



Une information locale et dynamique pour l'étude des transports & des structures dans les aliments solides

T. Lucas

► To cite this version:

T. Lucas. Une information locale et dynamique pour l'étude des transports & des structures dans les aliments solides. Sciences de l'environnement. HDR, Sciences pour l'ingénieur, Spécialité Génie des Procédés, Université de Nantes, 2007. tel-02605487

HAL Id: tel-02605487

<https://hal.inrae.fr/tel-02605487>

Submitted on 16 May 2020

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

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

UNIVERSITÉ DE NANTES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE L'UNIVERSITÉ DE NANTES

ÉCOLE DOCTORALE
MÉCANIQUE, THERMIQUE ET GÉNIE CIVIL

N° attribué par la bibliothèque

Année 2007

**UNE INFORMATION LOCALE ET DYNAMIQUE
POUR L'ÉTUDE
DES TRANSPORTS & DES STRUCTURES
DANS LES ALIMENTS SOLIDES**

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Discipline : Sciences pour l'Ingénieur

Spécialité : Génie des Procédés

*présentée
par*

Tiphaine LUCAS

Table des matières

AVANT-PROPOS.....	3
1 CURRICULUM VITAE ET LISTE DES PUBLICATIONS	5
2 CONSTRUCTION D'UNE ACTIVITE DE RECHERCHE AU SEIN DU TR IRMFOOD	11
2.1. LA THEMATIQUE DE RECHERCHE « IRM-FOOD ».....	11
2.2. DEVELOPPER DES METHODES DE MESURE IRM QUANTITATIVES POUR L'ETUDE DE PROCEDES.....	12
2.3. DEFINIR LES PROCEDES A ETUDIER	14
2.4. CONSTRUIRE UN PARTENARIAT SCIENTIFIQUE EN GENIE DE PROCEDES	15
3 ACTIVITES DE RECHERCHE : APERÇU GENERAL	16
3.1. REFRIGERATION, CONGELATION, STOCKAGE PAR IMMERSION	18
3.2. CONGELATION, STOCKAGE DES PATONS DE PAIN	19
3.3. REFRIGERATION, CONGELATION DES PAINS PRECUITS.....	21
3.4. CUISSON DE PATES A PAIN FERMENTEES	21
3.5. MISE AU POINT DE METHODES DE MESURE.....	25
3.5.1 <i>Modèles de connaissance comme outils d'aide à la conