentée à 2. Pour un temps de chauffe long (2 min 30 s), l'augmentation de perte en masse est visible dès que la puissance augmente au-dessus de 1.

L'équation de la perte en masse proposée par le logiciel en fonction de la puissance (P), de la distance (D) et du temps (t) est la suivante :

$$\begin{aligned}
 \text{Perte de masse} = & 17,97 + 15,01 * (P - 2) + 1,04 * (D - 2) + 7,97 * (t - 1,5) - 3,55 * (P - 2) * (D - 2) + 7,12 * \\
 & (P - 2) * (t - 1,5) + 4,82 * (P - 2) * (P - 2)
 \end{aligned} \quad (21)$$

Pour les modèles proposés, la valeur des facteurs est centrée par leur moyenne dans tous les termes du modèle (Pinheiro et al., 2018). D'après l'équation de la surface de réponse, la perte de masse est de 11% pour le séchage le moins intense (P1, D3, t0,5), de 19% pour le barème central du domaine (P2, D2, t1,5) et de 55% pour le séchage le plus intense (P3, D1, t2,5). Cette dernière estimation est relativement proche des données expérimentales préliminaires présentées dans le Tableau 16, pour lesquelles la moyenne de la perte de masse était calculée à 50 (±6) %. Le réglage de la puissance est un facteur clé pour le séchage du cordon. À faible puissance, le temps de traitement n'a pas d'effet sur la perte de masse et une distance de la source plus élevée permet de sécher plus efficacement le cordon. Au contraire, en employant la puissance la plus élevée, la perte en eau sera maximale pour une distance faible et un temps de traitement long.

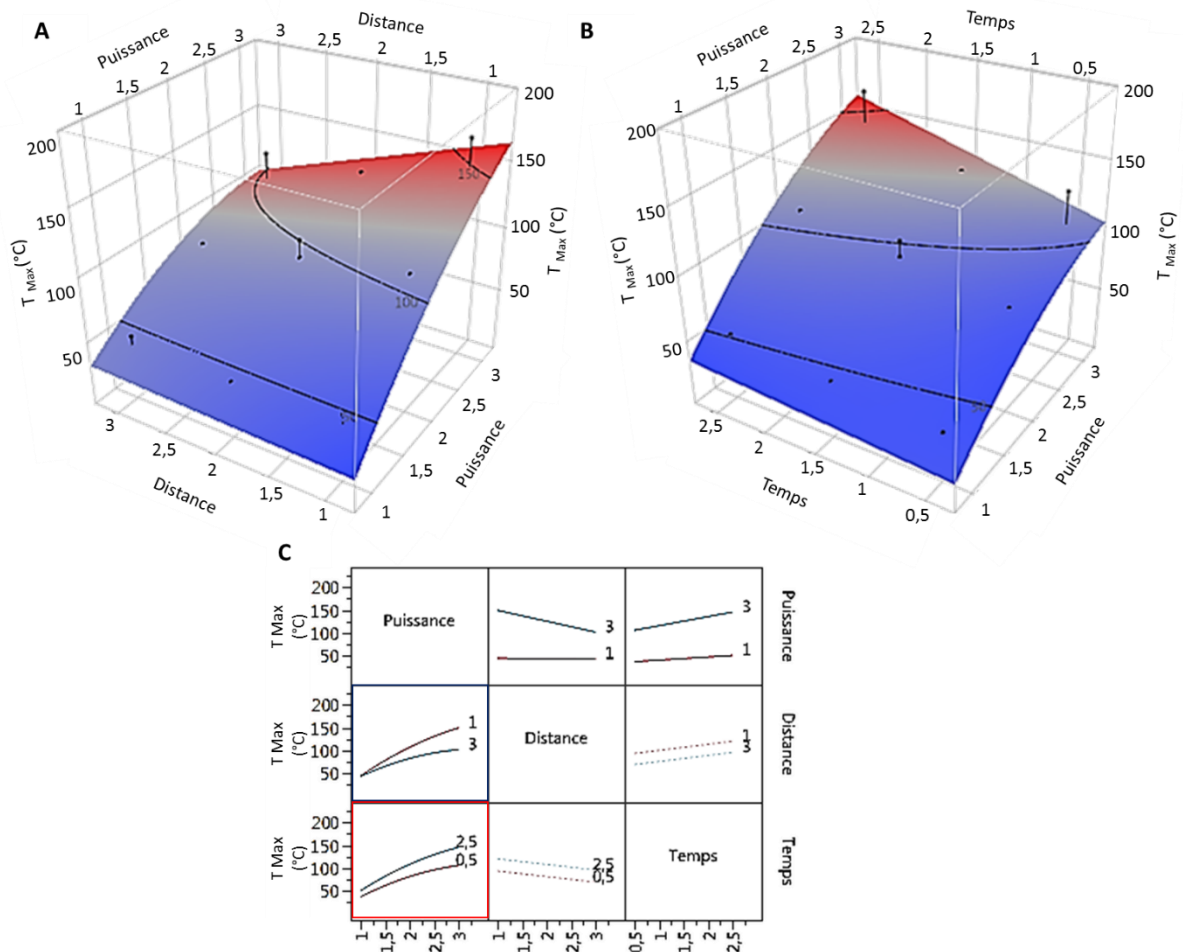


Figure 60 : Évolution de la T_{Max} (°C) en fonction de la puissance et de la distance(A), en fonction de la puissance et du temps (B), et profils d'interactions des facteurs (C).

La T_{Max} est principalement dépendante de la puissance (Figure 60A). Avec l'augmentation de la puissance, l'évolution de la température à cœur du cordon conduit à de plus hautes températures si la source est positionnée à 1 cm du support. La montée en température en fonction de la puissance (encadré rouge Figure 60C) suit la même cinétique pour un temps de 30s ou de 2 min 30s avec des températures mesurées supérieures pour un temps de séchage de 2 min 30s. Pour une même puissance de chauffe, la diminution de la distance et l'allongement du temps de séchage conduisent à l'augmentation de la T_{Max} . L'équation de T_{Max} (°C) en fonction des 3 facteurs est donnée ci-contre :

$$T_{Max} = 95,15 + 40,79 * (P - 2) - 12,15 * (D - 2) + 13,30 * (t - 1,5) - 11,60 * (P - 2) * (D - 2) + 6,53 * (P - 2) * (t - 1,5) - 10,04 * (P - 2) * (P - 2) \quad (22)$$

Sur le domaine d'étude, la variation de T_{Max} en fonction de la distance et du temps d'exposition est visible principalement pour une puissance réglée à 3. Les effets de la distance et du temps sur T_{Max} pourraient être exacerbés pour une puissance supérieure à 3.

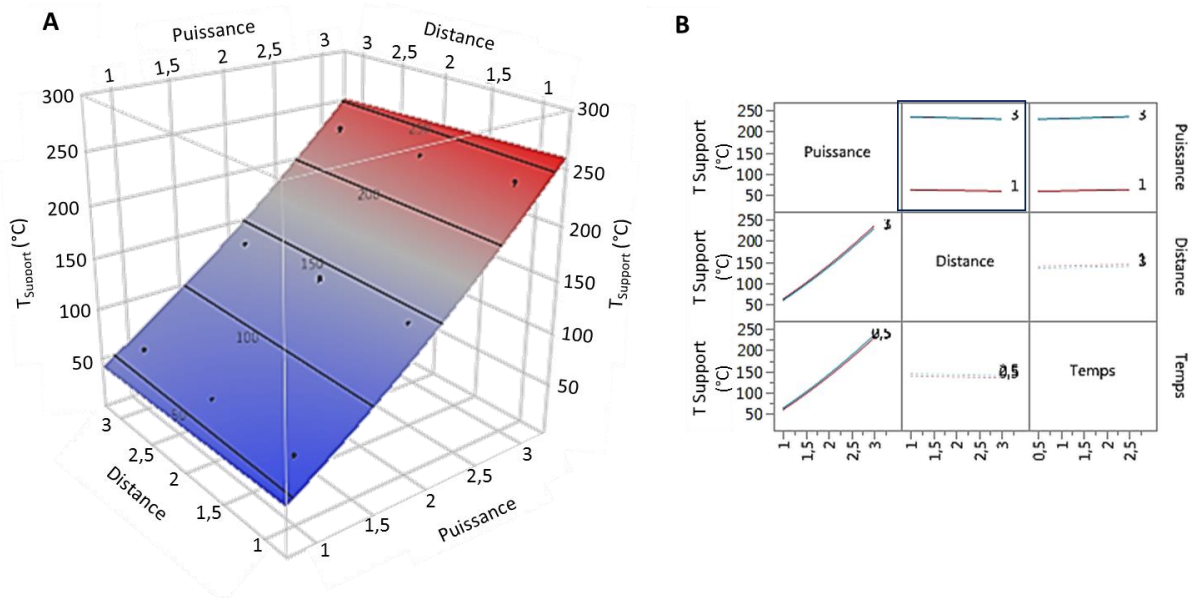


Figure 61 : Évolution de de la température de la céramique ($T_{support}$) en fonction de la distance et de la puissance (a) et profil d'interactions (b) pour tous les facteurs.

D'après la surface de réponse de $T_{support}$ en fonction de la distance et de la puissance, la température augmente presque linéairement avec l'augmentation de la puissance (Figure 61). L'équation de la $T_{support}$ en fonction des 3 facteurs est donnée ci-contre :


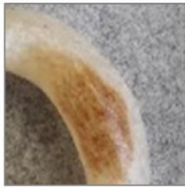


$$T_{support} = 140,07 + 85,16 * (P - 2) - 2,17 * (D - 2) + 2,48 * (t - 1,5) - 0,71 * (P - 2) * (D - 2) + 0,66 * (P - 2) * (t - 1,5) + 6,73 * (P - 2) * (P - 2) \quad (23)$$

La formule de prédiction du modèle proposé par le logiciel indique des températures de céramique de 61,6°C ; 140,1°C et 232,0°C pour une puissance de 1, 2 et 3 pour une distance de 2 cm. La température du support est indépendante du temps d'exposition et de la distance de la source. Ce résultat vient supporter les premières expériences de stabilisation de la température de l'environnement avant le dépôt du cordon (Figure 58). La puissance est donc représentée par la température du support, à tous

temps et distances du domaine d'étude. On peut alors remplacer le barème (P, D, t) par le barème (Température du support, D, t).

L'aspect de couches de pâte séchées, la perte de masse, et les températures T_{Support} et T_{Max} associées selon quelques barèmes de séchage du plan expérimental sont présentées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Températures et perte de masse mesurées pour quelques expériences du plan et photographie des couches de matériau après séchage. Les températures et perte de masse prédites par le modèle complètent le tableau. Exp : mesures expérimentales ; Modèle : données prédites.

| Barème de séchage (P:D:t) | P2:D2:t1,5 | | P3:D3:t0,5 | | P3:D3:t2,5 | | P3:D1:t2,5 | |
|---------------------------|---|--------|---|--------|--|--------|---|--------|
| | Exp | Modèle | Exp | Modèle | Exp | Modèle | Exp | Modèle |
| T_{Support} (°C) | 134,8 | 140,1 | 226,5 | 226,0 | 233,2 | 232,2 | 238,9 | 238,0 |
| T_{Max} (°C) | 102,1 | 95,2 | 104,3 | 82,3 | 107,2 | 122,0 | 201,8 | 169,5 |
| Perte en masse | 19,5% | 18,0% | 21,6% | 20,2% | 49,2% | 50,3% | 58,3% | 52,9% |
| Aspect du cordon |  | |  | |  | |  | |

L'évaporation de l'eau contenue à la surface de la couche et à une température avoisinant 110°C forme des conditions favorables pour le développement de la coloration de la pâte par la réaction de Maillard (Wählby and Skjöldebrand, 2002) et par caramélisation des sucres, lorsque la température atteint 160°C (Capuano et al., 2008). La coloration de la couche de pâte n'est pas excessive pour une température T_{Max} , mesurée à cœur, proche de 100°C (barème P2, D2, t1,5) et (P3, D3, t0,5). Pour une puissance de chauffe élevée, l'augmentation du temps d'exposition conduit à l'augmentation du brunissement et du gonflement du cordon. Lorsqu'une croûte s'est formée, les bulles d'air grossissant du fait de la dilatation des gaz (vapeur d'eau, air inclus) par élévation de la température déforment le cordon (barèmes P3, D3, t2,5 et P3, D1, t2,5) (Mills et al., 2003). Il est donc important de contrôler le barème de séchage afin de diminuer efficacement la teneur en eau, en évitant la déformation du cordon et son brunissement excessif.

Nous souhaitons comparer l'efficacité du séchage par air chaud soufflé localisé par rapport à un séchage conventionnel dans un four. Après examen de la littérature, nous sélectionnons les données des travaux de Sakin et coauteurs (2007) et Baik et Marcotte (2002) qui ont étudié le séchage de pâte de blé étalée sur 1 ou 3 mm d'épaisseur. Les teneurs en eau initiales des pâtes étaient de 0,53 g d'eau/g matière sèche et de 0,70 g d'eau/g de matière sèche respectivement. La température de l'air dans le four variait de 100 à 200 °C.

Le profileur de prévision du logiciel JMP conçu à partir des modèles de régression obtenus pour chaque réponse et la fonction de désirabilité sont utilisés pour prédire les valeurs de perte de masse (%) dans différentes simulations pour lesquelles les temps d'exposition sont fixés à 1, 1,5, 2,3 ou 2,5 min, les T_{Support} sont fixées à 100, 140, 160 et 120 °C et les T_{Max} proches de 100°C pour toutes les simulations. Un exemple de simulation avec le profileur de réponse et la fonction de désirabilité est donné dans la Figure 62. Cette figure montre que, pour un temps fixé à 1,5 min, les réglages de la puissance et de la distance à la source de chauffe qui permettent d'attendre une valeur de la fonction de désirabilité globale proche de 1, sont : puissance à 2 et la distance à la source de 1,78 cm du support. Ces

paramètres correspondent à un barème de séchage permettant d'atteindre $T_{Support}$ égal à 140°C , T_{Max} à 98°C et une perte de masse d'environ 18%.

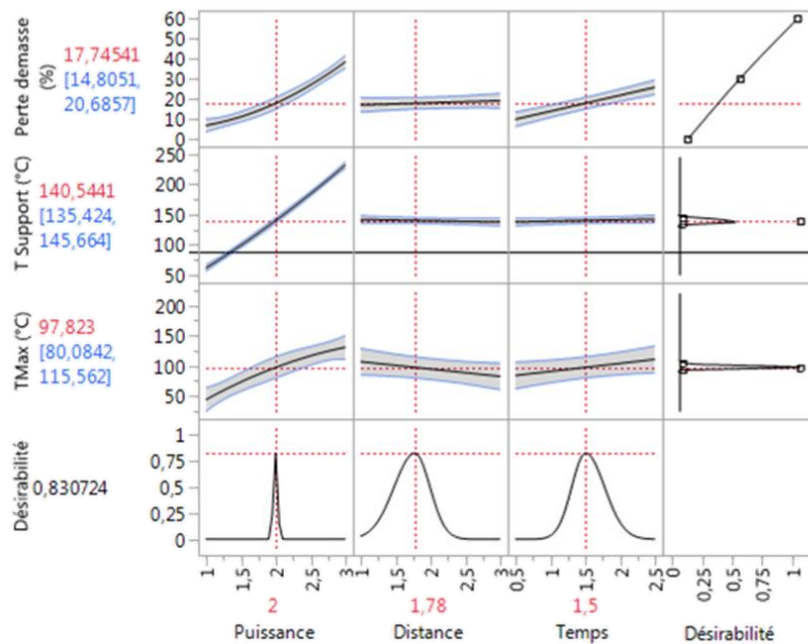


Figure 62 : Profils de la perte de masse (%), $T_{support}$ ($^{\circ}\text{C}$) et T_{Max} ($^{\circ}\text{C}$) en fonction de la puissance, de la distance et du temps et fonction de désirabilité pour une maximisation de la perte de masse, $T_{support}$ égale à 140°C , et T_{Max} égale à 98°C . Les lignes noires correspondent aux modèles et la zone grise correspond à l'intervalle de confiance. Le temps est maintenu à 1,5 min et les facteurs puissance et distance sont variés pour atteindre une valeur de la fonction de désirabilité globale proche de 1

Afin d'aller plus loin dans l'utilisation des modèles obtenus par la méthode de surface de réponse, la Figure 63A présente les valeurs de teneurs en eau des pâtes avant et après séchage obtenues par la modélisation et par les auteurs cités plus haut. La Figure 63B rend compte de la perte en eau des pâtes selon les différents barèmes.

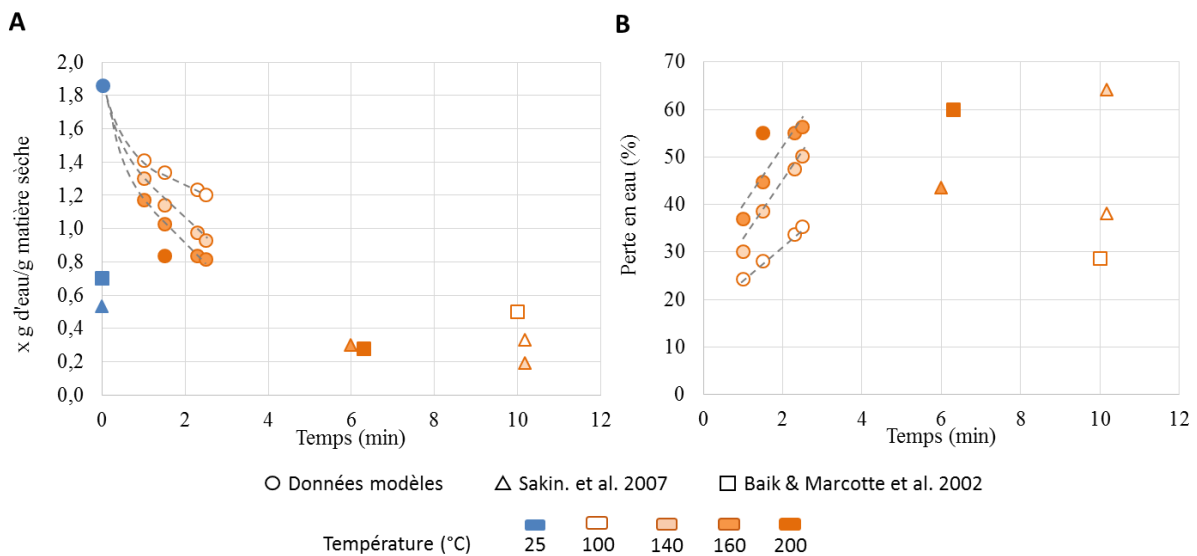


Figure 63 : Teneur en eau (en g d'eau/g de matière sèche) d'échantillons de pâte de 1 et 3 mm d'épaisseur avant et après séchage convectif dans un four (carrés et triangles, données empruntées à Baik et Marcotte, 2002 et

Sakin et al., 2007, respectivement) ou par air chaud soufflé localement sur l'échantillon de 3,7 mm d'épaisseur (cercles, valeurs générées à partir des modèles), (A). Perte en eau des pâtes selon les barèmes de séchage (B).

La Figure 63 montre que des temps de cuisson au four de 6 à 10 minutes sont nécessaires pour générer une perte de masse de l'ordre de 60% dans des pâtes avec une teneur en eau faible, en comparaison au matériau céréalier étudié ici. Par exemple, une perte d'eau de 64% est mesurée pour une pâte à 0,5 g d'eau/g ms soumise à une cuisson au four (140°C, 10 min). Dans la pâte à 0,7 g d'eau/g ms, la perte en eau maximale est de 60% pour une température de 200°C et un temps d'environ 6 min. L'application de l'air chaud soufflé permet la diminution rapide de la teneur en eau dans la pâte transformée : en 1 min, la perte en eau varie de 24% pour une T_{Support} égale à 100°C à 37% pour une T_{Support} égal à 160°C. La perte de masse peut être augmentée à 56% en allongeant le temps d'exposition à 2,5 min. D'après des essais préliminaires de séchage convectif dans un four à 65°C (non présentés ici), la teneur en eau à partir de laquelle la pâte transformée à 65% d'eau (p/p) peut présenter une texture rigide cassante (déterminée par un test de flexion 3 points) est inférieure à 0,3 g d'eau/g de ms. D'après Cuq et ses coauteurs (2003), la température de transition de l'état vitreux à l'état caoutchoutique de l'amidon et du gluten est de 25°C pour des pâtes de teneur en eau entre 0,2 et 0,3g d'eau/ g ms. Ces résultats permettent d'illustrer que la rigidification de la pâte transformée dépend de la transition des polymères de l'état mou caoutchoutique à l'état solide vitreux lors du refroidissement de la pâte. Une teneur en eau de 0,3g d'eau/g ms dans la pâte suppose d'appliquer un barème de séchage permettant la diminution de 84% de la teneur en eau initiale. La valeur maximale de perte de masse obtenue d'après les profils de prévision est de 60%. Le temps d'exposition nécessaire pour obtenir une couche de matériau rigide est supérieur à 2,5 min en utilisant l'air chaud localisé.

Le séchage par air chaud localisé permet donc une diminution rapide de la teneur en eau de la pâte transformée à 65% (p/p) d'eau. Il serait également plus efficace que le séchage global de la couche de matériau four. Le dispositif étudié ici apporte une flexibilité sur les paramètres de séchage permettant un meilleur contrôle du développement de la coloration de l'aliment et de la formation d'une croûte, selon la température dans l'environnement du cordon, la distance de la source d'air et le temps d'exposition. Cependant, en utilisant cette technique de séchage, la pâte transformée devrait être séchée pendant plus de temps que le temps couvert par le plan d'expérience pour obtenir une texture cassante. Une proposition serait d'allonger le temps d'exposition en réalisant plusieurs allers-retours sur la couche déposée par exemple avec un dispositif de séchage par air pulsé, capable de suivre les mouvements de la buse d'impression, ce qui permettrait la perte d'eau pendant et entre les pulsations d'air chaud. La diffusion de l'eau du centre de la couche vers la surface entre deux pulsations d'air pourrait permettre de limiter la formation rapide d'une croûte en surface de la couche.

Nous comparons l'efficacité de séchage de l'air chaud et de la lampe IR pour le séchage de la pâte transformée par rapport aux données de la littérature. Les données expérimentales correspondent aux pertes de masse présentées dans la section I.1.4 et celles obtenues par la réalisation du plan d'expérience et d'expériences préliminaires. La Figure 64 correspond à la Figure 7 présentée dans l'état de l'art à laquelle sont ajoutées les valeurs de perte de masse (%). Pour rappel, les techniques de chauffe sollicitées dans la construction de ce graphique sont le séchage par rayonnement infrarouge, (d'après Ozge-Keskin et al., 2004), le séchage par micro-ondes (Ozge-Keskin et al., 2004; Sumnu et al., 1999), une combinaison entre IR et micro-ondes (Ozge-Keskin et al., 2004; Sumnu et al., 1999) , un séchage localisé par un laser (Blutinger et al., 2019) et une cuisson en four (Baik and Marcotte, 2002; Sakin et al., 2007).

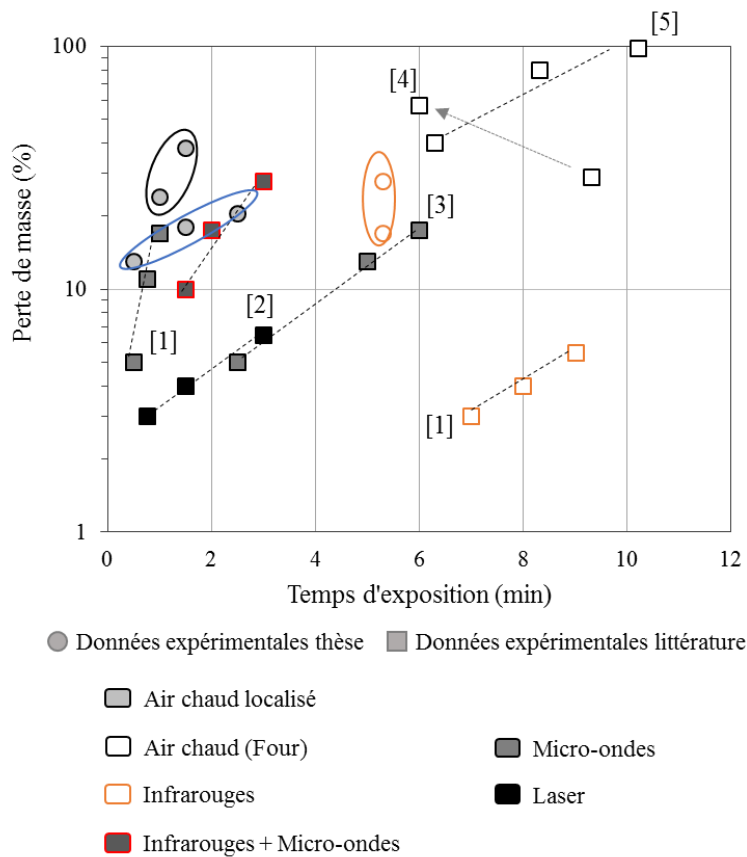


Figure 64 : Perte de masse (%) de pâtes céréalières en fonction du temps d'exposition pour différentes techniques de chauffe. Les données expérimentales de la thèse sont obtenues sur la pâte transformée, contenant 1,86g d'eau/g matière sèche. L'ellipse bleue regroupe les données obtenues pour une température de support de 140°C, l'ellipse noire les données obtenues pour une température de support de 232°C, et l'ellipse orange, les données obtenues sous le séchage par IR d'après les modèles obtenus. D'après les données de [1] : Ozge-Keskin et al., 2004; [2] : Blutinger et al., 2019 ; et [3] : Sumnu et al., 1999, [4] : Baik et Marcotte 2002 et [5] : Sakin et al., 2007

Notre dispositif de séchage par IR permettant de moduler la distance à la source conduit à une perte en masse plus importante en moins de temps d'exposition de la pâte en comparaison aux résultats de Ozge-Keskin et ses coauteurs (2004). L'utilisation d'un séchage par IR est donc plus intéressante pour le séchage de couches de pâtes de quelques millimètres d'épaisseur que pour un produit de plus grande dimension. Nos essais étant réalisés pour un temps donné, il serait intéressant de varier la distance de la lampe, sa puissance afin de réduire encore le temps du traitement et se rapprocher des temps d'exposition du laser ou des micro-ondes (données de Ozge-Keskin et al., 2004).

Le séchage par air chaud permet la diminution de la masse initiale de 14 à 40%, selon la température du support et selon le temps d'exposition qui varie entre 0,5 et 2,5 min. Ce traitement se positionne parmi les techniques de séchage provoquant la diminution rapide de la masse. Le séchage par air chaud localisé réunit la rapidité de temps d'exposition des micro-ondes et la possibilité de développer une croûte fine en surface de la couche, ce qui n'est pas obtenu dans le cas du séchage par micro-ondes seul ou en combinaison avec un rayonnement IR (Chhanwal et al., 2019). Il faut souligner que, dans le cas des conditions de séchage drastique (ex : P3 ;D1 ;t2,5) nous avons observé la formation d'une couche mince (croûte) peu perméable. Parallèlement à la formation de la croûte, la température à cœur du cordon continue à augmenter, ce qui génère l'évaporation de l'eau par le passage du point d'ébullition. La combinaison de ces deux phénomènes (formation d'une couche imperméable en surface + formation des gaz) cause déformation du cordon lors du séchage. On peut aussi questionner

si la formation d'une surface plus sèche et rigide est désirable sachant que cette transformation peut s'accompagner d'une perte de collant de la surface de la couche diminuant potentiellement l'adhésion d'une couche de matériau sur l'autre.

Le taux de perte de masse est rapide pour les 2 techniques de séchage utilisées dans le cadre de cette thèse par rapport aux résultats de la littérature, mais la teneur en eau finale reste élevée après les traitements thermiques. D'une part, augmenter la vitesse d'évaporation de l'eau permet de diminuer le temps de traitement ce qui ouvre une possibilité pour la chauffe rapide d'une couche de pâte déposée en parallèle de son impression. D'autre part, la réduction du temps de traitement ne permet pas la diminution de la teneur en eau nécessaire à la rigidification de la pâte par la transition de l'amidon et du gluten de l'état caoutchoutique à l'état vitreux. Le temps de séchage doit être optimisé selon ces critères pour cibler une texture croquante d'aliment imprimé à partir de la pâte transformée.

Conclusions et messages clés du chapitre

Le procédé d'impression à chaud a permis de transformer la pâte obtenue par un traitement mécanique. Lors du passage de la pâte dans la buse chauffante, une majorité des granules d'amidon gélatinise et les protéines sont dénaturées puis agrégées. La viscosité est augmentée et la couche de pâte déposée ne déforma pas sous son poids. Utilisé en combinaison d'un autre procédé de chauffe sur le matériau sorti de la buse, le procédé d'impression à chaud permettrait de minimiser le temps de préparation de l'aliment imprimé. Les résultats de l'impression à 50°C de la pâte transformée avant mise en cartouche indiquent que l'imprimabilité de la pâte n'est pas drastiquement modifiée par l'impression à chaud. Le procédé d'impression à chaud est un procédé pertinent à implémenter dans une imprimante alimentaire « tout-en-un ».

Deux techniques de séchage localisé à combiner avec l'impression à chaud ont été étudiées.

Le séchage par infrarouge présente un intérêt pour sécher une couche de pâte de quelques millimètres d'épaisseur mais conduit aussi à la formation d'une surface plus sèche et rigide. La formation d'une fine croûte à la surface du matériau imprimé peut être recherchée pour la diversification de la texture des aliments imprimés mais peut également diminuer le collant entre les couches de matériau déposées.

Le séchage par air chaud localisé ouvre un champ des possibles pour le contrôle des propriétés mécaniques des aliments imprimés et séchés. Nous avons démontré que cette technique permettait une diminution rapide de la teneur en eau du cordon de matériau en limitant le développement d'une croûte épaisse brunie. Cependant la forte teneur en eau initiale de la pâte transformée est limitante pour l'obtention d'un cordon de matériau aux propriétés de solide cassant en 2min 30s (niveau +1 de la variable temps du plan d'expérience) de séchage. Le séchage peut être réalisé pendant l'impression en adaptant l'impression pour que plusieurs passages d'air chaud puissent être réalisés par couche imprimée.

V Discussion générale

Dans cette discussion, nous souhaitons mettre en évidence des leviers de formulation et itinéraires technologiques pertinents pour la production de matériaux à base de farine de blé, à partir de l'analyse des deux types de matériaux développés dans ce travail. L'objectif de cette synthèse est de pouvoir formuler des indications et recommandations pour la production de divers matériaux alimentaires. Dans une première partie, nous ferons un bilan des itinéraires technologiques identifiés pour produire un matériau à base de farine de blé. Puis nous nous intéresserons au rôle fondamental de l'eau dans la structure des pâtes, matériaux et aliment obtenus aux différentes étapes de l'itinéraire technologique. Les modifications de la structure par l'incorporation d'objets provenant des ingrédients employés, de différentes propriétés, seront synthétisées et leur effet sur l'imprimabilité des matériaux discuté. Enfin, en se basant sur les résultats probants d'impression du matériau composé d'un réseau particulière, nous ouvrirons cette discussion par une partie sur la compatibilité des systèmes particuliers concentrés alimentaires et non alimentaires avec l'impression par FDM, et proposerons un bilan des critères d'imprimabilité mis en évidence dans ce travail et de leur interprétation dans le cas de l'impression de matériau particulière.

Bilan des itinéraires technologiques permettant la formation de matériaux alimentaires et d'aliments imprimés

Deux matériaux ont été développés en se basant sur les propriétés texturantes de l'amidon et des protéines. Dans ce manuscrit, ils ont été étudiés séparément vis-à-vis de leur capacité à être extrudés et à former une couche de matériau ne se déformant pas sous sa masse et la masse des couches déposées. Ces capacités définissent leur imprimabilité. La production de ces matériaux comporte une étape de formation d'une pâte par un procédé mécanique, non imprimable en l'état, et une étape de transformation de la pâte par un procédé thermomécanique. Les itinéraires technologiques complets d'impression d'aliment à partir des matériaux développés correspondent aux itinéraires A et C présentés dans la Figure 65. Nous proposons également de réfléchir sur la faisabilité et l'intérêt de deux itinéraires B et D, non testés dans ce travail et potentiellement pertinents pour la production de matériaux céréaliers imprimables en 3D.

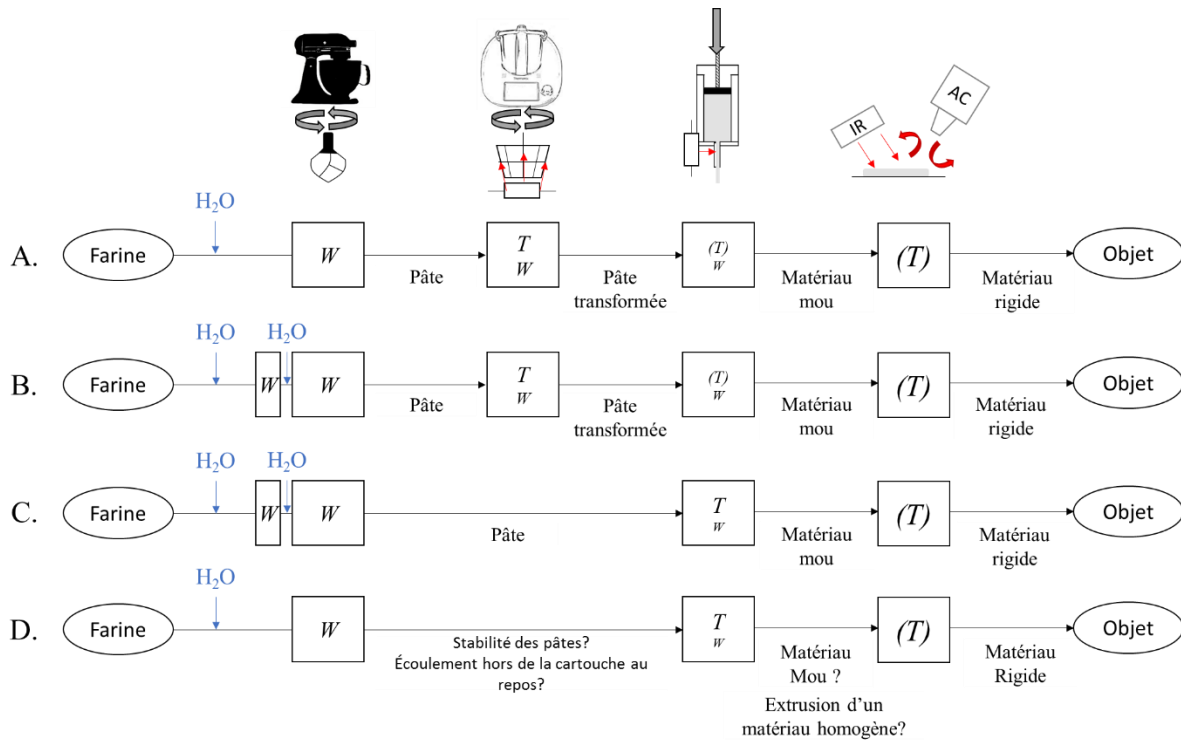


Figure 65 : Représentation schématique des itinéraires technologiques d'impression d'objet comestible à base de farine de blé identifiés dans ce travail. L'intensité de l'énergie mécanique, symbolisée par la lettre W et de l'énergie thermique, symbolisée par la lettre T sont indiqués par la taille de la police. La lettre T entre parenthèse signale que le traitement thermique est optionnel. Les flèches grises et rouges représentent respectivement l'apport d'énergie mécanique et thermique. IR : rayonnement infrarouges ; AC : Air chaud soufflé.

Le point de départ de l'itinéraire technologique de l'aliment imprimé est le mélange de la farine, des ingrédients et de l'eau sous une action mécanique intense. Dans les itinéraires A et D, l'ajout d'eau est réalisé en 1 seule fois et permet l'hydratation de la farine (répartition de l'eau entre l'amidon, les protéines et les fibres) et la mise en suspension de différents objets : les objets issus des ingrédients (microgels laitiers, cellules et amas cellulaires végétaux, caséines), les protéines de gluten gonflées et l'amidon hydraté. Dans les itinéraires B et C, l'ajout d'eau en 2 fois conduit à la mise en suspension de fragments de réseau de gluten, développé au cours de la première étape de mélange de l'eau et de la farine puis déchirés et dilués après la deuxième addition d'eau. Dans la pâte présentant la plus faible teneur en eau de la gamme testée (50% p/p), un réseau de filaments de gluten plus ou moins connectés est obtenu après le second ajout d'eau. Pour la diversification de ce matériau, il est conseillé d'ajouter les ingrédients lors du 1^{er} ajout d'eau, afin d'incorporer les objets issus des ingrédients et composés solubles dans la phase continue protéique avant sa dilution et sa rupture lors du second ajout d'eau.

Dans l'itinéraire A, la seconde étape est la transformation de la pâte par un procédé thermomécanique dans un mélangeur chauffant. Avec l'augmentation de la température, les transformations hydrothermiques de l'amidon et des protéines conduisent à la formation d'un gel, déchiré immédiatement par l'action mécanique. La pâte transformée obtenue est un système dense composé de particules déformables et collantes (selon la teneur en eau et les ingrédients incorporés) pouvant être extrudée par la buse à température ambiante ou inférieure à 50°C (température testée dans le cadre de ces travaux). L'impression à chaud constitue également un procédé thermomécanique, bien que l'intensité de l'énergie mécanique et thermique soit relativement faible dans l'itinéraire A. La matière déposée sur le plateau est considérée comme un matériau mou permettant la formation d'aliment de texture molle. Si on désire obtenir un aliment dont la texture est plus croustillante, on sèchera le matériau dans une étape où l'énergie thermique apportée est élevée. Pour cet itinéraire le

développement d'un réseau de gluten n'est pas utile à la structuration du matériau. La farine de blé peut donc être remplacée par des farines de céréales (avoine, orge, riz) ou par des farines de légumineuses, également riches en amidons et contenant 1,5 à 2 fois plus de protéines que les céréales.

L'itinéraire B est composé des mêmes étapes post-formation de la pâte que l'itinéraire A. Cet itinéraire B n'a pas été exploré dans ce travail. Il n'est réalisable que sur des pâtes de teneur en eau supérieure ou égale à 65% (p/p), en considérant la limitation de puissance mécanique du mélangeur chauffant utilisé. Pour ces teneurs en eau, les pâtes formées par 2 ajouts d'eau sont structurées par un réseau diffus de protéines dans lequel sont dispersés des granules d'amidons et des fragments du réseau de gluten formé dans la première étape d'ajout d'eau. On peut alors questionner l'impact des différentes organisations des objets protéiques (protéines gonflées par hydratation ou obtenus par la fragmentation d'un réseau de gluten) sur la structure de la pâte formée pendant l'étape thermomécanique. Si la structure post-traitement obtenue est différente de la pâte transformée A et conduit à une pâte imprimable, l'itinéraire B pourrait être une voie pertinente pour la formulation de matériau à base de farine de blé. Le chapitre IV.1 de ce manuscrit a permis de démontrer que l'ajout d'eau en 2 fois permettait de limiter la séparation de phase des pâtes de teneur en eau inférieure ou égale à 70% (p/p) et allonger ainsi le temps de stockage des cartouches de pâtes après leur production. Néanmoins, les pâtes formées ne présentent pas une bonne imprimabilité à température ambiante. Ainsi lors de l'impression, les pâtes doivent être transformées par un procédé thermomécanique opéré dans la buse. La température visée dans la buse est de l'ordre de celle appliquée dans le mélangeur chauffant de l'étape 2 de l'itinéraire A. Le système obtenu est composé de granules d'amidon gélatinisés et non gélatinisés entourés d'une matrice continue de protéines dénaturées. Pour cet itinéraire, le niveau d'organisation des protéines de gluten dans la pâte (sous forme de filaments ou d'objets gonflés) résultant de la première étape de formation de la pâte est susceptible de modifier la contribution de la matrice protéique à la viscosité et à l'élasticité du matériau. Il serait d'ailleurs intéressant d'étudier les propriétés mécaniques des objets imprimés en 3D et séchés à différents degrés et de les comparer à celles des objets obtenus par l'itinéraire technologique A afin de voir si la présence, à un moment donné de l'histoire du matériau d'un réseau de gluten permet d'agrandir la gamme de texture obtenue suite à impression des pâtes.

L'itinéraire D est inspiré de l'itinéraire C. Il est réalisable pour les pâtes formées en 1 ajout d'eau présentant une bonne stabilité vis-à-vis du déphasage pendant la conservation dans la cartouche et une viscosité suffisamment élevée pour empêcher l'écoulement de la pâte hors de la buse avant impression. La gamme de teneur en eau qu'il est possible d'envisager est plus restreinte que dans le cas d'un ajout d'eau en deux fois. Pour les pâtes formées dans les itinéraires C et D, la teneur en eau doit rester élevée pour permettre la gélatinisation de l'amidon pendant l'impression en évitant le colmatage de la pâte transformée dans la buse. Nous conseillons donc une teneur en eau minimale dans les pâtes C et D de 55% (p/p), avec plus de possibilité d'augmentation de la quantité d'eau ajoutée pour l'itinéraire C que pour le D. Des essais d'impression à chaud avec des pâtes formées en un seul ajout d'eau et des pâtes de teneur en eau supérieure à 55% (p/p) nous permettraient d'étudier l'impact de l'organisation protéique dans la pâte sur la structure du matériau obtenu après la gélatinisation et la dénaturation protéique dans la buse sans passer par un état particulier comme c'est le cas dans les itinéraires A et B.

En conclusion de cette partie, nous retiendrons que 4 itinéraires pertinents pour moduler la structure et les propriétés des matériaux ont été identifiés. Les points communs de ces itinéraires sont une étape de formation d'une pâte suivie par sa transformation au cours d'un procédé thermomécanique dont l'intensité de l'énergie thermique et mécanique est variable et une étape de séchage optionnelle

permettant le contrôle de la texture finale de l'aliment. Le procédé thermomécanique est appliqué sur les pâtes avant mise en cartouche ou pendant leur impression dans une buse chauffante. À partir de la même formulation, il est possible d'obtenir une variété de structure des matériaux selon l'itinéraire technologique suivi.

Les matériaux sont obtenus par les modifications de structure pilotées par les transformations hydrothermiques de l'amidon et des protéines. De fait, la teneur en eau disponible pour ces transformations est une variable importante pour le contrôle des propriétés des matériaux à base de farine de blé. Dans la partie suivante, nous nous intéresserons au rôle de l'eau sur la structuration des pâtes et des matériaux introduits dans la cartouche.

Rôle de l'eau sur la structuration des pâtes

Dans le chapitre IV.1, nous avons vu que l'eau avait un rôle double sur la structure des pâtes de farine de blé. Le mélange de l'eau à la farine permet la formation d'un milieu de rencontre entre les composants, pouvant alors interagir aux différentes échelles où ils se situent et structurer la pâte. Pendant le mélange, l'eau favorise la mobilité des composants, conduisant à leur réorganisation. Pendant le procédé thermomécanique, une partie de l'eau présente dans la pâte diffuse de la phase continue vers les granules dans lesquels elle pénètre tandis que le reste de l'eau est « retenue » par les autres composants de la pâte en fonction de leur capacité de rétention d'eau respective. Le gonflement des granules d'amidon et l'augmentation de la concentration en composants dans la phase continue conduisent à une augmentation de la viscosité de la pâte. La répartition de l'eau et l'affinité des ingrédients pour l'eau jouent donc un rôle important sur la structuration de la pâte et de la pâte transformée ainsi que sur leurs propriétés rhéologiques respectives.

La répartition de l'eau entre les composants dans une pâte de farine de blé et dans la pâte transformée est fonction de la proportion de chaque composant et de sa capacité d'absorption d'eau (g/g composant). La capacité d'absorption d'eau des composants de la farine est établie par les travaux de Feillet (2000). Nous déterminons le pourcentage massique de chaque composant par des analyses de la farine et en émettant des hypothèses sur les fractions non mesurées, en se basant sur les données de la littérature. Les composants sont donnés pour 100 g de farine. Le pourcentage d'amidon endommagé (A_e) dans la farine est déterminé par l'équation suivante établie par Monnet et al. (2019b):

$$A_e\% = 0,02436 \times AI\%^2 - 3,904 \times AI\% + 156,5 \quad (24)$$

avec $AI\%$, le pourcentage d'iode absorbée.

Cette équation est issue de la corrélation des résultats de quantité d'amidon endommagé obtenues par la méthode de mesure au SDmatic et de la méthode AACC 76-31. La farine utilisée dans le projet contient 11,3% de protéines (base sèche), déterminée par la méthode normée NF EN ISO 16634-2. Les quantités de fibres et d'amidons non endommagés dans les farines n'ont pas été évaluées. Plusieurs hypothèses sont posées en utilisant les données de Feillet (2000) pour la détermination du pourcentage massique des autres composants: i) la teneur en pentosanes est fixée à 1,5 % (base humide) dans toutes les farines testées sachant que la très grande majorité des essais a été réalisée avec la même farine, ii) la proportion de sucres solubles est constante à 2% (base humide) et iii) la proportion d'amidon est déduite de la somme des fractions des autres composants.

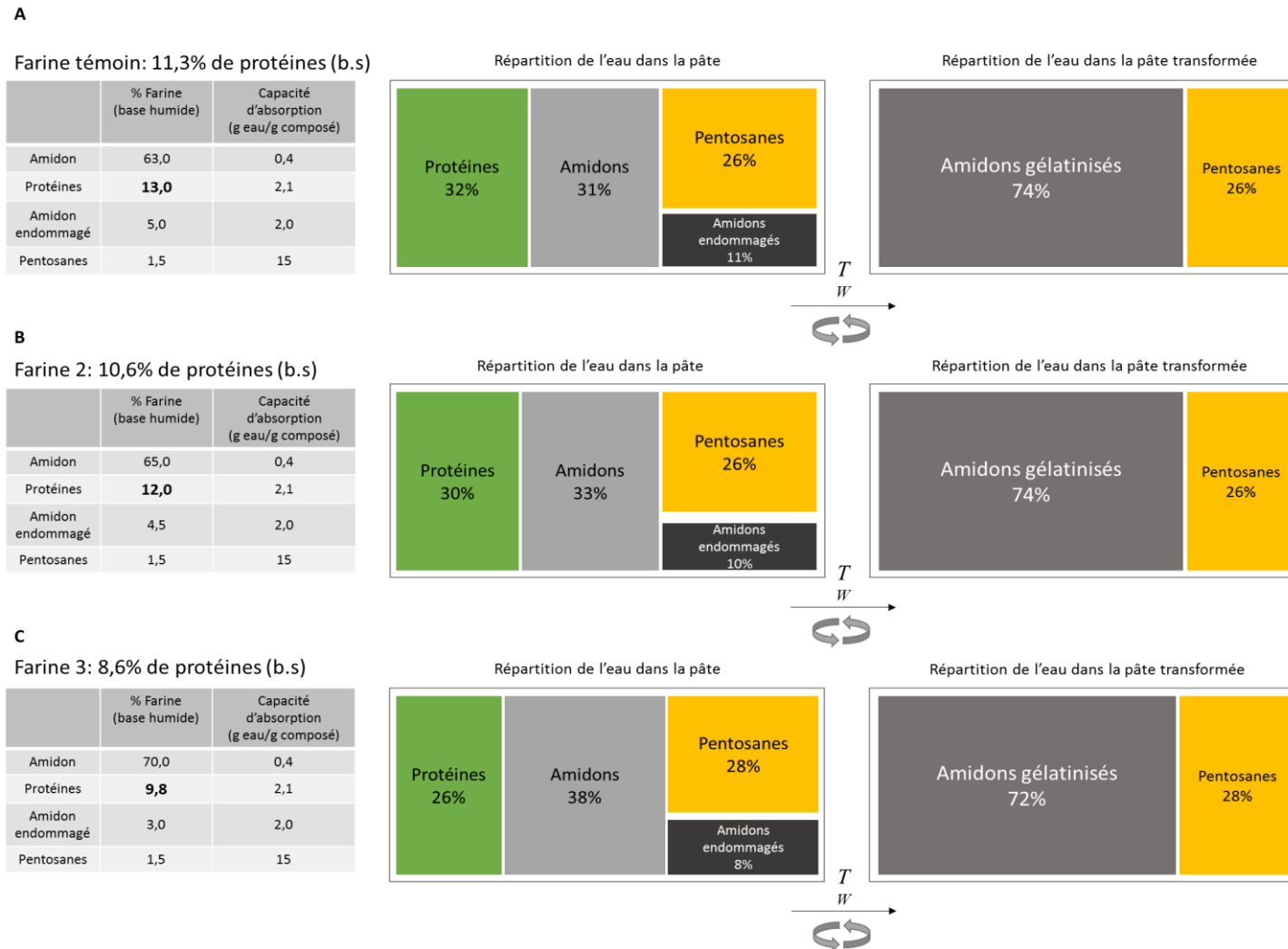


Figure 66 : Répartition de l'eau entre les composants de la farine dans la pâte et dans la pâte transformée pour la farine témoin à 11,3% de protéines (A) utilisée pour la fabrication des pâtes dans ce travail, une farine à 10,6% de protéines (B) et une farine à 8,6% de protéine(C) utilisées ponctuellement pour tester la robustesse du procédé vis-à-vis de variations de la matière première. Pourcentage de protéines exprimé en base sèche : (b.s). Les surfaces représentées sont proportionnelles à la quantité d'eau théoriquement retenue par chaque composant

La répartition de l'eau dans la pâte et dans la pâte transformée, dans la formulation composée d'eau et de la farine majoritairement utilisée dans cette étude, est présentée dans la Figure 66A. Dans la pâte, compte tenu des proportions entre les différents composants et de leurs différentes affinités pour l'eau, l'eau est absorbée à hauteur de 32% par les protéines, 31% par les amidons, 11% par les amidons endommagés, et 26% par les fibres (pentosanes). Au regard de la proportion de ces éléments dans la farine, on constate que des faibles quantités de pentosanes et d'amidons endommagés permettent l'absorption d'une quantité conséquente de l'eau de la pâte, aux dépens notamment des protéines et de la formation d'un réseau de gluten lorsque l'itinéraire technologique le permet. Après traitement thermomécanique, l'eau a été transférée des protéines à l'amidon (amidons intacts et endommagés) qui absorbe près de 74% d'eau. Les pentosanes, maintiennent une absorption de 26% de l'eau de la pâte. Dans la pâte à 65% (p/p) d'eau transformée par procédé thermomécanique, la quantité d'eau disponible ne permet pas la gélatinisation totale de l'amidon. La proportion d'eau conséquente gardée par les fibres contribue sans doute à cette limitation. Une augmentation de la quantité d'eau totale au-delà d'un seuil diminuant la compétition pour l'eau entre amidons et pentosanes permettrait de gélatiniser totalement les amidons de la pâte mais affecterait également la structure de la pâte en amont du traitement thermomécanique.

Ce levier de formulation a été employé pour produire des matériaux à partir de différentes farines de blé dont les teneurs en protéines étaient de 10,6% et 8,6% (base sèche). Des essais préliminaires de production montrent que la prise en masse dans les pâtes à 65% (p/p) d'eau formées avec ces farines est trop rapide dans le mélangeur et bloque le mouvement de l'agitateur. Cette prise en masse rapide est causée par la gélatinisation de l'amidon. Le pourcentage massique des composants et la répartition de l'eau dans les pâtes et les pâtes transformées, formulées avec les farines à 10,6% et 8,6% de protéines sont présentées dans la Figure 66B et C. Dans la pâte, la réduction de la teneur en protéines et de la quantité d'amidons endommagés dans les farines testées conduit à l'augmentation de la part de l'eau absorbée par l'amidon et les pentosanes. Cet effet de récupération de l'eau est particulièrement visible lorsque la teneur protéique est réduite à 8,6%. En concentrant l'amidon et les pentosanes, la quantité d'eau nécessaire à la gélatinisation de la totalité des amidons est augmentée. Les granules plus nombreux gonflent moins individuellement mais occupent tous ensembles au moins autant d'espace. Ils sont plus rigides car moins gonflés et le réseau protéique intergranulaire est moins développé. La viscosité augmente donc plus fortement, d'où le blocage de la pâte de l'agitateur pendant le traitement. Afin de corriger cet effet, la teneur en eau dans les formulations a été augmentée de 65 à 70% (p/p). La Figure 67 présente la viscosité complexe, le $\tan \delta$ et l'observation sous microscopie en lumière polarisée des pâtes transformées obtenues. La température atteinte dans la pâte (moyenne des valeurs des températures mesurées dans la pâte en haut et en bas du bol) est indiquée sur l'axe secondaire des graphes a et b. Les données de la pâte transformée à partir de la farine à 11,3% de protéines et contenant 65% (p/p) d'eau sont utilisées comme témoin pour juger le caractère imprimable des pâtes transformées obtenues.

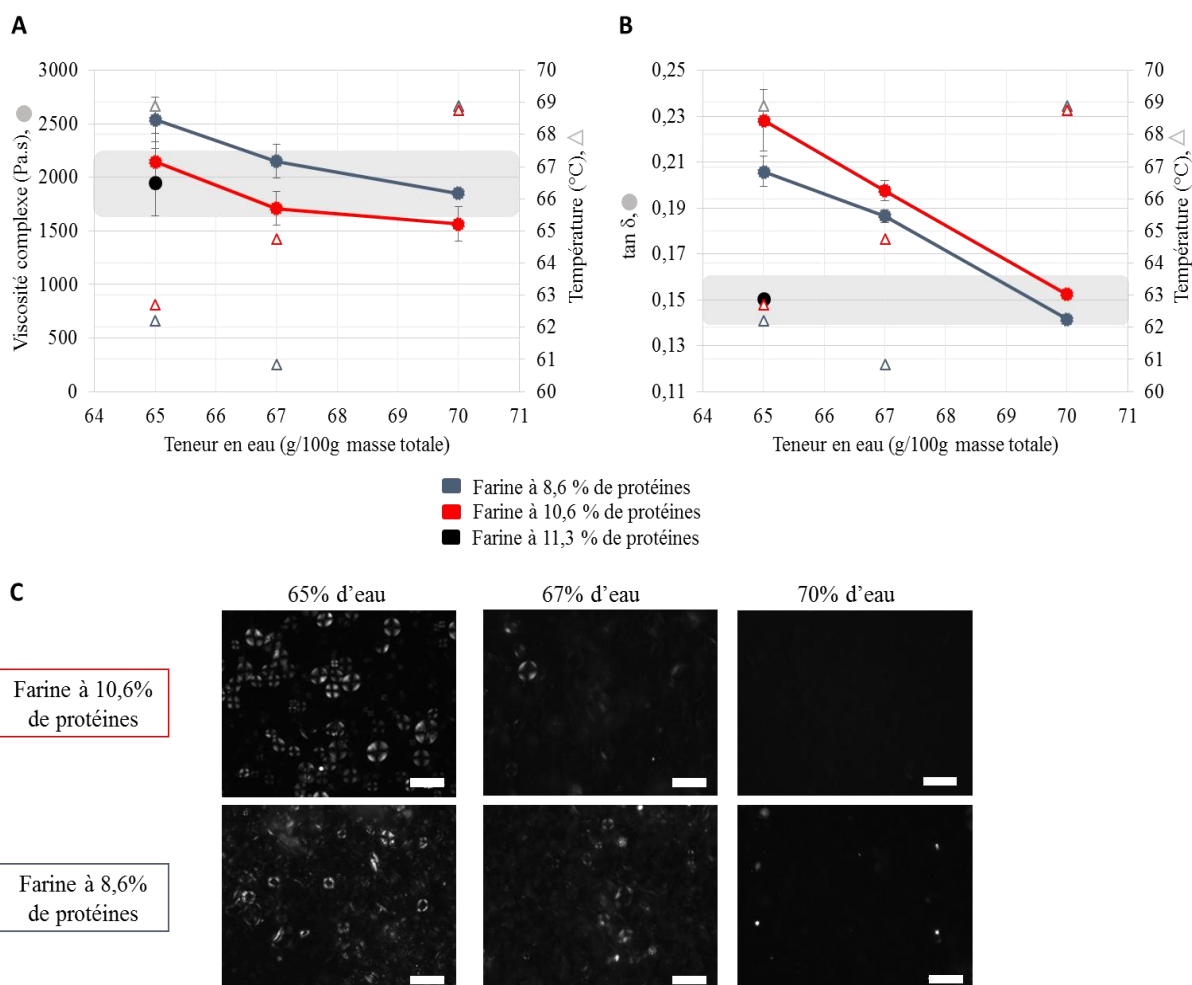


Figure 67 : Viscosité complexe (A) et $\tan \delta$ (B) et observation en microscopie sous lumière polarisée (échelle 50 μm), (C) de pâtes transformées à base de farine contenant 10,6% et 8,6% de protéines. La viscosité et le $\tan \delta$ de la pâte transformée témoin (11,3% de protéines) sont indiqués sur les graphes a et b. Les rectangles gris indiquent la gamme de viscosité et de $\tan \delta$ de pâtes transformées imprimables formées à partir de la farine témoin.

Avec l'augmentation de la teneur en eau, la prise en masse est ralentie dans le bol et la température atteinte dans la pâte se rapproche de celle mesurée dans la pâte transformée composée de farine à 11,3% de protéines. La viscosité complexe et le $\tan \delta$ des pâtes transformées composées de farines à 8,6% et 10,6% de protéines diminuent avec l'augmentation de la teneur en eau. Sur la Figure 67C, nous pouvons voir que le nombre de granules d'amidons gélatinisés augmente jusqu'à atteindre la gélatinisation de la totalité des granules amidons dans les pâtes à 70% d'eau. La variation de la proportion d'amidons dans la farine de blé conduit à des propriétés viscoélastiques différentes dans les pâtes transformées pour la même teneur en eau. Bien que les protéines jouent un rôle sur la structuration des pâtes transformées, la proportion d'amidons gélatinisés semble avoir un rôle prédominant sur les propriétés viscoélastiques de la pâte transformée. Il est également possible qu'une différence de la proportion de pentosanes dans les farines contribue également aux différents niveaux de viscosités et $\tan \delta$ obtenus. À 70% d'eau (p/p), la viscosité complexe et le $\tan \delta$ des pâtes transformées avec les farines de plus faible teneur en protéines sont proches des propriétés viscoélastiques du matériau imprimable. D'après la Figure 67B et l'évolution du $\tan \delta$ pour des pâtes à plus de 65% p/p d'eau fabriquées à partir de la farine de référence, la teneur en eau minimale à ajouter à la pâte formulée avec la farine à 10,6% de protéines est de 69,5% d'eau (p/p) et de 68,7% d'eau (p/p) dans la pâte formulée avec la farine à 8,6% de protéines.

L'étude de la répartition de l'eau dans la pâte et la pâte transformée est importante dans le contexte du changement de la qualité ou du type de farine. Selon la quantité des protéines et leur capacité à libérer l'eau, la teneur en eau totale de la pâte doit être ajustée. En suivant la même démarche à partir de données bibliographiques, une estimation de la répartition de l'eau pourrait être proposée pour le remplacement de la farine de blé par une diversité de farines (légumineuses, ou pseudo-céréales) qui contiennent des protéines dont les propriétés d'hydratation et de libération de l'eau sont différentes des protéines de blé. L'incorporation d'ingrédients pouvant modifier les propriétés viscoélastiques du matériau (le sucre et la matière grasse) devra être prise en compte dans le choix de la teneur en eau de la pâte. Comme montré dans le chapitre IV.2, pour la formulation d'un matériau sucré, il est conseillé de choisir une teneur en eau dans la fourchette haute de la gamme possible pour tendre vers la gélatinisation totale des amidons.

Ces essais ont permis de démontrer qu'il est possible de formuler des matériaux imprimables à base de différentes farines de blé en tenant compte de la compétition pour l'eau entre les composants de la farine.

Le ratio eau/farine s'est également révélé comme paramètre pertinent dans la formulation afin de contrôler les propriétés viscoélastiques de matériaux sucrés. Ainsi, nous avons vu dans le chapitre IV.2 que le degré de gélatinisation dépendait à la fois du ratio sucre/farine et du ratio eau/farine. Les pâtes transformées présentant un $\tan \delta$ compris entre 0,14 et 0,16 montraient une bonne qualité d'impression et un degré de gélatinisation proche de 100%. Nous avons également observé que l'ajout de sucre n'affectait pas la cinétique de gélatinisation des formulations présentant un ratio eau/farine supérieur à 1,76. Au-delà de ce ratio eau/farine, l'effet de l'eau était prédominant sur la viscosité complexe et le $\tan \delta$. La Figure 68 présente l'avancement de la gélatinisation dans différentes pâtes transformées. Ici, l'avancement de la gélatinisation est déterminé par l'observation en microscopie sous lumière polarisée des pâtes transformées. La gélatinisation est considérée totale lorsqu'aucun amidon présentant une croix de malte n'est visible dans l'échantillon de pâte.

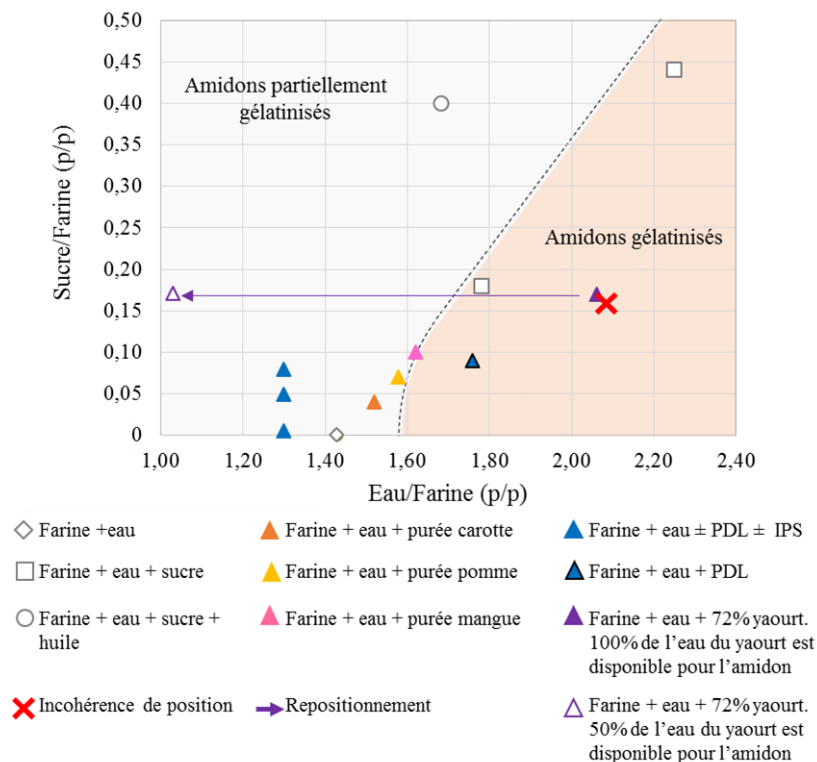


Figure 68 : Avancement de la gélatinisation dans des pâtes transformées à partir d'observation en microscopie optique. PDL : poudre de lait ; IPS : Isolats de protéines sériques

Pour les pâtes transformées dont le ratio eau/farine est inférieur à 1,60, la gélatinisation est partielle. La plupart des pâtes transformées incorporant des ingrédients laitiers est donc composée en partie d'amidons non gélatinisés. En augmentant le ratio eau/farine au-delà de 1,76 dans une formulation contenant 6% de poudre de lait, la gélatinisation est totale. La gélatinisation est partielle dans les pâtes transformées contenant 20% de purées de carotte et de pomme et elle est totale dans la pâte transformée avec 20% de purée de mangue, plus sucrée et de ratio eau/farine plus élevé. En augmentant le ratio eau/sucre au-delà de 0,4, le ratio eau/farine doit être également augmenté (approximativement à plus de 2,1) pour permettre la gélatinisation de la totalité des amidons dans le temps du procédé. On conclut que le ratio eau/farine a un rôle prédominant sur l'avancement de la gélatinisation, qui est d'autant plus marqué dans les pâtes transformées dont le ratio sucre/farine est compris entre 0 et 0,10.

Dans le calcul des ratios eau/farine présentés sur cette figure, toute l'eau apportée par l'ingrédient (autour de 93% dans les purées et 82% dans le yaourt) est considérée disponible pour l'amidon lors de la gélatinisation. Cependant, cette hypothèse montre une limite importante pour le positionnement de pâtes transformées contenant des microgels de yaourt. La gélatinisation dans les pâtes transformées avec 72% de yaourt est partielle due à l'élévation conséquente de la température de début de prise en masse dans la formulation. Hors, le ratio eau/farine est de 2,06 pour un rapport sucre/farine de 0,17. D'après la figure, cette pâte devrait présenter des amidons totalement gélatinisés, ce qui est incorrect. Le ratio eau/farine est recalculé dans la formulation en considérant que 50% de l'eau apportée par le yaourt est disponible pour la gélatinisation et que 50% est gardée par les microgels laitiers. La valeur du ratio est de 1,03, ce qui repositionne le point « 72% de yaourt » dans la partie de ratio eau/farine et sucre/farine des formulations pour lesquelles la gélatinisation est partielle. Ceci soulève la question de la capacité de rétention d'eau des différents composants ajoutés à la pâte et de la quantité d'eau qu'ils apportent « réellement » disponible pour la gélatinisation de l'amidon.

En effet, selon les ingrédients ajoutés, la répartition de l'eau dans la pâte et dans la pâte transformée sera plus ou moins modifiée. La forte capacité de rétention d'eau de certains composants augmente la compétition pour l'eau entre les composants de la farine (illustrée plus haut) et entre les composants de la farine et les autres composants ajoutés par ailleurs. Le Tableau 19 donne un aperçu de l'affinité pour l'eau de différents composants présents dans les ingrédients et rappelle l'affinité pour l'eau des composants de la farine dans les pâtes et les pâtes transformées.

Tableau 19 : Affinité pour l'eau des composants de la farine et des ingrédients utilisés dans la pâte et dans la pâte transformée. Les lettres indiquent que l'information fait partie des résultats de ce travail et renvoient aux chapitres correspondants.

| Ingrédients | Composants | Capacité de rétention d'eau (en g d'eau/g composant) | Liaison eau-composants dans la pâte | Liaison eau-composants après traitement thermomécanique | Références bibliographiques et aux résultats obtenus |
|-----------------------------|------------------------------|--|-------------------------------------|---|--|
| Farine | Amidon | 0,4 ^[1] | Rétention d'eau | Absorption majeure de l'eau de la phase continue et augmentation de la rétention d'eau (augmentation par un facteur 2 à 4 du diamètre du granule) ^{[2], a} | [1] Feillet, 2000 [2] Patel et al., 2006 [3] Eliasson, 1983 a Partie IV, Chap 2 |
| | Amidon endommagé | 2,0 ^[1] | Rétention d'eau | | |
| | Protéines | 2,1 ^[1] | Solubilisation Rétention d'eau | Libération de l'eau d'hydratation des protéines au profit de l'amidon ^{[3], a} | |
| | Pentonsanes | 15 ^[1] | | Rétention d'eau inchangée | |
| Ingrédients laitiers | Micelles de caséines | 3,7 ^[4] | Rétention d'eau | Rétention d'eau inchangée | [4] McMahon et Brown, 1984 [5] Berlin et al., 1973 b Partie IV, Chap 3.2 [6] Peters et al., 2015 [7] Chevallier et al., 2019 |
| | Protéines sériques | 0,5 ^[5] | Rétention d'eau | Augmentation de la capacité de rétention d'eau ^{[5],b} | |
| | Microgel | 5,0 ^[6] | Solubilisation | Rétention d'eau inchangé ^[7] | |
| Purées broyées | Pectines solubles | 0,4 ^{*[8],} | Rétention d'eau ^[6] | Rétention d'eau inchangée | [8] Boulos et al., 2000 [9] Bao et Chang, 1994 c Partie IV, Chap 3.1 |
| | Cellules et amas cellulaires | 10 ^{**,[9]} | Solubilisation | Libération de l'eau au profit de l'amidon ^c | |

* Déterminée dans des microgels de protéines sériques, ** (g d'eau/g insolubles secs).

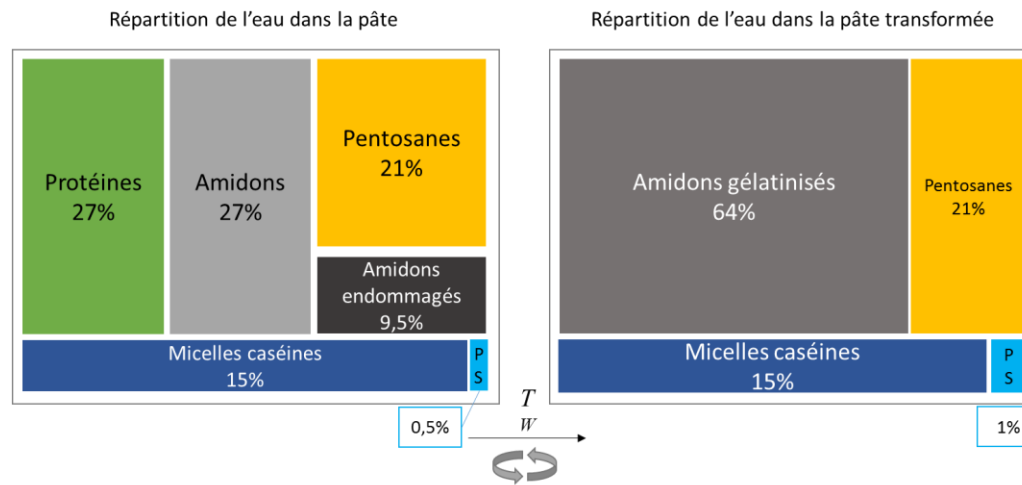
D'après la littérature, la forte capacité de rétention d'eau des caséines et des microgels laitiers est inchangée au cours du traitement thermomécanique. Dans le cas des cellules et amas cellulaires des purées, nous avons observé la libération de l'eau intracellulaire au profit de la gélification de l'amidon. Ceci traduit la diminution de la capacité de rétention d'eau des cellules au cours du procédé thermomécanique. À notre connaissance, la capacité de rétention d'eau de différentes purées et l'évolution de la capacité de rétention sous un traitement thermique sont très peu étudiées dans la littérature. Pour cette discussion, nous considérons que la capacité de rétention d'eau des cellules et des amas cellulaires dans la pâte est de 10 g d'eau/g d'insolubles secs d'après les travaux de Bao et Chang (1994) sur des carottes blanchies à l'eau et broyées. N'ayant pas de références bibliographiques pour évaluer la diminution de la capacité de rétention d'eau, nous proposons une répartition de l'eau en considérant que la capacité de rétention d'eau est diminuée de moitié au cours de la chauffe. Au contraire des cellules végétales, la capacité de rétention d'eau des protéines sériques augmente pendant leur dénaturation thermique. Peu de littérature est disponible sur la capacité de rétention d'eau de protéines sériques dénaturées à différents avancements de l'agrégation. Sachant que la capacité de rétention d'eau est positivement corrélée à l'agrégation des protéines sériques, nous émettons l'hypothèse que la capacité de rétention d'eau est de 1 g d'eau/g de protéines dans nos formulations les moins riches en protéines et augmente à 2,5 g d'eau/g de protéines dans les formulations les plus concentrées. Cette dernière estimation correspond à la moitié de la capacité de rétention d'agrégats de concentrés de protéines sériques de taille l'ordre du μm (Peters et al., 2015). La capacité de rétention d'eau du microgel de yaourt est peu étudiée dans la littérature qui propose

généralement des caractérisations de la synérèse des yaourts. Nous considérerons que la capacité de rétention d'eau d'agrégats de protéines sériques nous permet d'estimer la capacité de rétention d'eau des microgels laitiers autour de 5 g d'eau/g de protéines. Pour rappel la quantité de protéines dans les yaourts testés était de 6g/100g de yaourt. À partir des données bibliographiques et de nos hypothèses, nous pouvons proposer des représentations de la répartition de l'eau dans différentes pâtes et les pâtes transformées (Figure 69, A→D). La matière sèche est inférieure à 100%, sachant que le sucre et d'autres composants solubles ne sont pas répertoriés dans ce tableau de composition de la formulation.

A

Formulation avec 6% de poudre de lait et 60% d'eau

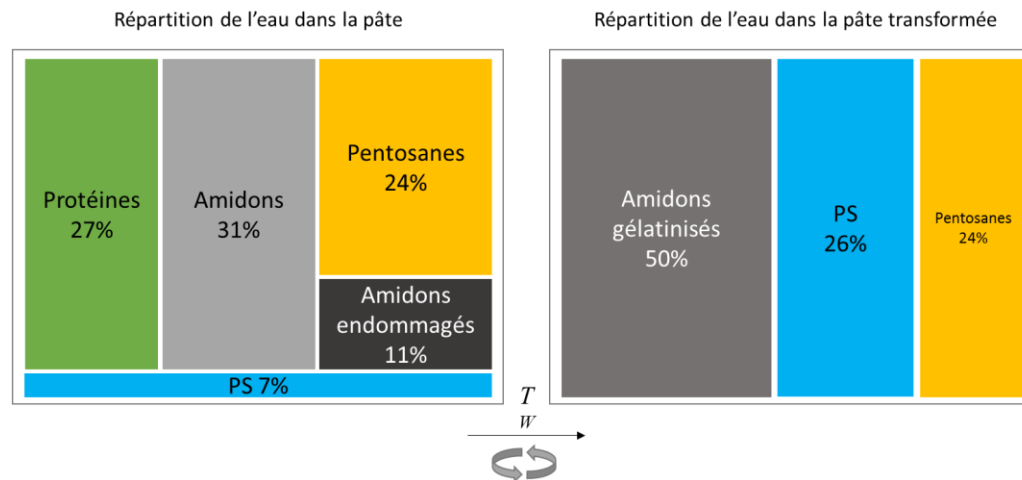
| | % Formulation (base humide) | Capacité d'absorption (g eau/g composé) |
|-------------------------|-----------------------------|---|
| Micelles de caséines | 3,7 | 3,7 |
| Protéines sériques (PS) | 1,0 | 0,5 |
| Amidon | 54,8 | 0,4 |
| Protéines | 11,3 | 2,1 |
| Amidon endommagé | 4,4 | 2,0 |
| Pentosanes | 1,3 | 15 |



B

5. Formulation avec 4,8% de protéines sériques (6% IPS) et 60% d'eau

| | % Formulation (base humide) | Capacité d'absorption (g eau/g composé) |
|-------------------------|-----------------------------|---|
| Protéines sériques (PS) | 10,4 | 0,5 |
| Amidon | 54,8 | 0,4 |
| Protéines | 11,3 | 2,1 |
| Amidon endommagé | 4,4 | 2,0 |
| Pentosanes | 1,3 | 15 |



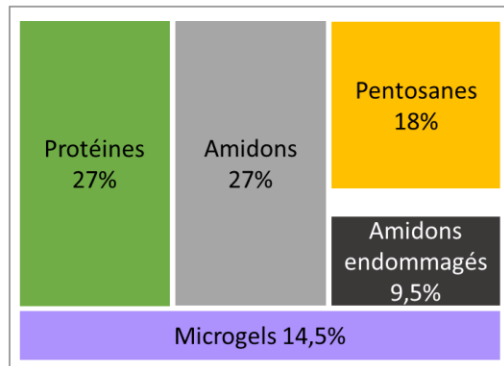
(Seconde partie)

C

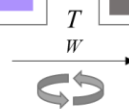
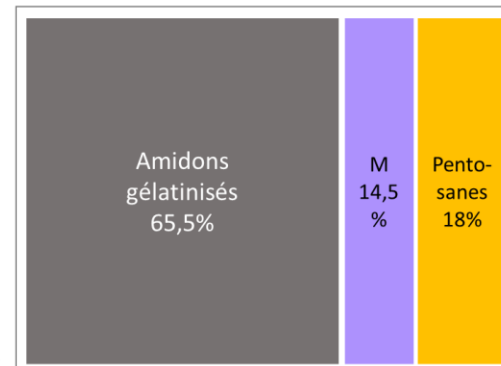
Formulation avec 20% de yaourt et 65% d'eau

| | % Formulation (base humide) | Capacité d'absorption (g eau/g composé) |
|------------------|-----------------------------|---|
| Microgels | 3 | 5 |
| Amidon | 61,1 | 0,4 |
| Protéines | 12,6 | 2,1 |
| Amidon endommagé | 4,9 | 2,0 |
| Pentosanes | 1,5 | 15 |

Répartition de l'eau dans la pâte



Répartition de l'eau dans la pâte transformée

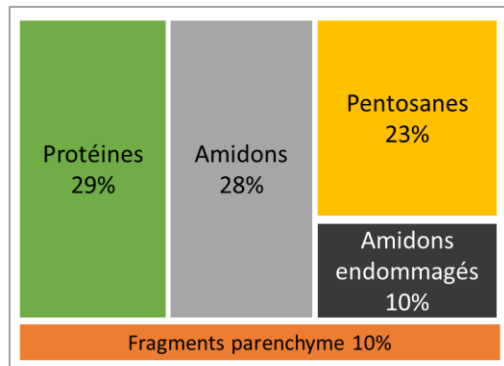


D

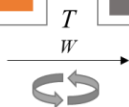
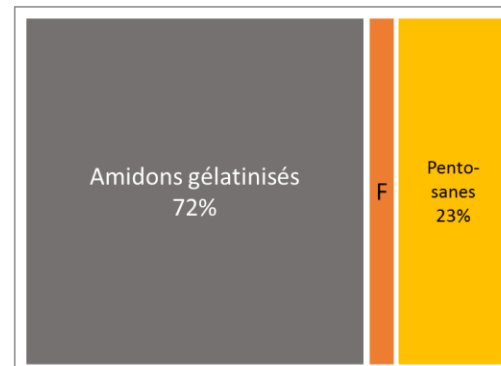
Formulation avec 20% de purée et 65% d'eau

| | % Formulation (base humide) | Capacité d'absorption (g eau/g composé) |
|--------------------|-----------------------------|---|
| Cellules végétales | 1 | 10 |
| Amidon | 62,4 | 0,4 |
| Protéines | 12,9 | 2,1 |
| Amidon endommagé | 5,0 | 2,0 |
| Pentosanes | 1,5 | 15 |

Répartition de l'eau dans la pâte



Répartition de l'eau dans la pâte transformée



5%

Figure 69 : Répartition de l'eau dans la pâte et dans la pâte transformée dans la formulation de farine et lait (A), la formulation contenant 4,8% de protéines sériques (B), la formulation avec 20% de yaourt (C) et la formulation avec 20% de purée (D)

Dans la formulation à base de farine et de 6% de poudre de lait (ratio eau/farine de 1,30), l'eau est absorbée à 27% par les amidons, 27% par les protéines, 21% par les pentosanes, 15% par les micelles de caséines, 9,5 % par les amidons endommagés et 0,5% par les protéines sériques. Lors du procédé, les micelles et les protéines sériques gardent leur eau. Au vu de la faible proportion de protéines sériques et de l'encombrement du milieu, l'augmentation de la capacité de rétention d'eau de ces protéines varie peu car elles n'ont pas la possibilité de s'agréger. Le pourcentage d'eau absorbée par l'amidon est réduit à 64% d'absorption d'eau. La totalité des granules d'amidon n'avaient pas gélatinisé dans la pâte. La quantité d'eau disponible pour l'amidon est donc limitante pour la gélatinisation totale dans cette formulation. En présence de lait, un petit ajustement de la quantité d'eau totale pour permettre la gélatinisation complète de l'amidon devrait suffire.

La compétition pour l'eau est encore augmentée dans la formulation contenant 4,8% de protéines sériques. Comme présenté dans la section IV.3.2, cette concentration en protéines conduirait à la formation d'agrégats de forte capacité de rétention d'eau. La compétition pour l'eau est largement augmentée pour la gélatinisation de l'amidon. Seulement 50% de l'eau disponible serait absorbée pendant la gélatinisation, 24% gardée par les pentosanes et 26% absorbée par les agrégats de protéines sériques. Cette répartition de l'eau pour une teneur en eau de 60%, conduit à la gélatinisation d'une minorité d'amidon dans la pâte ce qui entraîne un volume occupé par l'amidon beaucoup plus faible que dans les autres pâtes et en conséquence une viscosité largement diminuée. La présence de protéines sériques risque donc de poser problème car elles limitent largement la disponibilité de l'eau pour les granules d'amidon au moment de la gélatinisation.

Dans la formulation à 20% de yaourt, l'amidon absorbe autour de 65,5% de l'eau disponible tandis que les microgels laitiers captent 14,5% de l'eau et les pentosanes 18%. Cette répartition est obtenue en supposant que l'eau contenue dans le microgel n'est pas libérée au cours de la chauffe. D'après cette représentation, la gélatinisation peut être limitée dès l'addition de 20% de yaourt en fonction de la teneur en eau totale de la pâte. Pour ces formules, il sera intéressant de déterminer à quel point l'eau piégée à l'intérieur des microgels de yaourt pourrait ou non être absorbée par les grains d'amidon au moment de la gélatinisation. Une première approche consisterait à ne prendre en compte dans le calcul de l'eau à ajouter dans les formules que l'eau présente dans le sérum entre les microgels de yaourt brassé.

Les cellules et amas cellulaires apportés par 20% de purée dans la formulation contiennent une certaine quantité de sérum intracellulaire. Les cellules végétales sont capables d'expulser le sérum au bénéfice de l'amidon pendant le traitement thermomécanique permettant à l'amidon l'absorption de 73,5% de l'eau totale de la pâte. Pour une teneur en eau totale dans la formulation de 65%, la répartition de l'eau entre les composants permet la gélatinisation totale de l'amidon pour la formulation avec le ratio eau/farine le plus élevé (formulation avec 20% de purée de mangue). Du point de vue de la répartition de l'eau et de son effet sur la gélatinisation de l'amidon, ces quelques calculs montrent que les purées de fruit et de légume, du fait de leur faible rétention d'eau, impactent probablement peu les propriétés de la pâte de farine de blé transformées. En revanche l'augmentation de la concentration en purée aura très probablement un effet mécanique à partir d'un seuil critique à déterminer.

Nous voyons ainsi que la compétition pour l'eau lors de la gélatinisation de l'amidon, jouant un rôle crucial dans la structuration de la pâte transformée, varie largement selon la teneur en eau ajoutée, la capacité de rétention d'eau des ingrédients incorporés et l'évolution de cette capacité au cours du traitement. Lorsque les objets apportés par l'ingrédient complémentaire sont capables d'expulser la phase aqueuse contenue dans l'objet, la gélatinisation peut être totale (cas des cellules fruits/légumes). Lorsque l'eau contenue n'est pas libérée par les objets (cas des micelles de caséines

et des microgels laitiers), alors la compétition pour l'eau augmente pouvant limiter l'avancement de la gélatinisation au cours du procédé thermomécanique. Enfin, le traitement thermomécanique peut également conduire à l'augmentation de la capacité de rétention d'eau d'un composant entraînant la diminution de l'eau disponible pour l'amidon (cas des protéines sériques).

Rôle des objets solides incorporés par l'ajout de poudres laitières, de purées de fruits et légumes et de yaourt sur la structuration et l'imprimabilité des matériaux

L'incorporation d'ingrédients contenant des objets solides dans la formulation a été étudiée uniquement dans le cas de l'itinéraire A, permettant la formation d'un matériau composé par des particules de pâte plus ou moins déformables et collantes. Nous avons alors questionné l'effet de la rigidité et la taille des objets incorporés sur les propriétés rhéologiques de la pâte transformée en conclusion du chapitre IV.3.

La taille, la rigidité et l'état des objets, dans la pâte et la pâte transformée sont rappelées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Taille, rigidité et état des objets incorporés par l'ajout d'ingrédients, dans la pâte et dans la pâte transformée. (D'après Fox et Brokorb, 2008 [1]; Bouchoux et al., 2010 [2]; de Wit, 1998 [3]; de Wit, 2009 [4]; van Marle et al., 1999 [5]; Chevallier et al., 2019 [6]; Chapitre IV.3.2, a; Chapitre IV.3.1, b).

| | Objets incorporés dans la pâte avant traitement thermomécanique | | | Effet du traitement thermomécanique sur les objets incorporés | | |
|-------------------------------------|---|--------------------------------------|---|---|---------------------------------------|--|
| | Taille | Rigidité (qualitative & comparative) | État | Taille | Rigidité (qualitative et comparative) | État |
| Micelles de caséines | 150 nm ^[1] | Élevée | Peu déformable et partiellement compressible ^[2] | 150 nm | Élevée | Pas d'effet du cisaillement ou du traitement thermique sur la taille ou rigidité des caséines |
| Protéines sériques | ≤ 5 nm ^[3] | Élevée | Solubles | ≤ μm | Élevée | Agrégation avec autres protéines sériques ^[4] et avec protéines de gluten dénaturées ^a |
| Microgels laitiers | ≤ 24 μm ^a | Élevée | Microgels peu déformés. Taille réduite selon l'intensité de l'action mécanique ^[5] | ≤ 24 μm | Élevée | Hypothèse: Pas d'effet du cisaillement ou du traitement thermique sur la taille ou rigidité des microgels ^[6] |
| Cellules et amas de cellules | Entre 68 et 164 μm ^b | Faible | Déformés dans la pâte | < gamme de tailles dans la pâte | Faible | Déformés entre les granules gonflés ^b |

La gamme de taille des objets étudiés varie du nanomètre (protéines sériques globulaires) à la centaine de micromètres (cellules et amas cellulaires végétaux). En considérant l'effet de l'action mécanique sur la taille des microgels laitiers, ces derniers devraient présenter une taille inférieure ou égale à 24 μm. Les cellules et amas cellulaires de fruits et légumes sont de taille comprise entre 50 et 165 μm.

L'action mécanique pendant le mélange de la purée à la farine n'est pas assez intense pour provoquer la rupture des cellules ou amas cellulaires, qui ont la capacité à se déformer si le milieu est encombré. On remarque que le procédé thermomécanique n'a pas d'effet sur la rigidité des objets incorporés mais peut affecter ou non leur taille. Lors de ce procédé, la fraction volumique de l'amidon augmente largement au cours du traitement thermique et les objets incorporés sont dispersés entre les granules gonflés. Sachant que la taille des particules de pâte est estimée à 200 μm , les cellules végétales peuvent être intégrées aux particules et se déformer entre les granules d'amidon. Les microgels laitiers incompressibles se positionneraient également entre les granules et impacteraient la rigidité de la particule de pâte. Les caséines participeraient à l'augmentation de la rigidité des particules par leur encombrement de la matrice protéique mais contribueraient peu à l'augmentation de la rigidité des particules de pâtes par des interactions entre granules d'amidons et caséines. De la même façon, il est peu probable que les agrégats de protéines sériques de l'ordre du μm participent à l'augmentation de la rigidité de la particule de pâte par des interactions stériques entre granules et agrégats. Cette analyse permet de proposer l'hypothèse suivante : la rigidité de la particule de pâtes est impactée par la rigidité des objets incorporés, dont la taille serait supérieure au micromètre.

L'introduction d'ingrédients carnés transformés (cuits et/ou reconstruits) dans le matériau était l'une des voies de complexification du matériau à base de farine de blé identifiée dans le projet. Le terme d'ingrédient carné, pris au sens large, recouvre ici les produits transformés à base de viande rouge, blanche, de poisson et de mollusques. Les produits carnés sont caractérisés par une teneur élevée en protéines. Ils contiennent également de l'eau et des graisses. La capacité de rétention d'eau dans l'ingrédient carné dépend principalement de la structure du réseau de protéines musculaires obtenu après la cuisson (Warner, 2017). L'introduction d'ingrédients carnés transformés et broyés dans la pâte correspondrait à l'ajout d'objets solides inertes (pas d'interactions avec le gluten ou les granules d'amidons). La diffusion de l'eau contenue dans la viande vers la phase continue pendant la gélatinisation serait relativement lente par rapport à l'échelle de temps sur laquelle se déroule la gélatinisation. En effet l'eau doit pouvoir sortir des cellules musculaires, non poreuses, par une seconde modification structurelle du réseau de protéines déjà dénaturées par l'étape de cuisson de l'ingrédient. La faible intensité du traitement thermomécanique ne permettrait pas le séchage des objets d'ingrédients carnés dans le temps du procédé de fabrication du matériau. La rigidité des objets issus des ingrédients carnés est également dépendante de la structure du réseau de protéines musculaires. Les morceaux de tissus musculaires cuits seraient vraisemblablement plus rigides que les cellules végétales (objets déformables) et que les microgels laitiers (capables de gonfler légèrement notamment pendant le stockage des yaourts), (Mellema et al, 2002). Les principales difficultés identifiées pour la formulation de matériaux contenant des ingrédients carnés sont la réduction de leur taille jusqu'à des objets d'un diamètre inférieur à la centaine de microns, leur dispersion homogène dans la pâte au cours de l'opération initiale de mélange, leur rigidité importante et leur capacité de rétention d'eau variable. Les propriétés viscoélastiques des pâtes contenant ces ingrédients devront être modulées en jouant sur la quantité de farine et le ratio eau/farine, afin d'assurer une viscosité inférieure ou égale à 2000 Pa.s et un niveau de structure proche du celui mesuré dans le matériau imprimable (valeur cible de $\tan \delta$ 0,15). L'eau contenue dans l'ingrédient carné ne devrait pas être prise en compte dans le calcul de la teneur en eau dans la pâte.

En conclusion, nous retiendrons que les propriétés viscoélastiques des systèmes particuliers incorporant des ingrédients contenant des objets de différentes propriétés mécaniques dépendent de différents paramètres de formulation, listés ci-dessous par ordre d'importance de l'effet observé dans nos expériences :

- la teneur en eau totale disponible pour l'amidon
- la capacité de rétention d'eau des objets solides incorporés par l'ajout d'ingrédients
- la composition de la phase continue de ces ingrédients (présence de sucre, de macromolécules susceptibles d'interagir avec la matrice protéique)
- la concentration, la taille et la rigidité des objets

Une représentation schématique multi-échelle de la structure des pâtes transformées obtenue dans des formulations à 65% d'eau (p/p) et intégrant des ingrédients laitiers ou 20% (p/p) de purée de fruits/légumes est présentée en Figure 70. Trois formulations avec des ingrédients laitiers sont proposées : une à base de lait entier, une contenant plus de 5% de protéines sériques et une contenant 20% de yaourt. À l'échelle macroscopique, les pâtes forment dans tous les cas une matrice homogène. Elles sont composées de particules collées et plus ou moins déformées.

Dans la pâte transformée avec du lait entier, tous les granules d'amidons sont gélatinisés. Le développement de la matrice protéique est modifié par la présence de lactose, de la matière grasse et des caséines. Les caséines n'interagissent pas avec le gluten ou l'amidon et se comportent comme des objets inertes ne libérant pas leur eau pendant la chauffe. La capacité de rétention d'eau des caséines ne semble pas affecter le degré de gélatinisation de l'amidon pour cette teneur en eau. La matière grasse coalesce pendant le chauffage et forme des flaques entre les granules diminuant l'élasticité du réseau protéique. La particule formée est moins rigide et moins collante que la particule dans la pâte témoin farine de blé-eau sans ingrédient complémentaire.

Les propriétés des particules de pâte sont largement modifiées en ajoutant plus de 5% de protéines sériques dans ce système. Les protéines sériques interagissent par des liaisons non covalentes et covalentes avec les protéines de gluten dénaturées conduisant à un affaiblissement de la matrice protéique entre les granules et des filaments de protéines. De plus, la formation d'agrégats de l'ordre du micromètre caractérisés par une forte capacité de rétention d'eau conduit à une gélatinisation partielle des amidons ; certains ayant pu capter l'eau et gélatiniser et d'autres étant restés non gonflés. La rigidité et le collant des particules sont fortement diminués. La pâte transformée n'est pas imprimable.

Dans une pâte transformée à 65% d'eau (p/p) et 20% (p/p) de yaourt (0% matière grasse), les microgels laitiers retiennent leur eau pendant la chauffe. De plus, le pH de la pâte peut être abaissé par l'ajout de yaourt dont le pH est de l'ordre de 5. La restriction de l'eau disponible ne permet pas la gélatinisation de la totalité des granules d'amidons. Les microgels laitiers encombrant le milieu et participeraient à la rigidité de la particule de pâte. Ils n'interagissent pas avec le gluten et gêneraient le développement de la matrice protéique intergranulaire et des filaments de protéines. Les sucres diminuent également l'élasticité de la matrice protéique. L'affaiblissement de la matrice protéique serait compensé par la contribution des microgels laitiers sur la rigidité de la particule. Les propriétés viscoélastiques sont proches de celles de la pâte témoin.

Dans la pâte transformée contenant 20% (p/p) de purée, les cellules ne retiennent pas leur eau intercellulaire qui migre vers les granules d'amidon au moment de la gélatinisation. La quasi-totalité des granules d'amidon sont donc gélatinisés. Les cellules se déforment entre les granules gonflés et contribuent peu à la rigidité de la particule. La présence des cellules et de sucres solubles conduisent à un affaiblissement de la matrice protéique. Bien que la structure de la pâte soit modifiée, la pâte transformée obtenue est imprimable.

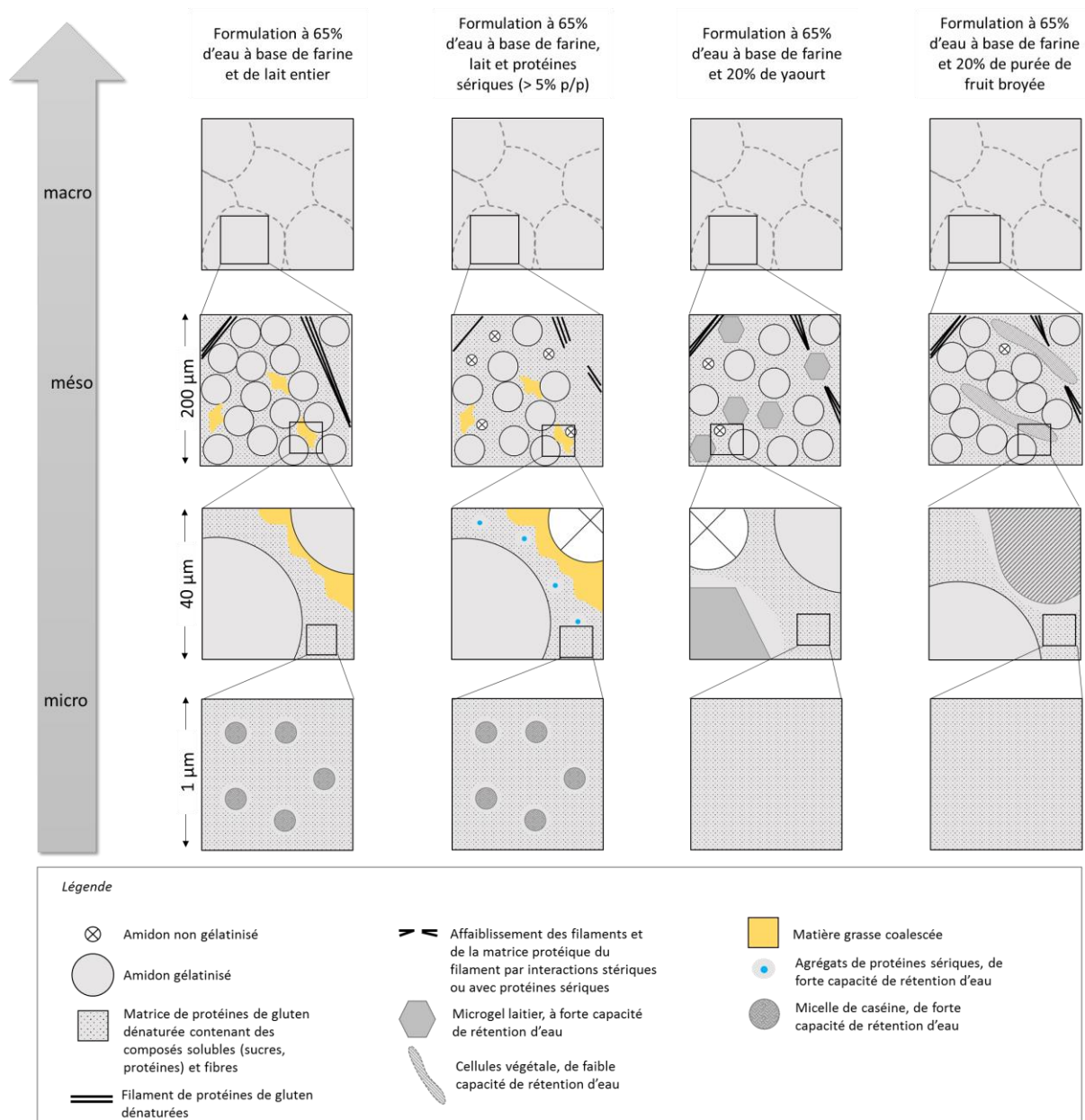


Figure 70 : Représentation schématique multi-échelle de la structure des particules des pâtes transformées par le traitement thermomécanique de pâtes à base de farine et d'ingrédients complémentaires.

Les systèmes particuliers sont-ils particulièrement compatibles avec l'impression 3D FDM ?

Le matériau présentant le plus fort potentiel au vu des objectifs fixés dans le projet correspond à un système particulaire concentré. Dans la littérature de l'impression 3D par FDM, on retrouve un grand nombre de matériaux correspondant à des systèmes particuliers dont les propriétés des particules (taille, rigidité, mécanismes d'association ou interactions) sont très différentes. Les gels d'argiles, les pâtes de béton ou les suspensions concentrées de microgels forment des matériaux performants, compatibles avec un procédé d'impression par extrusion à température ambiante. Les particules d'argiles sont capables d'absorber l'eau du milieu et de former un gel pour une teneur en particules de l'ordre de 1% (p/p) dans la suspension, selon la force ionique et le pH du milieu (Bailey et al., 2015). Ces particules sont plus rigides que celles formées dans notre matériau et de taille très variable. Les

particules formant le béton sont également rigides et de taille de l'ordre du millimètre. Les microgels sont des particules déformables pouvant former un réseau particulaire très dense, où les particules sont en contact les unes avec les autres. Le comportement de ces matériaux sous l'effet du cisaillement (extrusion du matériau) et après le cisaillement est toujours le même. Le cisaillement du gel d'argile conduit au-delà du seuil d'écoulement à la séparation des objets unitaires constitutifs (agrégats de l'ordre de 100 nm), (Bailey et al., 2015) pouvant se réassocier quasi-instantanément après l'interruption du cisaillement. Dans le cas du béton, le cisaillement pendant l'impression provoque également un écoulement des particules qui le constituent. Après arrêt du cisaillement et déposition de la couche de béton, le temps entre 2 dépositions doit permettre la rigidification de la couche par la floculation des particules formant un réseau d'abord régité par des interactions colloïdales puis rigidifié par des ponts C-S-H (C, pour CaO, S pour SiO₂ et H pour H₂O) entre les particules (Roussel et al., 2012 ; Gartner et al., 2017) ce qui confère au matériaux des propriétés de solide très rigide et résistant. Dans le cas de microgels, ou des particules de pâtes de notre système, l'action du cisaillement provoque la déformation des particules et l'écoulement du système par le glissement des particules les unes sur les autres, sous l'effet d'une contrainte de cisaillement. Après arrêt du cisaillement, la contrainte diminue en dessous de la contrainte seuil et le système revient rapidement un état stable où les particules sont immobiles et stabilisées par des interactions interparticulaires.

Les matériaux cités, du fait de leurs propriétés similaires, ont en commun un comportement rhéofluidifiant et thixotrope au-delà d'une contrainte seuil. Dans la cartouche, le piston comprime le matériau jusqu'à atteindre une valeur de contrainte supérieure à sa contrainte seuil et provoque son écoulement dans la seringue puis hors de la buse. Après écoulement dans la buse et dépôt sur le plateau d'impression, la capacité du matériau à retrouver instantanément ses propriétés de solide gouverne sa capacité à former une couche de matériau ne s'écoulant pas sous l'effet de son poids. Pour les argiles, le béton ou notre matériau, la structure de la couche de matériau déposée est proche de celle du matériau avant cisaillement. Dans le cas du béton, un temps de latence supplémentaire doit être respecté pour la rigidification de la couche du fait de la réaction chimique nécessaire au renforcement des liaisons interparticulaires.

Dans la Figure 71, nous proposons une représentation de l'organisation d'un matériau particulaire concentré de particules déformables lors de son impression. Après insertion du matériau dans la cartouche, celui-ci ne doit pas s'écouler sous sa propre masse. Il présente donc une contrainte seuil au-delà de laquelle, le matériau peut s'écouler. Au moment de l'impression, plusieurs zones d'écoulement sont identifiées. Dans la partie haute de la cartouche, l'écoulement est en régime de type piston avec uniquement un écoulement (voire un glissement) en proximité de la paroi. La structure du matériau n'est pas perturbée par le déplacement du piston. Le rétrécissement du diamètre de la cartouche conduit à une augmentation forte du cisaillement du matériau. Dans cette zone, compte tenu de la géométrie, la contrainte seuil est atteinte dans l'ensemble du produit y compris à une plus grande distance de la paroi. Les particules se déforment et s'orientent dans le sens de l'écoulement, elles peuvent également glisser les unes par rapport aux autres. Malgré ce cisaillement et le dépassement de la contrainte seuil, les particules de pâtes ne sont probablement pas déstructurées car les contraintes subies à ce stade sont bien plus faibles que celles subies lors du traitement thermomécanique préalable à la mise en cartouche. Dès la sortie de la buse et l'arrêt du cisaillement, les particules collantes se réassocient et reviennent vers un état non déformé. La couche est déposée sur le plateau d'impression avant d'être recouverte par une série de couches déposées successivement. La Figure 71 montre un matériau où la contrainte appliquée par la masse des couches déposée est largement inférieure à la contrainte seuil du matériau. Par conséquent, un objet 3D ne s'écoulant pas « à sa base » peut être obtenu.

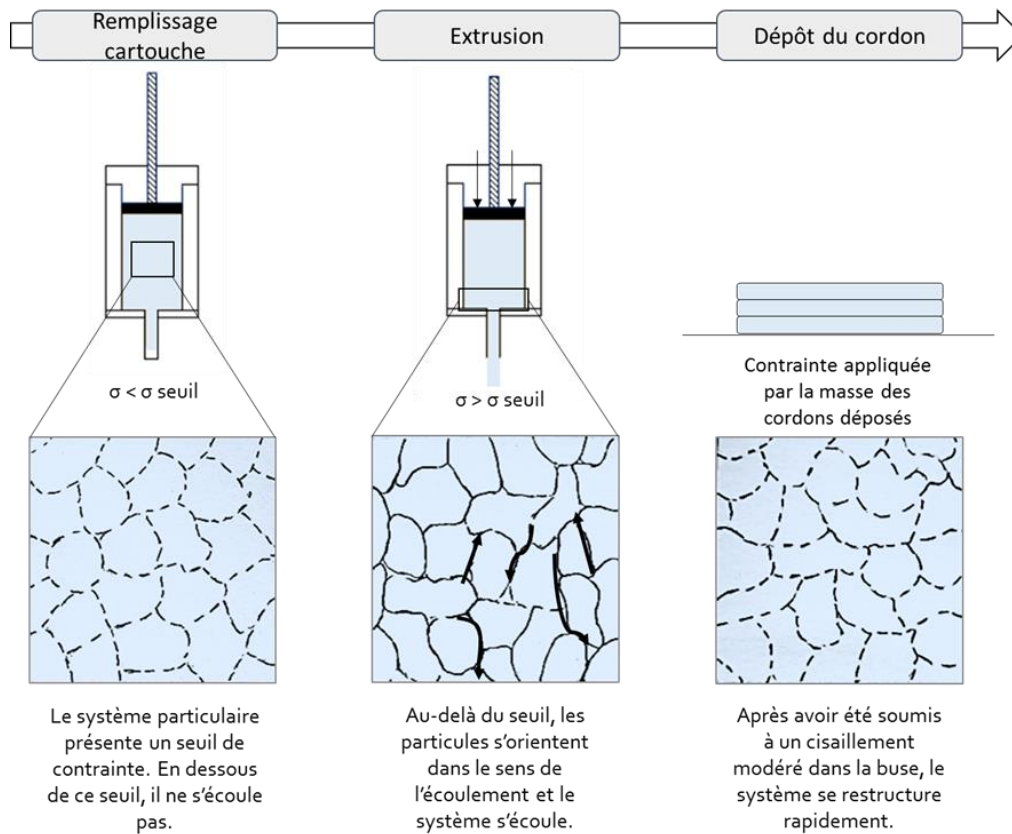


Figure 71 : Impression 3D de système particulaire concentré de particules molles. Les flèches noires représentent le glissement des particules les unes sur les autres et sur la paroi de la buse.

D'après ces observations, tout système particulaire dense de particules collantes ou capables de s'agréger instantanément après arrêt du cisaillement et présentant un seuil d'écoulement compatible avec le procédé d'impression (ni trop faible pour éviter l'écoulement avant impression, ni trop fort pour pouvoir être extrudé) constituerait un matériau imprimable. Le rôle du collant des particules dans la réversibilité mécanique doit être mieux compris pour pouvoir remplacer la farine de blé par d'autres types de farines. Si les protéines des farines de légumineuses ou de céréales apportent le collant nécessaire, alors, l'itinéraire A est généralisable à toute farine comportant des protéines assurant le collant de la particule et de l'amidon pilotant la formation d'un système particulaire de pâte très concentré.

Dans ce travail l'imprimabilité du matériau est définie par la capacité du matériau à s'écouler au-delà d'une contrainte seuil et à former des couches ne se déformant pas sous la contrainte appliquée par la masse de la couche ou des couches déposées. Nous observons l'imprimabilité des matériaux par la continuité du cordon en sortie et par la mesure des variations de la dimension de l'objet imprimé quelques minutes après l'impression. Nous avons pu établir une corrélation entre des mesures instrumentales et l'imprimabilité des matériaux développés. La viscosité complexe du matériau était inversement corrélée à sa facilité d'extrusion. La gamme de viscosité complexe de matériau extrudable variait entre 500 et 2200 Pa.s. Une viscosité de matériau supérieure à 3500 Pa.s conduisait à des problèmes d'extrusion du matériau. Si le matériau est difficilement extrudable, un décalage se crée entre le temps nécessaire à l'extrusion et la vitesse d'impression. La quantité de matériau désirée n'est pas extrudée au bon moment ce qui génère des erreurs d'impression.

La viscosité complexe dépend du module conservatif et est positivement corrélée à la rigidité de particules de pâte. Dans nos expériences, plus les particules de pâte étaient rigides et élastiques, plus

il était difficile de provoquer l'écoulement du système dans la buse et moins la couche de matériau extrudée était continue. Les gammes de G' et de viscosité complexe compatibles avec l'impression étaient néanmoins relativement larges. Nous n'avons pas mis en évidence une valeur minimale de G' ou de viscosité complexe en-dessous de laquelle les matériaux obtenus s'écoulaient sous leur masse. De ce point de vue, le module conservatif ou la viscosité complexe seuls ne permettent pas de définir l'imprimabilité des matériaux.

Dans le chapitre IV.2, nous avons mis en évidence que le $\tan \delta$ était un critère d'imprimabilité du matériau, inversement corrélé avec l'imprimabilité. La gamme de $\tan \delta$ identifiée dans les matériaux de bonne capacité d'impression variait de 0,14 à 0,16. Au-delà de 0,16, la qualité d'impression diminuait. Quelques auteurs (Liu et al., 2018a, Zhang et al., 2018, Yang et al., 2019) ont observé la relation entre la diminution du $\tan \delta$ et l'augmentation de l'imprimabilité dans des matériaux alimentaires. Des pâtes transformées de viscosités complexes intermédiaires (1500 Pa.s) voire faible (1000 Pa.s) sont caractérisées par un faible $\tan \delta$ (0,14). Inversement des pâtes transformées montrant des viscosités hautes pouvaient être caractérisées par un $\tan \delta$ supérieur à 0,17. Le $\tan \delta$ ne semble pas renseigner sur la capacité d'extrusion du matériau. Le $\tan \delta$ permet d'approcher le niveau de structuration du matériau et est un bon critère pour distinguer les matériaux imprimables des matériaux non imprimables.

Nous avons également recherché des critères d'imprimabilité par des caractérisations par un dispositif moins onéreux et plus facile à mettre en place. Le test de rétroextrusion s'est révélé pertinent comme technique de caractérisation complémentaire aux essais en régime oscillatoire. Le rapport de la force de résistance à l'écoulement F_M sur le module conservatif nous a permis de mesurer le collant des particules de pâtes. Le collant des particules permet la formation d'une couche continue et homogène de pâte, contribue à la réversibilité mécanique instantanée de la pâte après extrusion et pourrait être un critère pertinent pour estimer l'adhésion entre les couches de pâte déposées. Les pâtes transformées à 65% et 70% pp d'eau ne présentent pas de variation notable de la qualité d'impression pour des valeurs de rapport de F_M/G' variant de 1,94 à 1,07 respectivement. Plus d'essais d'impression de nos matériaux sont donc nécessaires pour déterminer l'impact du collant des particules sur l'imprimabilité du matériau.

Tableau 21 : Critères d'imprimabilité identifiés d'après les mesures instrumentales

| Mesures instrumentales | Interprétation | Variations | Proposition de critères d'imprimabilité | Pertinence du critère |
|------------------------|-----------------------------------|---|--|--|
| η^* (Pa.s) | Viscosité sous faible déformation | $\uparrow \eta^*$ quand G' et $G'' \uparrow$ | $\eta^* \sim 3500$ forme des couches discontinues de matériau. Gamme d'imprimabilité de 500 à 2200 Pa.s | ++ |
| G' (Pa) | Rigidité des particules | Rigidité \uparrow quand $G' \uparrow$ | $G' \sim 20 \cdot 10^3$ Pa est délétère pour l'extrusion. Gamme de G' compatible avec l'impression 3D varie de $12 \cdot 10^3$ à $4 \cdot 10^3$ Pa | ++ |
| $\tan \delta$ | Niveau de structure | Niveau de structure \uparrow quand $\tan \delta \downarrow$ | $\tan \delta = 0,15 (\pm 0,01)$ est corrélé à une bonne qualité d'impression. La qualité d'impression diminue avec l'augmentation de $\tan \delta$ | +++ |
| F_M/G' (m^2) | Collant interparticulaire | Collant entre particules \uparrow quand ratio \uparrow | Continuité de la couche déposée et de la cohésion entre couches. | À déterminer Hypothèse : Ratio \uparrow , continuité de la couche et adhésion \uparrow |

Certains auteurs ont mis en évidence la corrélation entre imprimabilité de matériaux et contrainte seuil (Liu et al., 2017b, Chan et al., 2020, Corker et al., 2019). La détermination de la contrainte seuil constitue une information intéressante pour caractériser la force nécessaire à appliquer au système pour provoquer l'écoulement des particules dans la zone de rétrécissement. La détermination de la contrainte seuil de notre matériau peut être un exercice délicat, en connaissance des artéfacts de mesures fréquents dans la caractérisation des systèmes particulaires denses, pouvant conduire à un manque de répétabilité des mesures. Ces artéfacts sont le glissement aux parois du matériau, l'expulsion de produit hors de l'entrefer de mesure ou la distribution non uniforme du cisaillement. De plus, la forte consistance du matériau pose problème pour le remplissage uniforme d'une géométrie cylindrique. La contrainte seuil du matériau pourrait être obtenue par la combinaison de différentes méthodes de détermination, en prenant en compte les limites de chaque méthode pour la caractérisation du matériau.

Certains auteurs ont également utilisé la valeur de la contrainte seuil afin de décrire la capacité de la couche déposée à ne pas se déformer sous son poids ou celui des couches déposées (Pérez et al., 2019; Liu et al., 2017b). Cette interprétation est discutable sachant que l'ordre de grandeur de la contrainte appliquée par la masse des couches déposées sur le cordon est généralement bien inférieur au seuil de contrainte nécessaire à l'écoulement du matériau. La contrainte seuil déterminée sous faible cisaillement semble mieux convenir à la description du comportement du matériau après déposition. Cette contrainte est mesurée par un balayage en contrainte en régime oscillatoire et correspond à la contrainte pour laquelle G' et G'' diminuent après le plateau de la zone de linéarité viscoélastique du matériau. Lille et ses coauteurs (2018) ont observé que les objets imprimés avec des matériaux céréaliers se déformaient plus largement lorsque le matériau était caractérisé par une contrainte seuil faible. Corker et ses coauteurs (2019) définissent ainsi une fenêtre d'imprimabilité d'un matériau non alimentaire selon le module de stockage et la contrainte seuil mesurée en régime oscillatoire. Il serait intéressant de mesurer la contrainte seuil pour les matériaux développés et étudier l'apport de cette information par rapport à notre critère d'imprimabilité $\tan \delta$ compris entre 0,14 et 0,16.

Vers un cahier des charges et des conseils de formulation

La gélatinisation de l'amidon et la dénaturation des protéines dans la phase continue sont deux phénomènes qui impactent tout particulièrement la viscosité des pâtes transformées par un traitement thermomécanique. La gélatinisation de la totalité des amidons dans le matériau permettrait d'augmenter le niveau de structuration des matériaux céréaliers. Le ratio eau/farine, rapport de la somme de l'eau apportée par les ingrédients et l'eau distillée ajoutée sur la quantité de farine dans la pâte est un levier de formulation pertinent pour piloter l'avancement de la gélatinisation. Dans cette discussion nous avons mis en évidence que ce ratio doit être calculé en considérant la répartition de l'eau entre les composants de la pâte pendant la gélatinisation. En augmentant la teneur en eau dans des pâtes sucrées ou pour lesquelles la farine contient une plus grande proportion d'amidon et de pentosanes, il est possible d'obtenir un matériau imprimable dont le $\tan \delta$ est proche de 0,15. Dans les formulations intégrant des ingrédients contenant des objets solides, la capacité de rétention d'eau de ces objets doit être évaluée afin d'ajuster la teneur en eau. Nous avons ainsi montré que lors de l'incorporation d'objets présentant une forte capacité de rétention d'eau, l'eau apportée par l'ingrédient ne doit pas être prise en considération dans le calcul du ratio eau/farine.

Une méthode pour estimer la capacité d'absorption d'eau de la farine, de sucre, de fibres et de protéines a été mise en place dans les travaux de Villemejeane et coauteur (2013). En mesurant l'absorption de l'eau d'une farine et d'un mélange de farine et d'ingrédients sous forme de poudres au Farinograph (Branbender), les auteurs ont pu déterminer la capacité d'absorption d'eau de chaque

ingrédient ajouté. Cette méthode pourrait être employée pour mieux comprendre la répartition de l'eau entre les ingrédients et la farine dans la pâte. L'utilisation du Mixolab (Chopin) se révèle également pertinente pour étudier comment l'eau se répartira pendant le traitement thermomécanique de la pâte par la détermination de la température de début de prise en masse et celle de la consistance maximale de la pâte pendant le traitement thermomécanique. En effet cet appareil permet de mesurer la quantité d'eau nécessaire à ajouter à la farine pour obtenir une consistance définie et d'en déduire la capacité d'absorption de la farine. Une fois le pétrissage fini, il est possible d'appliquer une rampe de température et d'étudier la prise en viscosité de la pâte pilotée par la gélatinisation et la dénaturation des protéines de gluten.

La température de prise en viscosité varie selon la capacité de rétention d'eau des composants. Pour des objets ne libérant pas leur eau, si l'on prend en compte l'eau qu'ils apportent dans le calcul de l'eau totale présente dans la pâte, la température de prise en viscosité est supérieure au témoin de pâte (farine + eau) car l'amidon dispose de moins d'eau pour gélatiniser. Si les objets sont capables de libérer l'eau au profit de l'amidon, la température de prise en viscosité est proche du témoin. On suppose que les effets du sucre sur le décalage de la température sont cumulés à l'effet de la capacité de rétention d'eau. Il serait intéressant de produire des courbes étalons par type de farine, pour des formulations farine et eau (ou farine, eau et sucre) à utiliser comme références pour anticiper les modifications des propriétés rhéologiques requises pour l'impression par l'ajout d'ingrédient.

La variation de la consistance maximale obtenue est fonction des transformations hydrothermiques de l'amidon et du gluten mais également de la contribution des objets solides à la consistance de la pâte. Dans le cas d'objets rigides et capable d'échanger l'eau au profit de l'amidon, la courbe obtenue au Mixolab est très proche de la courbe témoin, sauf post-gélatinisation où la consistance maximale est supérieure du fait de la présence des objets rigides. Dans le cas où ces objets rigides ne libèrent pas leur eau pendant la chauffe, le pic de viscosité est augmenté par rapport au témoin et décalé à une plus haute température. La limitation de cette méthode est que les effets de capacité de rétention d'eau et de la rigidité des objets sont cumulés et compensés par d'autres effets de la phase continue sur la consistance de la pâte, de façon analogue à ce qui a été mesuré dans le chapitre IV.3.

Nous avons pu montrer que pour une teneur en eau de 65%, une grande diversité de matériau contenant des ingrédients d'origines végétales ou animales pouvait être incorporée dans la formulation de matériaux imprimables. Cependant, certains composants comme les protéines sériques peuvent modifier fortement la structuration du matériau céréalier et son imprimabilité. Il est conseillé de limiter la concentration de ces ingrédients dans la formulation et d'anticiper dans le travail de sélection des ingrédients, la concentration minimale conduisant à l'agrégation de composants ou à leur gélification dans la pâte, pouvant limiter la gélatinisation. Au laboratoire, la détermination de la viscosité complexe et de $\tan \delta$ nous a permis de corréliser des mesures instrumentales aux observations de la capacité du matériau à être extrudé par le prototype et à former une couche ne s'écoulant pas sous son poids. Des méthodes de caractérisation plus simples doivent pouvoir être conçues pour la caractérisation rapide des matériaux par les partenaires industriels du projet.

Afin de déterminer la force nécessaire à l'extrusion du produit, nous proposons un dispositif composé d'une seringue maintenue sur un trépied vertical et d'un piston surmonté d'un plateau horizontal imprimé en 3D s'adaptant sur l'embout du piston. Ce plateau permet le dépôt de 3 poids de masses connues. En positionnant le piston (huilé pour favoriser le glissement) dans la seringue et en déposant un poids sur le plateau, le matériau contenu dans la seringue peut s'écouler ou non. En identifiant quelle masse est nécessaire à l'écoulement des matériaux caractérisés par une viscosité complexe de 1000, 2000 et 3000 Pa.s, nous pourrions faire une correspondance entre le poids et la gamme de viscosité du matériau testé. Si le matériau s'écoule avant déposition du poids le plus léger, il n'est pas

imprimable. S'il s'écoule une fois le poids le plus léger déposé, sa viscosité est inférieure ou égale à 1000 Pa.s. Si le matériau ne s'écoule pas après dépôt du poids le plus léger et s'écoule après dépôt du poids intermédiaire, sa viscosité est comprise entre 1000 et 2000 Pa.s. Un matériau s'écoulant après dépôt du poids le plus élevé a une viscosité comprise entre 2000 et 3000 Pa.s. Un matériau ne s'écoulant sous aucun des poids montre une viscosité supérieure à 3000 Pa.s, et vraisemblablement incompatible avec l'impression.

Afin d'approcher une valeur de $\tan \delta$, nous suggérons de développer un dispositif permettant d'appliquer une force de façon quasi-instantanée sur la pâte pour en mesurer l'élasticité et d'observer l'évolution de la pâte après application de la force pour mesurer la dissipation de l'énergie. Des méthodes empiriques inspirées de l'essai de Charpy ou d'essais de pénétration du matériau par un projectile (Mebarki et al.2007) sont des pistes intéressantes à développer pour répondre à cet objectif.

Conclusion générale et perspectives

Un projet collaboratif exemplaire en termes de partage des résultats entre partenaires

L'organisation du projet ID3AL qui visait à créer une chaîne de valeur complète, a permis de nombreuses collaborations enrichissant le projet et la thèse. L'identification des attentes consommateurs vis-à-vis de l'impression 3D, l'analyse sensorielle de produits imprimés, et l'utilisation de cette technologie pour la nutrition personnalisée ont été portées par les partenaires industriels SEB et Nutrisens et par l'équipe IHAC de notre unité de recherche. Le développement de l'imprimante domestique a principalement été réalisé par les partenaires industriels Dagoma, SEB et Bobitech. Assurer la sécurité alimentaire au long de la chaîne de production était de la responsabilité des Agromousquetaires et de l'équipe B3D de l'UMR Micalis. Dans cette chaîne, notre rôle était de produire des connaissances sur la formulation raisonnée de matériaux alimentaires en approfondissant les mécanismes de structuration des matériaux. Nous avons mis à disposition de nos partenaires nos connaissances et notre savoir-faire afin de les aider à la réalisation de leurs propres tâches et nous avons bénéficié en retour de leurs expertises. Les flèches grises dans la Figure 72 illustrent les échanges multiples entre les partenaires, qui ont été menés tout au long du projet avec un calendrier des actions sans arrêt réajusté pour optimiser l'effet de ces échanges.

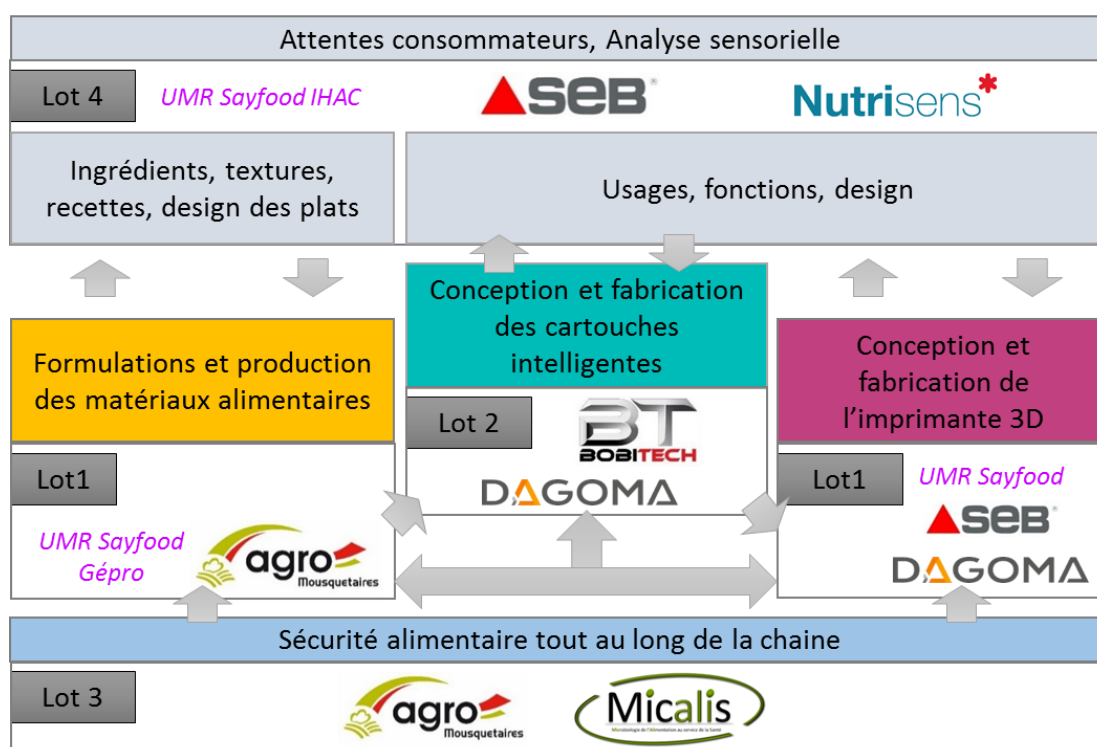


Figure 72 : Schéma de la chaîne de valeur créée par grâce au projet ID3AL. Les différents partenaires sont répartis dans les quatre lots structurant le projet. Les flèches symbolisent les interactions entre les lots.

Quelques exemples de nos contributions significatives au projet global peuvent ainsi être cités. En complémentarité des travaux que nous avons menés au laboratoire, des essais de production des pâtes et des pâtes transformées ont été réalisés à l'échelle pilote dans le cadre d'un projet étudiant. Ces essais ont mis en évidence la difficulté de changement d'échelle pour la fabrication du matériau formé par traitement thermomécanique. Ces résultats ont été intégrés par le partenaire Agromousquetaires dans la construction de la chaîne de production des cartouches.

La question de la sécurité alimentaire des pâtes a été abordée par l'étude de l'incorporation de farine bio-protégée et l'application d'un procédé de hautes pressions sur la performance microbiologique. Cette étude a été réalisée en étroite collaboration avec l'UMR Micalis et le partenaire

AgroMousquetaires. Nous avons apporté notre savoir-faire sur la composition et la préparation du mélange farine-eau. Cette étude a permis la validation de la preuve de concept.

Les connaissances sur le comportement des matériaux avant et après impression selon le procédé d'impression (à température ambiante ou à chaud) et le procédé de séchage post-impression que nous avons acquises l'ont été avec l'appui scientifique et technique de Joel Casalinho (LPGM, Centrale-Supelec). Ces apports ont orienté les partenaires industriels Dagoma, Seb et Bobitech pour la construction de l'imprimante alimentaire domestique. Cette imprimante devrait être capable d'extruder des produits à chaud et de coupler un procédé de séchage localisé porté par la buse d'impression. Après la preuve de concept d'impression d'une pâte chauffée dans notre buse chauffante (voir chapitre IV.4), une buse chauffée par des éléments sérigraphiés est en cours de développement.

Enfin, l'ensemble des mixtures simples (farine de blé-eau) et complexifiées par ajout de sucre, matière grasse, purée de fruits ou légumes, lait ou yaourt développées dans le cadre de la thèse ont été utilisées par nos collègues du laboratoire IHAC (UMR Sayfood) afin de récolter des informations sur les perceptions sensorielles de ces produits.

Des pâtes à base de farine de blé permettant l'impression en 3D d'une large gamme de produits et l'identification de plusieurs perspectives pour de futurs travaux de recherche et développement

Dans le cadre de la thèse, deux itinéraires technologiques pour la transformation de farine de blé en matériaux alimentaires ont été développés. Ils comprennent une étape de formation d'une pâte de farine de blé et une étape de traitement thermomécanique réalisée avant ou après mise en cartouche. L'application d'un traitement thermomécanique sur des pâtes de farine de blé est apparu très intéressant pour piloter la structuration et les propriétés rhéologiques de pâtes de composition variée. En effet, qu'il soit réalisé avant la mise en cartouche ou au moment de l'impression, ce traitement conduit à la gélatinisation de l'amidon et à la dénaturation des protéines, transformations hydrothermiques des polymères qui augmentent très fortement la viscosité de la pâte tout en lui permettant d'être extrudée par le prototype d'imprimante (pour une teneur en eau dans la pâte supérieure à 55% (p/p)).

L'itinéraire de transformation présentant le plus fort potentiel vis-à-vis de la diversification de la composition est l'itinéraire où le traitement thermomécanique est appliqué avant la mise en cartouche de la pâte. Dans ce cas, l'action mécanique est relativement intense et contribue à la formation d'un système particulaire dense composé de particules de pâtes collantes et déformables. Les particules de pâtes sont composées de granules d'amidon gélatinisés enchassés dans une matrice continue composée de protéines dénaturées. Cette structure s'avère particulièrement compatible avec l'impression 3D par extrusion car les particules de pâte peuvent, pendant l'impression, être déplacées les unes par rapport aux autres sans être déstructurées. Dès que le cisaillement s'arrête, en particulier après dépose du cordon, leur caractère collant permet au matériau de présenter instantanément les propriétés d'un solide qui garde donc sa forme et supporte le poids des couches ajoutées ultérieurement. Les propriétés viscoélastiques des matériaux ont été corrélées avec son comportement pendant l'extrusion et après déposition de la couche de matériau. La viscosité complexe nous permet de rendre compte de la capacité du matériau à être facilement extrudé par notre prototype pour les paramètres d'impression utilisés dans ce projet. Le module conservatif nous renseigne sur la rigidité des particules et indirectement sur les propriétés de ses éléments constitutifs (amidon très déformable, autres objets solides comme les amas de cellules végétales, les micelles de caséines ou les microgels laitiers, matrice de protéines dénaturées). Le paramètre $\tan \delta$ (rapport du

module dissipatif sur le module conservatif) rend compte du niveau de structuration du système particulaire. Il s'est révélé être un bon indicateur de l'imprimabilité des pâtes.

L'incorporation de composants complémentaires (sucre, matière grasse, purée, lait, yaourt) ou la variation de composition de la farine de blé (concentration et qualité des protéines, concentration en amidon, concentration en pentosanes) peuvent provoquer la modification des propriétés des particules collantes de pâtes et affecter l'imprimabilité du matériau pour une teneur en eau donnée. Nous avons montré qu'un levier de formulation de premier ordre pour adapter la recette afin de prendre en compte ces facteurs de variation est la modulation du rapport eau/farine dans la composition de la pâte. En excès d'eau, la totalité des granules d'amidon gélatinisent au cours du traitement thermomécanique et participent au caractère déformable des particules de pâtes. Une augmentation de la teneur en eau entraîne une augmentation de la déformabilité des granules gélatinisés mais également une moindre structuration de la matrice protéique intergranulaire ce qui conduit à une diminution de la viscosité de la pâte sans détériorer son imprimabilité. Au contraire, la limitation de la teneur en eau entraîne une augmentation de la viscosité, rendant la pâte difficilement extrudable. Une limitation de la concentration en eau crée également des conditions qui exacerbent l'effet des autres composants ajoutés. Ainsi le sucre, la matière grasse ou encore les protéines sériques diminuent le niveau de structure de la pâte (et augmentent le $\tan \delta$) qui devient non-imprimable. La répartition de l'eau entre tous les composants de la pâte joue un rôle prépondérant sur la structuration du matériau et donc sur son imprimabilité. Il est donc indispensable, lorsque l'on souhaite diversifier une recette, ou changer l'origine de la matière première, de prendre en compte cette donnée majeure. En particulier, il a été montré dans cette étude qu'il fallait prendre en compte la capacité de rétention d'eau de chaque composant de la pâte et son évolution au cours des opérations unitaires, que ce soit le traitement mécanique initial ou le traitement thermomécanique réalisé avant mise en cartouche ou dans la buse.

Pour poursuivre ce travail, il serait intéressant de continuer à étudier les effets de la quantité d'eau ajoutée et du moment de l'ajout, au cours des différentes opérations unitaires du procédé. L'intensité du traitement thermomécanique pourrait également impacter la répartition de l'eau entre les composants, l'organisation des protéines, la gélatinisation de l'amidon. Enfin, une étude visant à faire varier indépendamment la rigidité, la taille et la capacité de rétention d'eau des objets apportés par les composants complémentaires nous permettrait de mieux comprendre l'effet de l'ajout de ces ingrédients sur la microstructure, les propriétés mécaniques, le collant des particules de pâte et la rhéologie du matériau particulaire résultant.

Une large gamme de matériaux alimentaires a été développée au cours de ce projet. Le tableau suivant permet de récapituler la composition, en précisant le rapport eau-farine minimum, de toutes les pâtes dont la transformation par un traitement thermomécanique a permis l'impression d'objets 3D de bonne dimension au regard du modèle utilisé. En ajustant le ratio eau/farine, la gamme de sucre des matériaux imprimables varie de 6 à 18% (p/p), la gamme d'huile de 7,5 à 15% (p/p) et des matériaux imprimables contenaient 7,5 % d'huile et 12% de sucre. Le ratio sucre/farine et matière grasse/farine de ces recettes est comparable aux ratios d'une pâte pour biscuits laminés. La pâte formulée à partir de farine et de lait était caractérisée par une viscosité complexe supérieure à 3000 Pa.s de moindre niveau de structuration et difficilement imprimable par le prototype. La dilution de la pâte (de 60% d'eau à 65% d'eau) permet l'impression d'une pâte transformée contenant 6% de poudre de lait. La quantité de poudre de lait peut être augmentée dans la formulation sous réserve de modifier le ratio eau/farine et de ne pas se placer dans des conditions où la concentration en protéines sériques conduirait à la formation d'agrégats de protéines sériques. Il a également été possible de formuler des

pâtes transformées avec 20% de yaourt ou 20% de purée de fruits ou légumes pour une teneur en totale de 65% (p/p) de propriétés viscoélastiques proches de la pâte témoin à 65% d'eau (p/p).

Tableau 22 : Formulations des pâtes de farine de blé développées dans cette étude permettant la production d'aliments imprimés en 3D (* Farine de blé à 11,3% de protéine)

| Composition (en plus de l'eau ajoutée) | Ratio Eau/farine minimum pour des pâtes imprimables (ratio max quand connu) | Proportion de composant complémentaire (% p/p) |
|---|---|--|
| Farine de blé 11,3% de protéine | 1,43 | |
| Farine de blé 10,6% de protéine | 1,79 | |
| Farine de blé 8,3% de protéine | 1,76 | |
| Farine de blé*, sucre | 1,76 (3,10) | 6 – 18 |
| Farine de blé*, huile | 1,86 | 7,5 – 15 |
| Farine de blé*, sucre, huile | 2,34 (3,41) | 12 (sucre) + 7,5 (huile) |
| Farine de blé* et poudre de lait (PDL) | 1,76 | 6 |
| Farine de blé*, poudre de lait et isolats de protéines sériques (IPS) | 1,59 | 4 (PDL) + 1 (IPS) |
| Farine de blé* et isolats de protéines sériques | 1,38 | 5 |
| Farine de blé*, purées de fruits ou légumes | 1,49 (1,62) | 20 |
| Farine de blé*, yaourt brassé à 0% de matière grasse | 1,59 | 20 |

Les connaissances acquises sur la structuration des matériaux nous ont permis de formuler des conseils aux partenaires en s'appuyant sur un cahier des charges vis-à-vis de l'incorporation d'ingrédients et de la définition de l'imprimabilité des matériaux produits. La gamme de matériaux imprimables reste néanmoins à élargir, tant en termes de farine entrant dans la composition du mixe de base que d'objets à incorporer. Ainsi la farine de blé pourrait être remplacée par une farine d'une autre céréale ou d'une légumineuse. Toutes contiennent de l'amidon et des protéines qu'il est possible de dénaturer. Outre la diversification en termes de profil en acide aminé essentiel de ces protéines, le changement de matière première permettrait de formuler des matériaux alimentaires sans gluten, qui pourraient être attractifs pour tous les consommateurs présentant une sensibilité voire une intolérance au gluten. Parmi les composants complémentaires identifiés pour le projet ID3AL figurent les viandes et poissons. Ils devront être incorporés sous la forme d'objets de petite taille (pas plus d'une centaine de microns). Leur préparation et leur incorporation à la pâte est donc à déterminer, et les propriétés de rigidité et d'affinité à l'eau de ces petits objets ainsi que leur contribution aux propriétés du matériau à imprimer restent à étudier. Enfin, seulement quelques essais ont été réalisés pour identifier les concentrations maximales possibles sans détériorer complètement l'imprimabilité du matériau. Pour chacun d'entre eux, il serait pertinent de déterminer les concentrations critiques. La dimension sensorielle et l'appréciation par les consommateurs devront être intégrées dans ces futurs travaux.

Les aliments imprimés à partir de ces matériaux pourront être consommés tels quels ou après une étape de séchage. En effet, nous avons fait la preuve de concept de la mise en place d'un outil de séchage local couplé à la buse afin de sécher au fur et à mesure de la dépose du cordon. Selon les paramètres de séchage choisis (distance à la couche, temps d'exposition, température dans l'environnement directe de la couche), le séchage permet de développer ou non une croûte en surface et de colorer l'aliment via les réactions de Maillard et de caramélisation. Si une coloration est souhaitée, l'utilisation d'une source de chauffe infrarouge est une option qu'il serait intéressant de continuer à explorer. Par ailleurs, poursuivre les expériences de modélisation dans la buse en lien avec

le chauffage de la pâte et l'évolution de ses propriétés serait intéressant pour continuer à mettre au point la géométrie de la buse et élargir la gamme des paramètres d'impression. L'option d'une diminution du niveau de cisaillement dans la buse, notamment entre le corps large de la seringue et l'embout plus étroit, pourrait permettre d'augmenter la gamme de matériaux imprimables.

Références bibliographiques

- Abboud, A., Hosney, R.C., 1984. Differential Scanning Calorimetry of Sugar Cookies and Cookie Doughs. *Cereal Chem.* 61, 34–37
- Adams, S., Frith, W.J., Stokes, J.R., 2004. Influence of particle modulus on the rheological properties of agar microgel suspensions. *J. Rheol.* (N. Y. N. Y). 48, 1195–1213. <https://doi.org/10.1122/1.1795193>
- Aguilera, J.M., Baffico, P., 1997. Structure-mechanical properties of heat-induced whey protein/cassava starch gels. *J. Food Sci.* 62, 1048–1054. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1997.tb15035.x>
- Agyare, K., Xiong, Y., Addo, K., Akoh, C., 2004. Dynamic Rheological and Thermal Properties of Soft Wheat Flour Dough Containing Structured Lipid. *J. Food Sci.* 69, 478–487.
- Allan, M.C., Rajwa, B., Mauer, L.J., 2018. Effects of sugars and sugar alcohols on the gelatinization temperature of wheat starch. *Food Hydrocoll.* 84, 593–607. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2018.06.035>
- Alvarez, D.M., Fuentes, R., Olivares, D.M., Cuesta, F.J., Canet, W., 2014. Thermorheological characteristics of chickpea flour slurry as affected by moisture content. *J. Food Eng.* 136, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.03.014>
- Amemiya, J.I., Menjivar, J.A., 1992. Comparison of small and large deformation measurements to characterize the rheology of wheat flour doughs. *J. Food Eng.* 16, 91–108. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(92\)90022-X](https://doi.org/10.1016/0260-8774(92)90022-X)
- An, Y.J., Guo, C.F., Zhang, M., Zhong, Z.P., 2019. Investigation on characteristics of 3D printing using *Nostoc sphaeroides* biomass. *J. Sci. Food Agric.* 99, 639–646. <https://doi.org/10.1002/jsfa.9226>
- Auger, F., Morel, M.-H., Lefebvre, J., Dewilde, M., Redl, A., 2008. A parametric and microstructural study of the formation of gluten network in mixed flour–water batter. *J. Cereal Sci.* 48, 349–358. <https://doi.org/10.1016/J.JCS.2007.10.006>
- Awika, J.M., 2011. Major cereal grains production and use around the world. *ACS Symp. Ser.* 1089, 1–13. <https://doi.org/10.1021/bk-2011-1089.ch001>
- Azam, S.M.R., Zhang, M., Mujumdar, A.S., Yang, C., 2018. Study on 3D printing of orange concentrate and material characteristics. *J. Food Process Eng.* 41, e12689. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12689>
- Azim, Z., Alexander, M., Koxholt, M., Corredig, M., 2010. Influence of cross-linked waxy maize starch on the aggregation behavior of casein micelles during acid-induced gelation. *Food Biophys.* 5, 227–237. <https://doi.org/10.1007/s11483-010-9164-1>
- Azzollini, D., Derossi, A., Fogliano, V., Lakemond, C.M.M., Severini, C., 2018. Effects of formulation and process conditions on microstructure, texture and digestibility of extruded insect-riched snacks. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 45, 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.11.017>
- Bagley, E.B., Christianson, D.D., 1982. Swelling capacity of starch and its relationship to suspension viscosity-Effect of cooking time, temperature and concentration. *J. of Texture Stud.* 13, 115–126.
- Baik, O.D., Marcotte, M., 2002. Modeling the moisture diffusivity in a baking cake. *J. Food Eng.* 56, 27–36. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(02\)00144-9](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00144-9)
- Bailey, L., Lekkerkerker, H.N.W., Maitland, G.C., 2015. Smectite clay-inorganic nanoparticle mixed suspensions: Phase behaviour and rheology. *Soft Matter* 11, 222–236. <https://doi.org/10.1039/c4sm01717j>

- Bakrani Balani, S., Chabert, F., Nassiet, V., Cantarel, A., 2019. Influence of printing parameters on the stability of deposited beads in fused filament fabrication of poly(lactic) acid. *Addit. Manuf.* 25, 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.012>
- Bao, B., Chang, K.C., 1994. Carrot Pulp Chemical Composition, Color, and Water-holding Capacity as Affected by Blanching. *J. Food Sci.* 59, 1159–1161. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1994.tb14666.x>
- Bean, M.M., Yamazaki, W.T., 1978. Wheat starch gelatinization in sugar solutions. I. Sucrose: Microscopy and Viscosity effects. *Cereal Chem.* 936–944
- Bechtel, D.B., Zayas, I., Kaleikau, L., Pomeranz, Y., 1990. Size-distribution of wheat starch granules during endosperm development. *Cereal Chem.* 67, 59–63.
- Beleia, A., Miller, R.A., Hosney, R.C., 1996. Starch gelatinization in sugar solutions. *Starch/Staerke* 48, 259–262. <https://doi.org/10.1002/star.19960480705>
- Belton, P.S., 2004. New approaches to study the molecular basis of the mechanical properties of gluten. *J. Cereal Sci.* 41, 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2004.06.003>
- Berland, S., Launay, B., 1995a. Shear softening and thixotropic properties of wheat flour doughs in dynamic testing at high shear strain. *Rheol. Acta* 34, 622–625. <https://doi.org/10.1007/BF00712321>
- Berland, S., Launay, B., 1995b. Rheological Properties of Wheat Flour Doughs in Steady and Dynamic Shear : Effect of Water Content and Some Additives. *Cereal Chem.* 72, 48–52.
- Berlin, E., Kliman, P.G., Anderson, B.A., Pallansch, M.J., 1973. Water Binding in Whey Protein Concentrates. *J. Dairy Sci.* 56, 984–987. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(73\)85293-2](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(73)85293-2)
- Bertolini, A.C., 2010. *Starches : characterization, properties, and applications*. CRC Press.
- Berton, B., Scher, J., Villieras, F., Hardy, J., 2002. Measurement of hydration capacity of wheat flour: influence of composition and physical characteristics. *Powder Technol.* 128, 326–331. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(02\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(02)00168-7)
- Bloksma, A.H., 1990. Rheology of the breadmaking process. *Cereal foods world.* 35, 2, 228–236
- Blutinger, J.D., Meijers, Y., Chen, P.Y., Zheng, C., 2019. Characterization of CO₂ laser browning of dough. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 52, 145–157. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2018.11.013>
- Blutinger, J.D., Meijers, Y., Chen, P.Y., Zheng, C., Grinspun, E., Lipson, H., 2018. Characterization of dough baked via blue laser. *J. Food Eng.* 232, 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.03.022>
- Boitte, J.B., Hayert, M., Michon, C., 2013. Observation of wheat flour doughs under mechanical treatment using confocal microscopy and classification of their microstructures. *J. Cereal Sci.* 58, 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2013.07.009>
- Borowska, J., Kowalska, M., Czaplicki, S., Zadernowski, R., 2003. Effect of hydrothermal processing on carrot carotenoids changes and interactions with dietary fiber. *Nahrung - Food* 47, 46–48. <https://doi.org/10.1002/food.200390010>
- Bouzar, F., Cerning, J., Desmazeaud, M., 1997. Exopolysaccharide Production and Texture-Promoting Abilities of Mixed-Strain Starter Cultures in Yogurt Production. *J. Dairy Sci.* 80, 2310–2317. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(97\)76181-2](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(97)76181-2)
- Bouchoux, A., Gésan-Guiziu, G., Pérez, J., Cabane, B., 2010. How to squeeze a sponge: Casein micelles under osmotic stress, a SAXS study. *Biophys. J.* 99, 3754–3762. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2010.10.019>

- Boulos, N.N., Greenfield, H., Wills, R.B.H., 2000. Water holding capacity of selected soluble and insoluble dietary fibre. *Int. J. Food Prop.* 3, 217–231. <https://doi.org/10.1080/10942910009524629>
- Bourne, M.C., 1990. Basic Principles of Food Texture Measurement. In H. Faridi & J. M. Faubion (Eds.), *Dough rheology and baked product texture* (pp. 331–341). New York: Van Nostrand Reinhold/AVI.
- Broyart, B., Trystram, G., Duquenoy, A., 1998. Predicting colour kinetics during cracker baking. *J. Food Eng.* 35, 351–368. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(98\)00021-1](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(98)00021-1)
- Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S., 1998. Starch granules: structure and biosynthesis. *Int. J. Biol. Macromol.* 23, 85–112. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(98\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(98)00040-3)
- Campos, D.T., Steffe, J.F., Ng, P.K.W., 1997. Rheological behavior of undeveloped and developed wheat dough. *Cereal Chem.* 74, 489–494. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.1997.74.4.489>
- Cappelli, A., Bettaccini, L., Cini, E., 2020. The kneading process: A systematic review of the effects on dough rheology and resulting bread characteristics, including improvement strategies. *Trends Food Sci. Technol.* 104, 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.08.008>
- Capuano, E., Ferrigno, A., Acampa, I., Ait-Ameur, L., Fogliano, V., 2008. Characterization of the Maillard reaction in bread crisps. *Eur. Food Res. Technol.* 228, 311–319. <https://doi.org/10.1007/s00217-008-0936-5>
- Cayot, P., Lorient, D., 1998. *Structures et technofonctions des protéines du lait, TEC & DOC.* ed. Lavoisier.
- Cevoli, C., Panarese, V., Catalogne, C., Fabbri, A., 2020. Estimation of the effective moisture diffusivity in cake baking by the inversion of a finite element model. *J. Food Eng.* 270, 109769. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.109769>
- Champenois, Y., Rao, M.A., Walker, L.P., 1998. Influence of gluten on the viscoelastic properties of starch-gluten pastes and gels. *J. Sci. Food Agric.* 78, 127–133. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0010\(199809\)78:1<127::aid-jsfa99>3.0.co;2-k](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0010(199809)78:1<127::aid-jsfa99>3.0.co;2-k)
- Chan, S.S.L., Pennings, R.M., Edwards, L., Franks, G. V., 2020. 3D printing of clay for decorative architectural applications: Effect of solids volume fraction on rheology and printability. *Addit. Manuf.* 35, 101335. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101335>
- Chaunier, L., Guessasma, S., Belhabib, S., Della Valle, G., Lourdin, D., Leroy, E., 2018. Material extrusion of plant biopolymers_ Opportunities and challenges for 3D printing. 21, 220-233. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.03.016>
- Chen, J., Mu, T., Goffin, D., Blecker, C., Richard, G., Richel, A., Haubruge, E., 2019. Application of soy protein isolate and hydrocolloids based mixtures as promising food material in 3D food printing. *J. Food Eng.* 261, 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.03.016>
- Chevallier, M., Riaublanc, A., Cauty, C., Hamon, P., Rousseau, F., Thevenot, J., Lopez, C., Croguennec, T., 2019. The repartition of whey protein microgels and caseins between fat droplet surface and the continuous phase governs the heat stability of emulsions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 563, 217–225. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.12.001>
- Chhanwal, N., Bhushette, P.R., Anandharamakrishnan, C., 2019. Current Perspectives on Non-conventional Heating Ovens for Baking Process—a Review. *Food Bioprocess Technol.* 12, 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11947-018-2198-y>
- Cicala, G., Giordano, D., Tosto, C., Filippone, G., Recca, A., Blanco, I., 2018. Polylactide (PLA) filaments a biobased solution for additive manufacturing: Correlating rheology and thermomechanical properties with printing quality. *Materials (Basel).* 11. <https://doi.org/10.3390/ma11071191>

- Condé-Petit, B., 2001. Structural features of starch in food : a polymeric and colloidal approach. Laboratory of Food Chemistry and Food Technology, Institute of Food Science, Swiss Federal Institute of Technology.
- Considine, T., Noisuwan, A., Hemar, Y., Wilkinson, B., Bronlund, J., Kasapis, S., 2011. Rheological investigations of the interactions between starch and milk proteins in model dairy systems: A review. *Food Hydrocoll.* 25, 2008–2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.09.023>
- Contamine, A.S., Abecassis, J., Morel, M.-H., Vergnes, B., Verel, A., 1995. Effect of mixing conditions on the quality of dough and biscuits. *Cereal Chem.* 72, 516–522.
- Corker, A., Ng, H.C.H., Poole, R.J., García-Tuñón, E., 2019. 3D printing with 2D colloids: Designing rheology protocols to predict “printability” of soft-materials. *Soft Matter* 15, 1444–1456. <https://doi.org/10.1039/c8sm01936c>
- Costa, S.F., Duarte, F.M., Covas, J.A., 2017. Estimation of filament temperature and adhesion development in fused deposition techniques. *J. Mater. Process. Technol.* 245, 167–179. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.02.026>
- Costa, 2018. Les outils numériques pour une alimentation personnalisée. *Les Cahiers de la Nutrition et de la Diététique. Société Française de la Nutrition.* Vol 53 - N° 6 p295-353.
- Coussot, P., Ancey, C., 1999. Rhéophysique des pâtes et des suspensions. EDP Sciences.
- Coussot, P., Grossiord, J.-L., 2001. Comprendre la rhéologie: De la circulation du sang à la prise du béton, EDP Sciences.
- Cuq, B., Abecassis, J., Guilbert, S., 2003. State diagrams to help describe wheat bread processing. *Int. J. Food Sci. Technol.* 38, 759–766. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.2003.00748.x>
- Cust, A.E., Skilton, M.R., van Bakel, M.M.E., Halkjær, J., Olsen, A., Agnoli, C., Psaltopoulou, T., Buurma, E., Sonestedt, E., Chirlaque, M.D., Rinaldi, S., Tjønneland, A., Jensen, M.K., Clavel-Chapelon, F., Boutron-Ruault, M.C., Kaaks, R., Nöthlings, U., Chloptsios, Y., Zylis, D., Mattiello, A., Caini, S., Ocké, M.C., Van Der Schouw, Y.T., Skeie, G., Parr, C.L., Molina-Montes, E., Manjer, J., Johansson, I., McTaggart, A., Key, T.J., Bingham, S., Riboli, E., Slimani, N., 2009. Total dietary carbohydrate, sugar, starch and fibre intakes in the european prospective investigation into cancer and nutrition. *Eur. J. Clin. Nutr.* 63, S37–S60. <https://doi.org/10.1038/ejcn.2009.74>
- Dankar, I., Haddarah, A., Omar, F.E.L., Sepulcre, F., Pujolà, M., 2018. 3D printing technology: The new era for food customization and elaboration. *Trends Food Sci. Technol.* 75, 231–242. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2018.03.018>
- Datta, A.K., Ni, H., 2002. Infrared and hot-air-assisted microwave heating of foods for control of surface moisture. *J. Food Eng.* 51, 355–364. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00079-6](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00079-6)
- De Graef, V., Depypere, F., Minnaert, M., Dewettinck, K., 2011. Chocolate yield stress as measured by oscillatory rheology. *Food Res. Int.* 44, 2660–2665. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.05.009>
- De Wit, J.N., 1998. Nutritional and Functional Characteristics of Whey Proteins in Food Products. *J. Dairy Sci.* 81, 597–608. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(98\)75613-9](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(98)75613-9)
- Deeth, H.C., Tamine, A.Y., 1981. Yogurt: Nutritive and Therapeutic Aspects. *J. Food Prot.* 44, 78–86. <https://doi.org/10.4315/0362-028x-44.1.78>
- Demi, L. a Y., Savas, K., 2007. Characteristics of Carrot Juice. *J. Food Qual.* 30, 813–822.
- Derossi, A., Caporizzi, R., Azzollini, D., Severini, C., 2018. Application of 3D printing for customized food. A case on the development of a fruit-based snack for children. *J. Food Eng.* 220, 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.05.015>

- Dessev, T., Jury, V., Le-Bail, A., 2011. The effect of moisture content on short infrared absorptivity of bread dough. *J. Food Eng.* 104, 571–576. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.01.019>
- Dewaest, M., 2016. Interactions et fonctionnalités des constituants de la farine au sein de gâteaux moelleux de type cake [Thèse de doctorat confidentielle, AgroParisTech].
- Dewaest, M., Vилlemejane, C., Berland, S., Michon, C., Verel, A., Morel, M.H., 2017. Changes in protein size distribution during wheat flour cake processing. *LWT - Food Sci. Technol.* 79, 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.01.036>
- Diaz, J. V., Anthon, G.E., Barrett, D.M., 2009. Conformational changes in serum pectins during industrial tomato paste production. *J. Agric. Food Chem.* 57, 8453–8458. <https://doi.org/10.1021/jf901207w>
- Dolan, K.D., Steffe, J.F., 1990. Modeling Rheological Behavior of Gelatinizing Starch Solutions Using Mixer Viscometry Data. *J. Texture Stud.* 21, 265–294. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1990.tb00480.x>
- Domenek, S., Morel, M.-H., Redl, A., Guilbert, S., 2003. Rheological investigation of swollen gluten polymer networks: effects of process parameters on cross-link density. *Macromol. Symp.* 200, 137–146. <https://doi.org/10.1002/masy.200351014>
- Donovan, J.W., 1979. Phase transitions of the starch–water system. *Biopolymers* 18, 263–275. <https://doi.org/10.1002/bip.1979.360180204>
- Doublier, J. -L, 1981. Rheological Studies on Starch — Flow Behaviour of Wheat Starch Pastes. *Starch - Stärke* 33, 415–420. <https://doi.org/10.1002/star.19810331205>
- Dreese, P. C., Faubion, J. M., and Hosney, R. C. 1988. Dynamic rheological properties of flour, gluten, and gluten-starch doughs. I. Temperature-Dependent Changes During Heating. *Cereal Chem.* 65:348.
- Dus, S.J., Kokini, J.L., 1990. Prediction of the nonlinear viscoelastic properties of a hard wheat flour dough using the Bird–Carreau constitutive model. *J. Rheol. (N. Y. N. Y).* 34, 1069–1084. <https://doi.org/10.1122/1.550110>
- El-mashad, H.M., Pan, Z., 2016. Application of Induction Heating in Food Processing and Cooking. *Food Eng. Rev.* <https://doi.org/10.1007/s12393-016-9156-0>
- Eliasson, A.-C., 1980. Effect of Water Content on the Gelatinization of Wheat Starch B. *Starch - Stärke* 32, 270–272. https://doi.org/10.1271/nogeikagaku1924.50.7_417
- Eliasson, A.C., 1983. Differential scanning calorimetry studies on wheat starch—gluten mixtures: I. Effect of gluten on the gelatinization of wheat starch. *J. Cereal Sci.* 1, 199–205. [https://doi.org/10.1016/S0733-5210\(83\)80021-6](https://doi.org/10.1016/S0733-5210(83)80021-6)
- Eliasson, A. -C, 1986. Viscoelastic behaviour during the gelatinization of starch. I. Comparison of wheat, maize, potato and waxy-barley starches. *J. Texture Stud.* 17, 253–265. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1986.tb00551.x>
- Eliasson, A.C., 1994. Interactions between starch and lipids studied by DSC. *Thermochim. Acta* 246, 343–356. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)80101-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)80101-0)
- Eliasson, A.-C., and Larsson, K. 1993. *Cereals in breadmaking*. Marcel Dekker: New York.
- Erabit, N., Flick, D., Alvarez, G., 2014. Formation of β -lactoglobulin aggregates during thermomechanical treatments under controlled shear and temperature conditions. *J. Food Eng.* 120, 57–68. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.07.003>
- Espinosa-Muñoz, L., Renard, C.M.G.C., Symoneaux, R., Biau, N., Cuvelier, G., 2013. Structural parameters that determine the rheological properties of apple puree. *J. Food Eng.* 119, 619–626. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.06.014>

- Espinosa Brisset, L.C., 2012. Texture de la purée de pomme : influence de la structure sur les propriétés rhéologiques et la perception sensorielle - effet du traitement mécanique. [Thèse de doctorat, AgroParisTech]. HAL Id : pastel-00749695.
- Estellé, P., Michon, C., Lanos, C., Grossiord, J.L., 2011. De l'intérêt d'une caractérisation rhéologique empirique et relative. *Rhéologie* 21, 10–35.
- Famelart, M.H., Guyomarc'h, F., Morand, M., Novales, B., 2011. Agrégation protéique et propriétés gélifiantes et moussantes des protéines laitières – quoi de neuf sur le plan des connaissances ? *Innov. Agron.* 13, 117–132.
- Fan, J., Mitchell, J.R., Blanshard, J.M.V., 1999. Model for the oven rise of dough during baking. *J. Food Eng.* 41, 69–77. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(99\)00070-9](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00070-9)
- Fireteanu, V., Roehr, P., 2013. Finite element analysis of the transverse flux induction heating of moving magnetic steel sheets. 2013 - 8th Int. Symp. Adv. Top. Electr. Eng. ATEE 2013. <https://doi.org/10.1109/ATEE.2013.6563409>
- Feillet, P. (2000). Le grain de blé: composition et utilisation. (Quae, Ed.). Paris: INRA éditions.
- Fox, P.F., Brodkorb, A., 2008. The casein micelle: Historical aspects, current concepts and significance. *Int. Dairy J.* 18, 677-684. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2008.03.002>
- French, D., 1972. Fine structure of starch and its relationship to the organization of starch granules. *J. Japanese Soc. Starch Sci.* 19, 8-25. <https://doi.org/10.5458/jag1972.19.8>
- Fridrikh, S., Raquois, C., Rezaiguia, S., 1996. Rheological behaviour of concentrated suspensions of soft spheres. *J. Chim. Phys. Physico-Chimie Biol.* 93, 941–959.
- Gallant, D.J., Bouchet, B., Baldwin, P.M., 1997. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization, *Carbohydrate Polymers*.32, 177–191.
- Gally, T., Rouaud, O., Jury, V., Le-Bail, A., 2016. Bread baking using ohmic heating technology; a comprehensive study based on experiments and modelling. *J. Food Eng.* 190, 176–184. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2016.06.029>
- Gartner, E., Maruyama, I., Chen, J., 2017. A new model for the C-S-H phase formed during the hydration of Portland cements. *Cem. Concr. Res.* 97, 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.001>
- Gaukel, V., Siebert, T., Erle, U., 2017. Microwave-assisted drying, in: *The Microwave Processing of Foods: Second Edition*. Elsevier Inc., pp. 152–178. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100528-6.00008-5>
- Geera, B.P., Nelson, J.E., Souza, E., Huber, K.C., 2006. Composition and properties of A- and B-type starch granules of wild-type, partial waxy, and waxy soft wheat. *Cereal Chem.* 83, 551–557. <https://doi.org/10.1094/CC-83-0551>
- Gelber, M.K., Hurst, G., Comi, T.J., Bhargava, R., 2018. Model-guided design and characterization of a high-precision 3D printing process for carbohydrate glass. *Addit. Manuf.* 22, 38–50. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.026>
- Godoi, F.C., Prakash, S., Bhandari, B.R., 2016. 3d printing technologies applied for food design: Status and prospects. *J. Food Eng.* 179, 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.01.025>
- Guénard-Lampron, V.G., Masson, M., Leichtnam, O., Blumenthal, D., 2019. Impact of printing and post-processing parameters on the texture of 3D- printed food products. Poster. 34th EFFoST International Conference, 2020.
- Guibert-Martin, S., Jury, V., Bouchet, B., Roellens, G., Lioret, P., Le-Bail, A., 2017. Impact of the baking protocol on the structure of French crêpes. *J. Food Eng.* 196, 183–192.

- <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2016.07.002>
- Gupta, B., Revagade, N., 2007. Poly (lactic acid) fiber : An overview 32, 455–482. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005>
- Guvendiren, M., Molde, J., Soares, R.M.D., Kohn, J., 2016. Designing Biomaterials for 3D Printing 1679–1693. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b00121>
- Hackenberg, S., Jekle, M., Becker, T., 2018. Mechanical wheat flour modification and its effect on protein network structure and dough rheology. *Food Chem.* 248, 296–303. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2017.12.054>
- Hahn, C., Wachter, T., Nöbel, S., Weiss, J., Eibel, H., Hinrichs, J., 2012. Graininess in fresh cheese as affected by post-processing: Influence of tempering and mechanical treatment. *Int. Dairy J.* 26, 73–77. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2011.12.013>
- Hanneman, L.J., 2005. Chou pastries. *Patisserie.* 32, 109–111. <https://doi.org/10.1016/b978-0-7506-6928-3.50011-9>
- Hansen, L.M., Hosoney, R.C., Faubion, J.M., 1990. Oscillatory probe rheometry as tool for determining the rheological properties of starch-water systems. *J. Texture Stud.* 21, 213–224. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1990.tb00476.x>
- Harju, M., Kallioinen, H., Tossavainen, O., 2012. Lactose hydrolysis and other conversions in dairy products : Technological aspects. *Int. Dairy J.* 22, 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2011.09.011>
- Hassan, E., Wei, Y., Jiao, H., Muhuo, Y., 2013. Dynamic mechanical properties and thermal stability of poly(lactic acid) and poly(butylene succinate) blends composites. *J. Fiber Bioeng. Informatics* 6, 85–94. <https://doi.org/10.3993/jfbi03201308>
- Hérault, B. Grassie, J. Lamy, A., 2019. Transformations sociétales et grandes tendances alimentaires Centre d'études et de prospective Document de travail n° 13
- Hermansson, A.M., Svegmarm, K., 1996. Developments in the understanding of starch functionality. *Trends Food Sci. Technol.* 7, 345–353. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(96\)10036-4](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(96)10036-4)
- Hertafeld, E., Zhang, C., Jin, Z., Jakub, A., Russell, K., Lakehal, Y., Andreyeva, K., Bangalore, S.N., Mezquita, J., Blutingner, J., Lipson, H., 2019. Multi-Material Three-Dimensional Food Printing with Simultaneous Infrared Cooking. *3D Print. Addit. Manuf.* 6, 13–19. <https://doi.org/10.1089/3dp.2018.0042>
- Hesso, N., Garnier, C., Loisel, C., Chevallier, S., Bouchet, B., Le-Bail, A., 2015a. Formulation effect study on batter and cake microstructure: Correlation with rheology and texture. *Food Struct.* 5, 31–41. <https://doi.org/10.1016/J.FOOSTR.2015.03.002>
- Hesso, N., Loisel, C., Chevallier, S., Marti, A., Le-Bail, P., Le-Bail, A., Seetharaman, K., 2015b. The role of ingredients on thermal and rheological properties of cake batters and the impact on microcake texture. *LWT - Food Sci. Technol.* 63, 1171–1178. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.04.041>
- Hibberd, G.E., 1970. Dynamic viscoelastic behaviour of wheat flour doughs. Part II: Effects of water content in linear region. *Rheol. acta* Band 9, He, 497–500.
- Hirashima, M., Takahashi, R., Nishinari, K., 2004. Effects of Citric Acid on the Viscoelasticity of Cornstarch Pastes. *J. Agric. Food Chem.* 52, 2929–2933. <https://doi.org/10.1021/jf0347867>
- Hsu, E.E., Gordon, J., Davis, E.A., 1980. Water loss rates and scanning electron microscopy of model cake systems made with different emulsification systems. *J. Food Sci.* 45, 1243–1255. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1980.tb06530.x>
- Iyengar, G. V., 1982. Elemental Composition of Human and Animal Milk. a Tech. Doc. Issued By Int. At.

Energy Agency, Vienna.

- Jayant, H.K., Arora, M., 2020. Induction heating based 3D metal printing of eutectic alloy using vibrating nozzle. Springer International Publishing.975, 71-80. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-20216-3>
- Jekle, M., Becker, T., 2011. Dough microstructure: Novel analysis by quantification using confocal laser scanning microscopy. Food Res. Int. 44, 984–991. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2011.02.036>
- Jekle, M., Mühlberger, K., Becker, T., 2016. Starch-gluten interactions during gelatinization and its functionality in dough like model systems. Food Hydrocoll. 54, 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.10.005>
- Jiang, H., Zheng, L., Zou, Y., Tong, Z., Han, S., Wang, S., 2019. 3D food printing: main components selection by considering rheological properties. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 59, 2335–2347. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1514363>
- Jongen, T.R.G., Bruschke, M. V., Dekker, J.G., 2003. Analysis of dough kneaders using numerical flow simulations. Cereal Chem. 80, 383–389. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2003.80.4.383>
- Karadeniz, F., Ekşi, A., 2002. Sugar composition of apple juices. Eur. Food Res. Technol. 215, 145–148. <https://doi.org/10.1007/s00217-002-0505-2>
- Kerbage, Y., Betrouni, N., Collinet, P., Azaïs, H., Mordon, S., Dewalle-Vignion, A.-S., Merlot, B., 2017. Laser interstitial thermotherapy application for breast surgery: Current situation and new trends. The Breast. 33, 147-152 <https://doi.org/10.1016/j.breast.2017.03.016>
- Khaliq, M.H., Gomes, R., Fernandes, C., Nóbrega, J., Carneiro, O.S., Ferrás, L.L., 2017. On the use of high viscosity polymers in the fused filament fabrication process. Rapid Prototyp. J. 23, 727–735. <https://doi.org/10.1108/RPJ-02-2016-0027>
- Khodeir, M., Rouaud, O., Oge, A., Jury, V., Bail, P.L.E., Bail, A.L.E., 2020. Study of continuous cake pre-baking in a rectangular channel using ohmic heating. Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 67, 102580. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102580>
- Kilborn, R.H., Tipples, K.H., 1972. Factors affecting mechanical dough development. I. Effect of mixing intensity and work input. Cereal Chem.49, 34-47.
- Kim, H.W., Bae, H., Park, H.J., 2018. Reprint of: Classification of the printability of selected food for 3D printing: Development of an assessment method using hydrocolloids as reference material. J. Food Eng. 220, 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.10.023>
- Kim, H.W., Lee, I.J., Park, S.M., Lee, J.H., Nguyen, M.H., Park, H.J., 2019. Effect of hydrocolloid addition on dimensional stability in post-processing of 3D printable cookie dough. LWT 101, 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.11.019>
- Kiszonas, A.M., Fuerst, E.P., Luthria, D., Morris, C.F., 2015. Tracking arabinoxylans through the preparation of pancakes. Cereal Chem. 92, 37–43. <https://doi.org/10.1094/CCHEM-03-14-0042-R>
- Kjellenberg, L., 2007. Sweet and Bitter Taste in Organic Carrot. Introd. Pap. Fac. Landsc. Planning, Hortic. Agric. Sci. Swedish Univ. Agric. Sci.
- Kneifel, W., Seiler, A., Kn Eife1, W., Seile, A., 1993. Food Structure Water-holding Properties of Milk Protein Products -A Review: Water-holding properties of milk protein products-a review. Food Struct. 12, 297–308.
- Kohyama, K., Matsuki, J., Yasui, T., Sasaki, T., 2004. A differential thermal analysis of the gelatinization and retrogradation of wheat starches with different amylopectin chain lengths. Carbohydr.

- Polym. 58, 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.032>
- Kontogiorgos, V., Goff, H.D., Kasapis, S., 2008. Effect of aging and ice-structuring proteins on the physical properties of frozen flour–water mixtures. *Food Hydrocoll.* 22, 1135–1147. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2007.06.005>
- Krishnaraj, P., Anukiruthika, T., Choudhary, P., Moses, J.A., Anandharamakrishnan, C., 2019. 3D Extrusion Printing and Post-Processing of Fibre-Rich Snack from Indigenous Composite Flour. *Food Bioprocess Technol.* <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02336-5>
- Kühnl, W., Piry, A., Kaufmann, V., Grein, T., Ripperger, S., Kulozik, U., 2010. Impact of colloidal interactions on the flux in cross-flow microfiltration of milk at different pH values: A surface energy approach. *J. Memb. Sci.* 352, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.02.006>
- Kweon, M., Slade, L., Levine, H., Gannon, D., 2014. Cookie- Versus Cracker-Baking-What’s the Difference? Flour Functionality Requirements Explored by SRC and Alveography. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 54, 115–138. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.578469>
- Lagrain, B., Brijs, K., Veraverbeke, W.S., Delcour, J.A., 2005. The impact of heating and cooling on the physico-chemical properties of wheat gluten-water suspensions. *J. Cereal Sci.* 42, 327–333. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2005.06.005>
- Laiho, S., Williams, R.P.W., Poelman, A., Appelqvist, I., Logan, A., 2017. Effect of whey protein phase volume on the tribology, rheology and sensory properties of fat-free stirred yoghurts. *Food Hydrocoll.* 67, 166–177. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.01.017>
- Lanaro, M., Forrestal, D.P., Scheurer, S., Slinger, D.J., Liao, S., Powell, S.K., Woodruff, M.A., 2017. 3D printing complex chocolate objects: Platform design, optimization and evaluation. *J. Food Eng.* 215, 13–22. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2017.06.029>
- Larsson, H., Eliasson, A.C., 1996. Phase separation of wheat flour dough studied by ultracentrifugation and stress relaxation. II. Influence of mixing time, ascorbic acid, and lipids. *Cereal Chem.* 73, 25–31.
- Lassoued–Oualdi, N., 2005. Structure alvéolaire des produits céréaliers de cuisson en lien avec les propriétés rhéologiques et thermiques de la pâte : effet de la composition. [thèse de doctorat, Ensia Doctorat]. HAL Id : pastel-00003695..
- Le Bourvellec, C., Bouzerzour, K., Ginies, C., Regis, S., Plé, Y., Renard, C.M.G.C., 2011. Phenolic and polysaccharidic composition of applesauce is close to that of apple flesh. *J. Food Compos. Anal.* 24, 537–547. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.12.012>
- Le Tohic, C., O’Sullivan, J.J., Drapala, K.P., Chartrin, V., Chan, T., Morrison, A.P., Kerry, J.P., Kelly, A.L., 2018. Effect of 3D printing on the structure and textural properties of processed cheese. *J. Food Eng.* 220, 56–64. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2017.02.003>
- Lee, L., Ng, P.K.W., Whallon, J.H., Steffe, J.F., 2001. Relationship between rheological properties and microstructural characteristics of nondeveloped, partially developed, and developed doughs. *Cereal Chem.* 78, 447–452. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2001.78.4.447>
- Lefebvre, J., 2009. Nonlinear, time-dependent shear flow behaviour, and shear-induced effects in wheat flour dough rheology. *J. Cereal Sci.* 49, 262–271. <https://doi.org/10.1016/J.JCS.2008.10.010>
- Leizerson, S., Shimoni, E., 2005. Effect of ultrahigh-temperature continuous ohmic heating treatment on fresh orange juice. *J. Agric. Food Chem.* 53, 3519–3524. <https://doi.org/10.1021/jf0481204>
- Leon, A., Rosell, C.M., De Barber, C.B., 2003. A differential scanning calorimetry study of wheat proteins. *Eur. Food Res. Technol.* 217, 13–16. <https://doi.org/10.1007/s00217-003-0699-y>

- Létang, C., Piau, M., Verdier, C., 1999. Characterization of wheat flour-water doughs. Part I: Rheometry and microstructure. *J. Food Eng.* 41, 121–132. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(99\)00082-5](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00082-5)
- Leung, P.Y.V., 2017. Sugar 3D Printing: Additive Manufacturing with Molten Sugar for Investigating Molten Material Fed Printing. *3D Print. Addit. Manuf.* 4, 13–17. <https://doi.org/10.1089/3dp.2016.0045>
- Leverrier, C., Almeida, G., Espinosa-Muñoz, L., Cuvelier, G., 2016. Influence of Particle Size and Concentration on Rheological Behaviour of Reconstituted Apple Purees. *Food Biophys.* 11, 235–247. <https://doi.org/10.1007/s11483-016-9434-7>
- Leverrier, C., Almeida, G., Menut, P., Cuvelier, G., 2017. Design of Model Apple Cells Suspensions: Rheological Properties and Impact of the Continuous Phase. *Food Biophys.* 12, 383–396. <https://doi.org/10.1007/s11483-017-9494-3>
- Levine, H., Slade, L., 1990. Influences of the Glassy and Rubbery States on the Thermal, Mechanical, and Structural Properties of Doughs and Baked Products. *Dough Rheol. Baked Prod. Texture* 157–330. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0861-4_5
- Levine, H., Slade, L., 1988. Water as a plasticizer: physico-chemical aspects of low-moisture polymeric systems. *Water Sci. Rev.* 3 79–185. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511552083.002>
- Lille, M., Nurmela, A., Nordlund, E., Metsä-Kortelainen, S., Sozer, N., 2018. Applicability of protein and fiber-rich food materials in extrusion-based 3D printing. *J. Food Eng.* 220, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.04.034>
- Lindmark Månsson, H., 2008. Fatty acids in bovine milk fat. *Food Nutr. Res.* 52, 1–3. <https://doi.org/10.3402/fnr.v52i0.1821>
- Lipton, J.I., Cutler, M., Nigl, F., Cohen, D., Lipson, H., 2015. Additive manufacturing for the food industry. *Trends Food Sci. Technol.* 43, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.02.004>
- Liu, Y., Liang, X., Saeed, A., Lan, W., Qin, W., 2019. Properties of 3D printed dough and optimization of printing parameters. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 54, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2019.03.008>
- Liu, Z., Bhandari, B., Prakash, S., Mantihal, S., Zhang, M., 2019. Linking rheology and printability of a multicomponent gel system of carrageenan-xanthan-starch in extrusion based additive manufacturing. *Food Hydrocoll.* 87, 413–424. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.08.026>
- Liu, Z., Zhang, M., Bhandari, B., 2018a. Effect of gums on the rheological, microstructural and extrusion printing characteristics of mashed potatoes. *Int. J. Biol. Macromol.* 117, 1179–1187. <https://doi.org/10.1016/j.IJBIOMAC.2018.06.048>
- Liu, Z., Zhang, M., Bhandari, B., Wang, Y., 2017a. 3D printing: Printing precision and application in food sector. *Trends Food Sci. Technol.* 69, 83–94. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.08.018>
- Liu, Z., Zhang, M., Bhandari, B., Yang, C., 2017b. Impact of rheological properties of mashed potatoes on 3D printing. *J. Food Eng.* 220, 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.04.017>
- Liu, Z., Zhang, M., Yang, C. hui, 2018b. Dual extrusion 3D printing of mashed potatoes/strawberry juice gel. *Lwt* 96, 589–596. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.06.014>
- Lopez-Sanchez, P., Nijse, J., Blonk, H.C.G., Bialek, L., Schumm, S., Langton, M., 2011. Effect of mechanical and thermal treatments on the microstructure and rheological properties of carrot, broccoli and tomato dispersions. *J. Sci. Food Agric.* 91, 207–217. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4168>
- Lu, X., Zhao, J., Yang, X., Xiao, P., 2017. Morphology and properties of biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends with different viscosity ratio. *Polym. Test.*

- 60, 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.03.008>
- Lucey, J.A., Van Vliet, T., Grolle, K., Geurts, T., Walstra, P., 1997. Properties of acid casein gels made by acidification with glucono- δ -lactone. 1. Rheological properties. *Int. Dairy J.* 7, 381–388. [https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(97\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(97)00027-7)
- Lucia, O., Maussion, P., Dede, E.J., Burdío, J.M., 2014. Induction heating technology and its applications: Past developments, current technology, and future challenges. *IEEE Trans. Ind. Electron.* 61, 2509–2520. <https://doi.org/10.1109/TIE.2013.2281162>
- Lupano, C.E., 2000. Gelation of mixed systems whey protein concentrate-gluten in acidic conditions. *Food Res. Int.* 33, 691–696. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(00\)00114-9](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(00)00114-9)
- Maache-Rezzoug, Z., Bouvier, J.M., Allaf, K., Patras, C., 1998. Effect of Principal Ingredients on Rheological Behaviour of Biscuit Dough and on Quality of Biscuits. *J. Food Eng.* 35, 23–42. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(98\)00017-X](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(98)00017-X)
- Maningat, C.C., Seib, P.A., 2010. Understanding the physicochemical and functional properties of wheat starch in various foods. *Cereal Chem.* 87, 305–314. <https://doi.org/10.1094/CCHEM-87-4-0305>
- Mann, J., Schiedt, B., Baumann, A., Conde-Petit, B., Vilgis, T.A., 2014. Effect of heat treatment on wheat dough rheology and wheat protein solubility. *Food Sci. Technol. Int.* 20, 341–351. <https://doi.org/10.1177/1082013213488381>
- Manohar, R. S., Rao, P. H., 1999. Effect of mixing method on the rheological characteristics of biscuit dough and the quality of biscuits. *Eur. Food Res. Technol.* 210, 43–48. <https://doi.org/10.1007/s002170050530>
- Manohar, R.S., Rao, P.H., 1997. Effect of Mixing Period and Additives on the Rheological Characteristics of Dough and Quality of Biscuits. *J. Cereal Sci.* 25, 197–206. <https://doi.org/10.1006/JCRS.1996.0081>
- Mantihal, S., Prakash, S., Bhandari, B., 2019. Textural modification of 3D printed dark chocolate by varying internal infill structure. *Food Res. Int.* 121, 648–657. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2018.12.034>
- Massey, A., Kare, A., Niranjana, K., 2001. Air Inclusion Into a Model Cake Batter Using a Pressure Whisk: Development of Gas Hold-up and Bubble Size Distribution. *J. Food Sci.* 66, 1152–1157.
- Matignon, A., 2013. Etude des interactions physico-chimiques des ingrédients fonctionnels des crèmes desserts et de leurs impacts sur leurs microstructures et leurs propriétés sensorielles. [Thèse de doctorat, AgroParisTech]. HAL Id : tel-01899743.
- Matuda, T.G., Pessôa Filho, P.A., Tadini, C.C., 2011. Experimental data and modeling of the thermodynamic properties of bread dough at refrigeration and freezing temperatures. *J. Cereal Sci.* 53, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2010.11.002>
- McMahon, D.J., Brown, R.J., 1984. Composition, Structure, and Integrity of Casein Micelles: A Review. *J. Dairy Sci.* 67, 499–512. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(84\)81332-6](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(84)81332-6)
- McMahon, D.J., McManus, W.R., 1998. Rethinking Casein Micelle Structure Using Electron Microscopy. *J. Dairy Sci.* 81, 2985–2993. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(98\)75862-X](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(98)75862-X)
- Mebarki, A., Nguyen, Q.B., Mercier, F., Ami Saada, R., Meftah, F., Reimeringer, M., 2007. A probabilistic model for the vulnerability of metal plates under the impact of cylindrical projectiles. *J. Loss Prev. Process Ind.* 20, 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2006.09.001>
- Mellema, M., Walstra, P., Van Opheusden, J.H.J., Van Vliet, T., 2002. Effects of structural rearrangements on the rheology of rennet-induced casein particle gels. *Adv. Colloid Interface Sci.*

- 98, 25–50. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(01\)00089-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00089-6)
- Milašinović Šeremesić, M., Dokić, L., Nikolić, I., Radosavljević, M., Šoronja Simović, D., 2013. Rheological and Textural Properties of Short (Cookie) Dough Made with Two Types of Resistant Starch. *J. Texture Stud.* 44, 115–123. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12003>
- Miller, J.S., Stevens, K.R., Yang, M.T., Baker, B.M., Nguyen, D.T., Cohen, D.M., Toro, E., Chen, A.A., Galie, P.A., Yu, X., Chaturvedi, R., Bhatia, S.N., Chen, C.S., 2012. Rapid casting of patterned vascular networks for perfusable engineered three-dimensional tissues. *Nat. Mater.* 11, 1–7. <https://doi.org/10.1038/nmat3357>
- Mills, E.N.C., Wilde, P.J., Salt, L.J., Skeggs, P., 2003. Bubble formation and stabilization in bread dough. *Food Bioprod. Process. Trans. Inst. Chem. Eng. Part C* 81, 189–193. <https://doi.org/10.1205/096030803322437956>
- Moelants, K.R.N., Cardinaels, R., Jolie, R.P., Verrijssen, T.A.J., Van Buggenhout, S., Van Loey, A.M., Moldenaers, P., Hendrickx, M.E., 2014. Rheology of Concentrated Tomato-Derived Suspensions: Effects of Particle Characteristics. *Food Bioprocess Technol.* 7, 248–264. <https://doi.org/10.1007/s11947-013-1070-3>
- Mongondry, P., Tassin, J.F., Nicolai, T., 2005. Revised state diagram of Laponite dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* 283, 397–405. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.043>
- Monnet, A.-F., 2018. Optimisation de la transformation de matières premières issues de cultures associées légumineuse – blé tendre par une bonne connaissance de la physico-chimie des ingrédients et du procédé de fabrication. [Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay]. HAL Id : tel-02377633.
- Monnet, A.-F., Laleg, K., Michon, C., Micard, V., 2019a. Legume enriched cereal products: A generic approach derived from material science to predict their structuring by the process and their final properties. *Trends Food Sci. Technol.* 86, 131–143. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2019.02.027>
- Monnet, A.F., Eurieult, A., Berland, S., Almeida, G., Jeuffroy, M.H., Michon, C., 2019b. Damaged starch in pea versus wheat flours: Fragmentation behavior and contribution of fine and coarse fractions. *Cereal Chem.* 96, 465–477. <https://doi.org/10.1002/cche.10146>
- Morgan D.A., 1942. Smoke, Fire, and Flash Points of Cottonseed, Peanut, and Other Vegetable Oils. *Oil Soap* 1942. 2.
- Moussier, M., 2019. Structuration de la matière grasse dans une matrice protéique laitière en fonction de la composition et du procédé : Influence sur les propriétés du produit Marine Moussier. [Thèse de doctorat, Université Paris-Sackay]. HAL Id : tel-02294430.
- Moussier, M., Guénard-Lampron, V., Lachin, K., Moulin, G., Turgeon, S.L., Michon, C., Huc-Mathis, D., Bosc, V., 2019. What do stirred yogurt microgels look like? Comparison of laser diffraction, 2D dynamic image analysis and 3D reconstruction. *Food Struct.* 20, 100107. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2019.100107>
- Navickis, L.L., Anderson, R.A., Bagley, E.B., Regional, N., 1982. Viscoelastic properties of wheat flour doughs: variation of dynamic moduli with water and protein content. *J. Texture Stud.* 13, 249–264.
- Ng, W.L., Chua, C.K., Shen, Y.F., 2019. Print Me An Organ! Why We Are Not There Yet. *Prog. Polym. Sci.* 97, 101145. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101145>
- Ngo, T.D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K.T.Q., Hui, D., 2018. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Compos. Part B Eng.* 143, 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
- Noisuwan, A., Bronlund, J., Wilkinson, B., Hemar, Y., 2008. Effect of milk protein products on the

- rheological and thermal (DSC) properties of normal rice starch and waxy rice starch. *Food Hydrocoll.* 22, 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.01.009>
- Noisuwan, A., Hemar, Y., Wilkinson, B., Bronlund, J.E., 2011. Adsorption of milk proteins onto rice starch granules. *Carbohydr. Polym.* 84, 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.029>
- Noort, M., Van Bommel, K., Renzetti, S., 2017. 3D-printed cereal foods. *Cereal Foods World* 62, 272–277. <https://doi.org/10.1094/CFW-62-6-0272>
- Nowak, D., Lewicki, P.P., 2004. Infrared drying of apple slices. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 5, 353–360. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2004.03.003>
- Olewnik, M.C., Kulp, K., 1984. The Effect of Mixing Time and Ingredient Variation on Farinograms of Cookie Doughs. *Cereal Chem.* 61,532–537.
- Olivares, M.L., Berli, C.L.A., Zorrilla, S.E., 2013. Rheological modelling of dispersions of casein micelles considered as microgel particles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 436, 337–342. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.07.006>
- Orford, P.D., Parker, R., Ring, S.G., 1990. Aspects of the glass transition behaviour of mixtures of carbohydrates of low molecular weight. *Carbohydr. Res.* 196, 11–18. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(90\)84102-Z](https://doi.org/10.1016/0008-6215(90)84102-Z)
- Ostrowska-Ligeza, E., Marzec, A., Górska, A., Wirkowska-Wojdyła, M., Bryś, J., Rejch, A., Czarkowska, K., 2019. A comparative study of thermal and textural properties of milk, white and dark chocolates. *Thermochim. Acta* 671, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.11.005>
- Otcu, G.B., Ramundo, L., Terzi, S., 2019. State of the Art of Sustainability in 3D Food Printing. *Proc. - 2019 IEEE Int. Conf. Eng. Technol. Innov. ICE/ITMC 2019.* <https://doi.org/10.1109/ICE.2019.8792611>
- Ozge-Keskin, S., Sumnu, G., Sahin, S., 2004. Bread baking in halogen lamp-microwave combination oven. *Food Res. Int.* 37, 489–495. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2003.10.001>
- Patel, B.K., Seetharaman, K., 2006. Effect of heating rate on starch granule morphology and size. *Carbohydr. Polym.* 65, 381–385. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.028>
- Pérez, S., 2000. Structure et morphologie du grain d'amidon. *Initiation à la science des polymères*, GFP, pp.45-94, 2006.
- Pérez, S., Bertoft, E., 2010. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch/Stärke* 62, 389–420. <https://doi.org/10.1002/star.201000013>
- Perino, S., 2015. Chauffage micro-ondes comme éco-procédé en industrie agroalimentaire. *Techniques de l'ingénieur*. F3070 V1.
- Perry, P., Donald, A., 2002. The effect of sugars on the gelatinisation of starch. *Carbohydr. Polym.* 49, 155–165. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(01\)00324-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00324-1)
- Peters, J.P.C.M., Luyten, H., Alting, A.C., Boom, R.M., Van der Goot, A.J., 2015. Effect of crosslink density on the water-binding capacity of whey protein microparticles. *Food Hydrocoll.* 44, 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.09.030>
- Piili, H., 2015. A Theory of Interaction Mechanism between Laser Beam and Paper Material. *Phys. Procedia* 78, 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.11.029>
- Pinheiro, C.T., Pais, R.F., Quina, M.J., Gando-Ferreira, L.M., 2018. Regeneration of waste lubricant oil with distinct properties by extraction-flocculation using green solvents. *J. Clean. Prod.* 200, 578–587. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.282>

- Pollet, A.M.A.O., Homburg, E.F.G.A., Cardinaels, R., den Toonder, J.M.J., 2020. 3D sugar printing of networks mimicking the vasculature. *Micromachines* 11. <https://doi.org/10.3390/mi11010043>
- Polyakov, V.I., Grinberg, V.Y., Tolstoguzov, V.B., 1997. Thermodynamic incompatibility of proteins. *Food Hydrocoll.* 11, 171–180. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(97\)80024-0](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(97)80024-0)
- Pomeranz, Y., Chung, O.K., 1978. Interaction of lipids with proteins and carbohydrates in breadmaking. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55, 285–289. <https://doi.org/10.1007/BF02676944>
- Prerana, S., Anupama, D., 2020. Influence of carrot puree incorporation on quality characteristics of instant noodles. *J. Food Process Eng.* 43, 1–8. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13270>
- Purlis, E., 2010. Browning development in bakery products - A review. *J. Food Eng.* 99, 239–249. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.03.008>
- Quemada, D., 2006. Modélisation rhéologique structurelle : dispersions concentrées et fluides complexes. Lavoisier.
- Raeker, M. Ö., Gaines, C.S., Finney, P.L., Donelson, T., 1998. Granule Size Distribution and Chemical Composition of Starches from 12 Soft Wheat Cultivars. *Cereal Chem. J.* 75, 721–728. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.1998.75.5.721>
- Rao, M.A., 2007. *Rheology of Fluid and Semisolid Foods Principles and Applications*. Gustavo V. Food Engineering Series. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-9230-6_6
- Rapaille, A., Vanhemelrijck, J., 1997. Modified starches, in: *Thickening and Gelling Agents for Food*. Springer US, Boston, MA, pp. 199–229. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2197-6_10
- Rekha, M.N., Chauhan, A.S., Prabhasankar, P., Ramteke, R.S., Rao, G.V., 2013. Influence of vegetable purees on quality attributes of pastas made from bread wheat (*T. aestivum*). *CyTA - J. Food* 11, 142–149. <https://doi.org/10.1080/19476337.2012.708881>
- Robin, J.P., Mercier C., Charbonniere R., Guilbot A., 1974. Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chemistry* 51:389-402
- Rochefort R., 2002, « Modes de vie », *Revue Projet* n° 271.
- Römer, G.R.B.E., Meijer, J., 1995. Metal surface temperature induced by moving laser beams. *Opt. Quantum Electron.* 27, 1397–1406. <https://doi.org/10.1007/BF00326491>
- Roos, Y., Karel, M., 1991. Phase Transitions of Mixtures of Amorphous Polysaccharides and Sugars, *Biotechnol. Prog.* 7, 49–53.
- Rouau, X., El-Hayek, M.L., Moreau, D., 1994. Effect of an enzyme preparation containing pentosanases on the bread-making quality of flours in relation to changes in pentosan properties. *J. Cereal Sci.* 39, 55–62. <https://doi.org/10.1006/jcrs.1994.1033>
- Roussel, N., Ovarlez, G., Garrault, S., Brumaud, C., 2012. The origins of thixotropy of fresh cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 42, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.004>
- Roux, S., Courel, M., Birlouez-Aragon, I., Municino, F., Massa, M., Pain, J.-P., 2016. Comparative thermal impact of two UHT technologies, continuous ohmic heating and direct steam injection on the nutritional properties of liquid infant formula. *J. Food Eng.* 179, 36–43. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2016.02.001>
- Sablani, S.S., Marcotte, M., Baik, O.D., Castaigne, F., 1998. Modeling of Simultaneous Heat and Water Transport in the Baking Process. *LWT - Food Sci. Technol.* 31, 201–209. <https://doi.org/10.1006/fstl.1997.0360>
- Sakin, M., Kaymak-Ertekin, F., Ilicali, C., 2007. Simultaneous heat and mass transfer simulation applied to convective oven cup cake baking. *J. Food Eng.* 83, 463–474.

- <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.04.007>
- Sasaki, T., Matsuki, J., 1998. Effect of wheat starch structure on swelling power. *Cereal Chem.* 75, 525–529. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.1998.75.4.525>
- Schiedt, B., Baumann, A., Conde-Petit, B., Vilgis, T.A., 2013. Short- and long-range interactions governing the viscoelastic properties during wheat dough and model dough development. *J. Texture Stud.* 44, 317–332. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12027>
- Schijvens, E.P.H.M., Van Vliet, T., Van Dijk, C., 1998. Effect of processing conditions on the composition and rheological properties of applesauce. *J. Texture Stud.* 29, 123–143. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1998.tb00160.x>
- Schofield, J.D., 1994. Wheat proteins: structure and functionality in milling and breadmaking. *Wheat* 73–106. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2672-8_7
- Schofield, J.D., Bottomley, R.C., Timms, M.F., Booth, M.R., 1983. The effect of heat on wheat gluten and the involvement of sulphhydryl-disulphide interchange reactions. *J. Cereal Sci.* 1, 241–253. [https://doi.org/10.1016/S0733-5210\(83\)80012-5](https://doi.org/10.1016/S0733-5210(83)80012-5)
- Severini, C., Azzollini, D., Albenzio, M., Derossi, A., 2018. On printability, quality and nutritional properties of 3D printed cereal based snacks enriched with edible insects. *Food Res. Int.* 106, 666–676. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.01.034>
- Severini, C., Derossi, A., Azzollini, D., 2016. Variables affecting the printability of foods: Preliminary tests on cereal-based products. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 38, 281–291. <https://doi.org/10.1016/J.IFSET.2016.10.001>
- Shewan, H.M., Stokes, J.R., 2013. Review of techniques to manufacture micro-hydrogel particles for the food industry and their applications. *J. Food Eng.* 119, 781–792. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.06.046>
- Shewry, P.R., Tatham, A.S., Forde, J., Kreis, M., Mifflin, B.J., 1986. The classification and nomenclature of wheat gluten proteins: A reassessment. *J. Cereal Sci.* 4, 97–106. [https://doi.org/10.1016/S0733-5210\(86\)80012-1](https://doi.org/10.1016/S0733-5210(86)80012-1)
- Skjöldebrand, C., Ellbjär, C., Andersson, C.G., Eriksson, T.S., 1988. Optical properties of bread in the near-infrared range. *J. Food Eng.* 8, 129–139. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(88\)90059-3](https://doi.org/10.1016/0260-8774(88)90059-3)
- Slade, L., Levine, H., 1994. Structure-function relationships of cookie and cracker ingredients. *Sci. cookie cracker Prod.* 9, 23–141.
- Spies, R. D., and Hosene, R. C. 1982. Effects of sugars on starch gelatinization. *Cereal Chem.* 59:128-131
- Steeneken, P.A.M., 1989. Rheological properties of aqueous suspensions of swollen starch granules. *Carbohydr. Polym.* 11, 23–42. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(89\)90041-6](https://doi.org/10.1016/0144-8617(89)90041-6)
- Sumnu, G., Ndife, M.K., Bayindir, L., 1999. Temperature and Weight Loss Profiles of Model Cakes Baked in the Microwave Oven. *J. Microw. Power Electromagn. Energy* 34, 221–226. <https://doi.org/10.1080/08327823.1999.11688409>
- Sumnu, G., Sahin, S., Sevimli, M., 2005. Microwave, infrared and infrared-microwave combination baking of cakes. *J. Food Eng.* 71, 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.10.027>
- Sun, J., Zhou, W., Yan, L., Huang, D., Lin, L. ya, 2018. Extrusion-based food printing for digitalized food design and nutrition control. *J. Food Eng.* 220, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.02.028>
- Tan, J., Kerr, W.L., 2015. Rheological properties and microstructure of tomato puree subject to continuous high pressure homogenization. *J. Food Eng.* 166, 45–54.

<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.05.025>

- Tang, X., Liu, J., 2017. A comparative study of partial replacement of wheat flour with whey and soy protein on rheological properties of dough and cookie quality. *J. Food Qual.* 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/2618020>
- Tarea, S., 2005. Etude de la texture de suspensions de particules molles concentrées . Relations entre la structure , la rhéologie et la perception sensorielle : application aux purées de pommes et poires et mise au point de milieux modèles. [Thèse de doctorat, Ensia]. [theses.fr, 2005EIAA0149](https://theses.fr/2005EIAA0149).
- Tatham, A.S., Shewry, P.R., 2002. Comparative structures and properties of elastic proteins. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 357, 229–234. <https://doi.org/10.1098/rstb.2001.1031>
- Tester, R.F., Morrison, W.R., 1990. Swelling and Gelatinization of Cereal Starches . I . Effects of Amylopectin , Amylose , and Lipids. *Cereal Chem.* 67, 551–557.
- Tsai, M.L., Li, C.F., Lii, C.Y., 1997. Effects of granular structures on the pasting behaviors of starches. *Cereal Chem.* 74, 750–757. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.1997.74.6.750>
- Van der Mijnsbrugge, A., Auger, F., Frederix, S., Morel, M.-H., 2016. Image analysis of dough development: Impact of mixing parameters and wheat cultivar on the gluten phase distribution. *J. Food Eng.* 171, 102–110. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2015.10.006>
- van der Sman, R.G.M., Renzetti, S., 2019. Understanding functionality of sucrose in biscuits for reformulation purposes. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 59, 2225–2239. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1442315>
- van Marle, M.E., van den Ende, D., de Kruif, C.G., Mellema, J., 1999. Steady-shear viscosity of stirred yogurts with varying ropiness. *J. Rheol. (N. Y. N. Y).* 43, 1643–1662. <https://doi.org/10.1122/1.551065>
- Vancauwenberghe, V., Katalagianakis, L., Wang, Z., Meerts, M., Hertog, M., Verboven, P., Moldenaers, P., Hendrickx, M.E., Lammertyn, J., Nicolai, B., 2017. Pectin based food-ink formulations for 3-D printing of customizable porous food simulants. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 42, 138–150. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.06.011>
- Vanin, F.M., Lucas, T., Trystram, G., 2009. Crust formation and its role during bread baking. *Trends Food Sci. Technol.* 20, 333–343. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2009.04.001>
- Vanin, F.M., Lucas, T., Trystram, G., Michon, C., 2018. Biaxial extensional viscosity in wheat flour dough during baking. *J. Food Eng.* 236, 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.05.007>
- Vanin, F.M., Michon, C., Trystram, G., Lucas, T., 2010. Simulating the formation of bread crust in a DMTA rheometer. *J. Cereal Sci.* 51, 277–283. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2009.12.005>
- Varghese, K.S., Pandey, M.C., Radhakrishna, K., Bawa, A.S., 2014. Technology, applications and modelling of ohmic heating: a review. *J. Food Sci. Technol.* 51, 2304–2317. <https://doi.org/10.1007/s13197-012-0710-3>
- Villemejeane, C., Roussel, P., Berland, S., Aymard, P., Michon, C., 2013. Technological and sensory tools to characterize the consistency and performance of fibre-enriched biscuit doughs. *J. Cereal Sci.* 57, 551–559. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2013.03.005>
- Voon, S.L., An, J., Wong, G., Zhang, Y., Chua, C.K., 2019. 3D food printing: a categorised review of inks and their development. *Virtual Phys. Prototyp.* 14, 203–218. <https://doi.org/10.1080/17452759.2019.1603508>
- Wade, P., 1987. Biscuit baking by near-infrared radiation. *J. Food Eng.* 6, 165–175. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(87\)90022-7](https://doi.org/10.1016/0260-8774(87)90022-7)
- Wagner, M.J., Lucas, T., Le Ray, D., Trystram, G., 2007. Water transport in bread during baking. *J. Food*

- Eng. 78, 1167–1173. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.12.029>
- Wählby, U., Skjöldebrand, C., 2002. Reheating characteristics of crust formed on buns, and crust formation. *J. Food Eng.* 53, 177–184. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00154-6](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00154-6)
- Wang, L., Zhang, M., Bhandari, B., Yang, C., 2018. Investigation on fish surimi gel as promising food material for 3D printing. *J. Food Eng.* 220, 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.02.029>
- Wang, K.-Q., Luo, S.-Z., Zhong, X.-Y., Cai, J., Jiang, S.-T., Zheng, Z., 2017. Changes in chemical interactions and protein conformation during heat-induced wheat gluten gel formation. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.037>
- Wang, Y., Truong, T., Li, H., Bhandari, B., 2019. Co-melting behaviour of sucrose, glucose & fructose. *Food Chem.* 275, 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.109>
- Warner, R.D., 2017. *Lawrie's Meat Science*, 8th ed. Woodhead Publishing
- Wei, C., Zhang, J., Chen, Y., Zhou, W., Xu, B., Wang, Y., Chen, J., 2010. Physicochemical properties and development of wheat large and small starch granules during endosperm development. *Acta Physiol. Plant.* 32, 905–916. <https://doi.org/10.1007/s11738-010-0478-x>
- Weipert, D., 1990. The benefits of basic rheometry in studying dough rheology. *Cereal Chem.* 67, 311–317.
- Wong, S.S., Wicklund, R., Bridges, J., Whaley, J., Koh, Y.B., 2020. Starch swelling behavior and texture development in stirred yogurt. *Food Hydrocoll.* 98, 105274. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105274>
- Wouters, A.G.B., Rombouts, I., Lagrain, B., Delcour, J.A., 2016. Impact of casein and egg white proteins on the structure of wheat gluten-based protein-rich food. *J. Sci. Food Agric.* 96, 757–763. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7143>
- Yang, F., Zhang, M., Bhandari, B., Liu, Y., 2018a. Investigation on lemon juice gel as food material for 3D printing and optimization of printing parameters. *LWT - Food Sci. Technol.* 87, 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.08.054>
- Yang, F., Zhang, M., Prakash, S., Liu, Y., 2018b. Physical properties of 3D printed baking dough as affected by different compositions. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 49, 202–210. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2018.01.001>
- Yang, F., Zhang, M., Liu, Y., 2019. Effect of post-treatment microwave vacuum drying on the quality of 3D-printed mango juice gel. *Dry. Technol.* 37, 1757–1765. <https://doi.org/10.1080/07373937.2018.1536884>
- Yin, Y., Walker, C.E., 1995. A quality comparison of breads baked by conventional versus nonconventional ovens: A review. *J. Sci. Food Agric.* 67, 283–291. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740670302>
- Yu, L., Christie, G., 2001. Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. *Carbohydr. Polym.* 46, 179–184. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00301-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00301-5)
- Zanoni, B., Peri, C., Pierucci, S., 1993. A study of the bread-baking process. I: A phenomenological model. *J. Food Eng.* 19, 389–398. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(93\)90027-H](https://doi.org/10.1016/0260-8774(93)90027-H)
- Zhang, L., Lou, Y., Schutyser, M.A.I., 2018. 3D printing of cereal-based food structures containing probiotics. *Food Struct.* 18, 14–22. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2018.10.002>

Annexes

Annexe I : Valorisation des travaux de thèse

Publications

Additive Manufacturing of food products: Study of the heat transfer inside the nozzle during extrusion. Proceedings of the 22nd International Drying Symposium. Accepté en avril, 2020.

Stabilizing highly hydrated wheat flour doughs by adding water in two steps. Journal of cereal science. Soumis en septembre, 2020

Conférence

Masbernat L.; Berland S.; Almeida G.; Michon C. Improvement of the stability of wheat flour doughs containing a high water content: interest of a two-steps structuring-process. Oral communication at the International Symposium of Food Rheology and Structure, 2019, Zurich

Annexe II: Article accepté. Proceedings of the 22nd International Drying Symposium

Additive Manufacturing of food products: Study of the heat transfer inside the nozzle during extrusion

Masbernat, L.^a; Casalinho, J.^b; Regnier, M.^c; Berland, S.^a; Michon, C.^a; Almeida, G.^{a*}

^a Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91300, Massy, France

^b Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, 91190, Gif-sur-Yvette, France

^c Dagoma, 87 rue du Fontenoy, 59100, Roubaix, France

*E-mail of the corresponding author: giana.almeida@agroparistech.fr

Abstract

The present work focus on the Additive Manufacturing of food, specially on physicochemical properties of the product during extrusion. In order to control this process, an instrumented nozzle was developed in the context of the present work. This nozzle is equipped by several thermocouples, assuring a precise control/measure of the product's temperature during printing.

The printing product here studied is a dough composed of vegetal protein and starch. Changes in physicochemical properties of this dough caused by the increase of the temperature during extrusion are discussed. Unlike the 3D printing of thermoplastic polymers, changes in physicochemical and structural properties of dough during extrusion are irreversible. Thus, a deep understanding of the coupling process/product is essential to control the quality of the printed product.

Keywords: food 3D printing; Fused Deposition Modeling; dough; gluten; starch; viscosity.

1. Introduction

The interest to apply Additive Manufacturing to food and pharmaceutical domains is growing since the past 10 years. In these fields, this technology is an interesting tool to make products with controlled structure and texture, having a good knowledge of the composition of the printed material.

Fused Deposition Modeling (FM) is the most used technology of 3D printing in food sector. In this technology, printing parameters and physicochemical properties of the printable product play an important role on the quality of the final product [1]. Among the printing parameters, temperature control is a key parameter in both extrusion process and post-deposition drying [2].

The viscosity of the printed material is of major importance, as it drives the behaviour of the material during the extrusion and during the building of the object by forming a layer that supports the weight of consecutive deposited layers. Most of the printable food product have viscosities dependent on the temperature profile. In the case of the dough studied in the present work, the viscosity is mainly a function of the gluten network, starch granules state and the interactions between these two elements. The formation of the gluten network depends on various factors such as mixing time, flour-to-water ratio and mechanical stresses applied during mixing [3-4]. In the dough, starch granules are dispersed in the gluten network. These granules exhibit a semi-crystalline structure composed of glucose polymers. Starch granules can lose their semi-crystalline structure when submitted to a hydrothermal treatment. The transition from an ordered state to a disordered state is called gelatinization. Swelling of starch granules is observed during hydrothermal treatments in excess of water, increasing of the viscosity of the dough by a factor of 10 when the temperature is above 60°C [5-7].

The present work focus on extrusion of a dough composed of vegetal proteins and starch. A 3D printer equipped with an instrumented nozzle was specially developed in the context of the present work. Thus, the temperature profil of the dough during extrusion can be studied.

Physicochemical properties of doughs changed with temperature variations (starch gelatinization / protein denaturation / browning through Maillard reaction and caramelization...) and moisture content. The quality of the final printed product is a function of the complex process/product coupling.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Wheat flour (14.6% of moisture content and 11.3% of proteins) and distilled water at room temperature were mixed together to form a dough using a planetary mixer (KSS45 EOB CLASSIC, Kitchenaid, USA) equipped with the leaf device. The production process consisted in two steps of water addition. A first amount of water was added to flour and mixed at speed 4 for 3 minutes in the mixer to obtain a dough of 0.50 kg water/kg total product (moisture content, wet basis). A second amount of water was next added to this dough and mixed (speed 4) 12 minutes more to produce a dough with the targeted water content of 0.55 kg water/kg total product. This process was develop in a previous work to enhance the stability of the dough over time and prevent phase separation of the dough when left in the cartridge [8].

Using a dynamic stress rheometer Carri-Med CLS² 100 (TA Instruments, USA) with a cone-plate geometry of 4 cm of diameter, a 4° angle and 106 µm set as the gap, the complexe viscosity (η^*) of the dough was measured at 160 (± 10) Pa.s at 1Hz, 20°C and for 0.2% of applied strain (in linear viscous region of the tested dough, identified by preliminary strain sweeps).

After preparation, the dough was immediately put into a syringe and plugged to the 3D printer.

2.2. Methods

In the present work, the process used to printing is the FDM technology. A 3D printer was specially built by Dagoma (Roubaix, France) (Fig. 1). The printer is equipped with an instrumented nozzle, in which measure the inlet temperature and to control/measure the outlet temperature.

The printing parameters applied in the present work were: extruder speed of 2mm/min, 84°C as outlet temperature (printing temperature). The outlet temperature was chosen in order to gelatinise the starch during the residence time of the dough inside the nozzle. Preliminary work (DSC measurements) indicated that the gelatinization temperature of starch in our dough is of about 65°C. The residence time (\square) of the dough inside the nozzle was of 30 minutes and 50 seconds. Before printing, the moisture content (obtained by desiccation, at 105°C for 24 h) and microstructure properties (Zeiss microscope, white light and polarised light) of the printed material were determined.

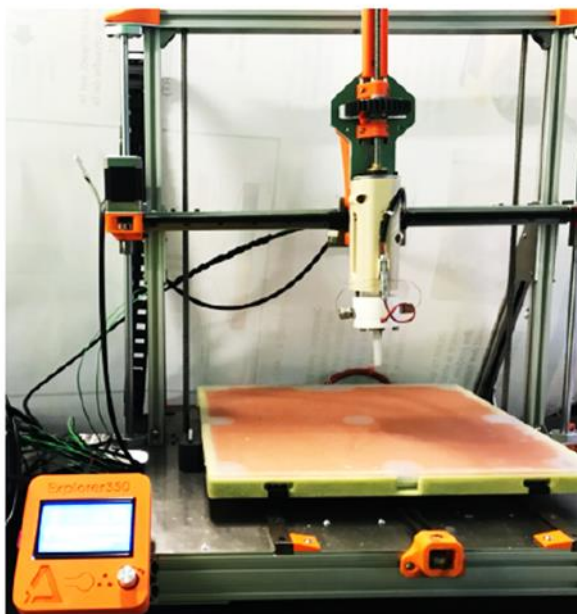


Fig. 1 Prototype of 3D food printer used in the present work.

3. Results

Mesurement of the dough's temperature inside the nozzle during the printing can be observed in Figure 2. The inlet temperature is constant (T_i of 20.4°C \pm 0.5°C) during the test. The low heat capacity of the dough (specific heat capacity, c_p , of 2.7 J g⁻¹ °C⁻¹ [9]) contributes for this behavior. This is an important information, since, for microbiological aspects, It could be better to ensure a low temperature in the dough inside the syringe. Concerning the outlet temperature (T_o), the transient state was of 180 s. This information is important in order to better control the first printing steps. Then, the steady state is achieved and the mean outlet temperature of the dough is of 86.9 °C (\pm 1.3°C) . This figure also shows pictures of the printed doudh before and after heat treatment. It is interesting to note the change of the dough's texture with the increase of the temperature, indicanting that the coupling moisture content/printing temperature/residence time was appropriate to increase the dough's viscosity during extrusion.

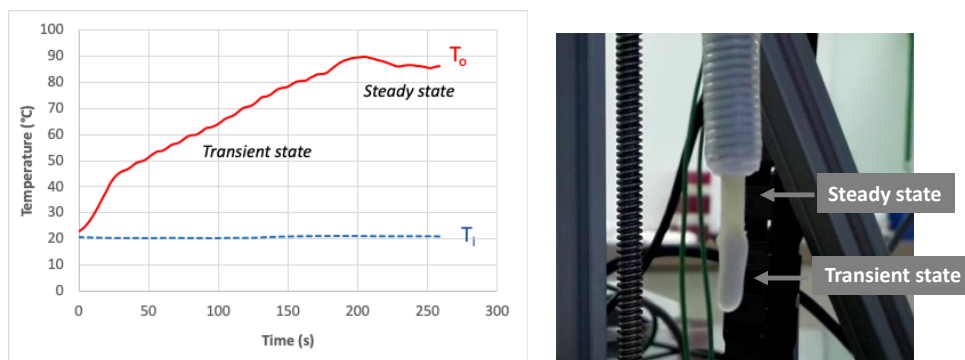


Fig. 2 Temperature profile of the dough inside the nozzle during printing. T_i : inlet temperature; T_o : outlet temperature (left). Image of the dough after extrusion (right).

One of the main objectifs of the present work was to obtain a printed product wich keeps its shape after extrusion. For this, the viscosity of the dough must increase during extrusion. Figure 3 shows phase transitions of the main components of dough (gluten and starch) in function of temperature and moisture content of the dough. The change in the dough's moisture content during extrusion is also reported in this figure (1 → 2). It can be observed that the dough cross the phase transitions of its main components (gluten denaturation and starch gelatinization) during extrusion, resulting in polymers in melted state. The structure of the dough is thus changed when passing through the nozzle.. This figure also shows the physical and structural behavior of the dough when passing though the nozzle. It is interesting to note that one must adjust the coupling residence time/printing temperature/water content in other to obtain gluten denaturation, starch gelatinization and swelling (and consequentily the increase of the dough's viscosity). With these changes in polymers states, the water in the dough is removed from the matrix toward starch, reducing the mobility of particles in the dough. Thus, the viscosity of the changed from 160 Pa.s to approximaety 12000 Pa.s (obtained in a dough heated in the rheometer for same heating rate compared to the printer).

The main factor causing the increase of the dough's viscosity during hydrothermal treatment is the starch swelling. Figure 4 shows the starch of the dough before and after extrusion. When starches are in the native state, they exhibits a Maltese cross when observed under polarized light. Indeed, due to the high degree of molecular order of starch granules, they are birefringent. As the same image is observed under white light and under polarized light, it can be observed that all granules present maltese cross before extrusion (B). The swelling of the starch granules caused by the thermal treatment inside the nozzle can also be observed (C). The majority of starch granules present in the dough lost their birefringence during the extrusion (D). It proves that the coupling residence time/printing temperature/water content was efficient to gelatinizing almost the majority of the starch present in the dough.

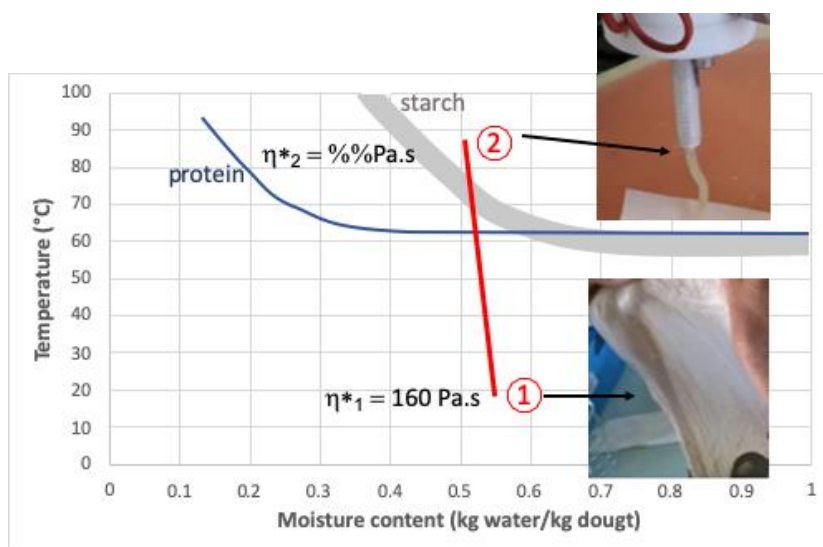


Fig. 3 Dough's physicochemical changes during extrusion: inlet (1) and outlet (2) of the nozzle. Phase transition of protein (blue line) and starch (gray line).

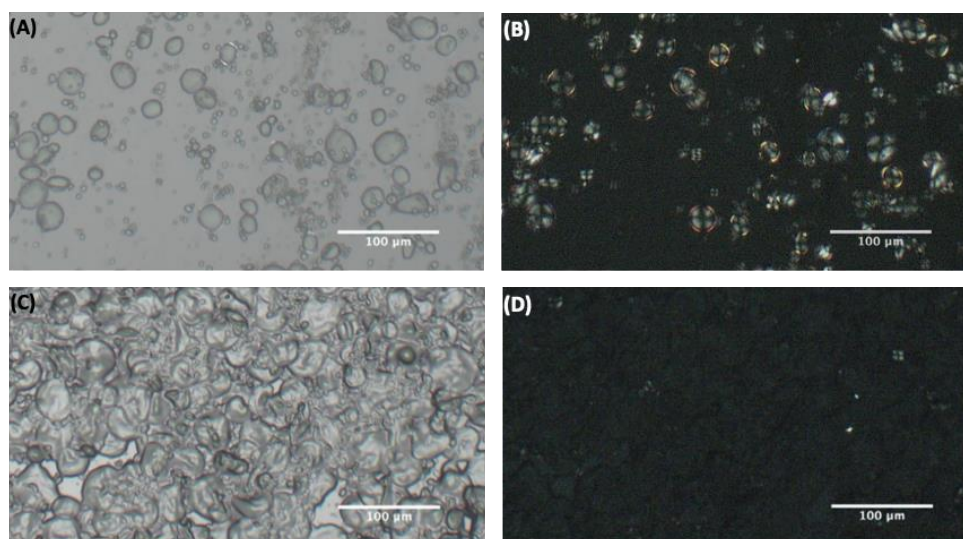


Fig. 4 Starch granules of the dough before (A, B) and after (C, D) passing through the nozzle. White light (left); polarised light (right).

4. Conclusions

This work focus on the additive manufacturing of food. More precisely, on the physicochemical changes in the printing product during extrusion. The increase of the temperature during extrusion caused an increase of the dough's viscosity (from 160 Pa.s to 12000 Pa.s). This final dough's viscosity is required to ensure the deposition of layers that retain their final shape after printing. Important changes in the dough occurred during its passage through the nozzle (mainly starch gelatinization, starch swelling and gluten denaturation), proving that the residence time and nozzle's temperature applied were enough to cause these changes. Further work will apply simulation tools to predict the dough's behavior during extrusion. The present paper shows that a deep understanding of the coupling process/product is essential to control the quality of the printed product.

5. Funding

This work was supported by FUI ID3AL.

6. Nomenclature

FDM : Fused Deposition Modeling

Greek letters

| | | |
|----------|-------------------|------|
| τ | residence time | s |
| η^* | complex viscosity | Pa.s |

Subscripts

| | |
|---|--------|
| i | inlet |
| o | outlet |

7. References

- [1] Severini, C.; Derossi, A.; Azzollini, D. Variables affecting the printability of foods: Preliminary tests on cereal-based products. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 2016, 38, 281–291.
- [2] Sun, J.; Zhou, W.; Yan, L.; Huang, D.; Lin, L-Y. Extrusion-based food printing for digitalized food design and nutrition control. *Journal of Food Engineering* 2018, 220, 1-11.
- [3] Auger, F.; Morel, M. H.; Lefebvre, J.; Dewilde, M.; Redl, A. A parametric and microstructural study of the formation of gluten network in mixed flour-water batter. *Journal of Cereal Science* 2008, 48(2), 349–358. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2007.10.006>
- [4] Lee, L.; Ng, P. K. W.; Whallon, J. H.; Steffe, J. F. Relationship between rheological properties and microstructural characteristics of nondeveloped, partially developed, and developed doughs. *Cereal Chemistry* 2001, 78(4), 447–452. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2001.78.4.447>
- [5] Bloksma, A.H. Rheology of the breadmaking process. *Cereal foods world* 1990, 35, 2, 228-236
- [6] Deslandes, F.; Plana-Fattori, A.; Almeida, G.; Moulin, G.; Doursat, C.; Flick, D. Estimation of individual starch granule swelling under hydro-thermal treatment. *Food Structure*, 22, Available online 21 September 2019. doi.org/10.1016/j.foostr.2019.100125
- [7] Dolan, K.D.; Steffe, J. F. Modeling rheological behavior of gelatinizing starch solutions using mixer viscometry data. *Journal of Texture Studies* 1990, 21, 265–294.
- [8] Masbernat L.; Berland S.; Almeida G.; Michon C. Improvement of the stability of wheat flour doughs containing a high water content: interest of a two-steps structuring-process. Oral communication at the International Symposium of Food Rheology and Structure, 2019, Zurich.
- [9] Matuda, T.G; Pessôa Filho, P.A.; Tadini, C.C. Experimental data and modeling of the thermodynamic properties of bread dough at refrigeration and freezing temperatures. *Journal of Cereal Science* 2011, 53 (1), 126-132.

Titre : Mise au point de matériaux alimentaires imprimables en 3D permettant la création de recettes innovantes

Mots clés : impression 3D, aliment, formulation, procédé, amidon, protéines

Résumé : L'impression 3D par extrusion présente un fort potentiel pour la production automatisée d'aliments de propriétés nutritionnelles et organoleptiques précisément contrôlées. Pour construire l'objet comestible, le matériau alimentaire est extrudé en une couche de matière continue ne se déformant pas sous sa masse après déposition ni sous la masse des couches de matière déposées ensuite. L'imprimabilité du matériau repose sur ses propriétés rhéologiques et structurales. L'objectif de ce travail était de formuler des matériaux céréaliers permettant l'impression d'aliments de composition et de texture variées en structurant à façon des pâtes de blé par des leviers de formulation et de procédé.

Les modifications structurales des protéines et de l'amidon et leurs interactions sont au cœur des mécanismes de structuration des pâtes de blé et des produits céréaliers. La démarche de recherche a consisté à développer des itinéraires technologiques de transformation de la farine de blé en aliment imprimé, en faisant varier la teneur en eau dans la pâte

et en appliquant différents procédés mécaniques, thermomécaniques et thermiques. La relation entre la structure des matériaux obtenus et leurs propriétés rhéologiques a été étudiée en combinant des méthodes d'analyse microscopique, thermique et rhéologique. Des essais d'impression avec un prototype d'imprimante alimentaire ont permis de mettre en évidence les propriétés rhéologiques liées à une bonne qualité d'impression des objets. La complexification de la formulation du matériau par des ingrédients usuels dans le domaine céréalier (sucre, matière grasse, protéines laitières) et des ingrédients plus structurés (purées de fruits et légumes, yaourt brassé) a permis d'identifier un levier de formulation et des points d'attention pour la production de ces matériaux en maintenant leur qualité d'impression.

Ce travail souligne l'intérêt de la démarche de formulation raisonnée pour piloter l'imprimabilité de matériaux de composition variée et la texture d'aliments imprimés en 3D.

Title : Formulation of 3D printable edible materials for creative of innovative recipes

Keywords : 3D printing, food, formulation, process, starch, proteins

Abstract : Extrusion based 3-D printing is a high potential technology regarding the automated manufacturing of well-controlled organoleptic and nutritive properties foods. In order to elaborate such edible product, the nutritional material is extruded and deposited in a continuous layer which must not deform under its own weight or that of the successive deposited layers. The printability of the material depends upon its rheological and structural properties. The aim of this work was to elaborate cereal materials in view of 3-D impression of various composition and texture food products, by structuring wheat doughs thanks to formulation and process based levers. The structural changes of proteins and starch and their interactions are the key phenomena responsible of the structuration of wheat doughs and cereal products. The methodology proposed consisted in developing different process paths of wheat flour in a printed product, by varying the water content of the dough and applying different mechanical, thermal or thermo-mechanical processes.

The relation between the structure of the obtained products and their rheological properties was investigated combining microscope, thermal and rheological analyses. Tests with a food printer prototype have allowed to relate the rheological properties and the quality of the printing. Further complexification of the formulation with usual ingredients in cereal food processing (sugar, fat, milk proteins) and with more structured materials such as fruit or vegetables puree, stirred yogurt) has permitted to identify a formulation lever and some key points for the production of these materials with a good printing quality. This work emphasizes the interest of a tailored formulation in order to monitor the printability of various composition materials and the texture of 3-D printed food products.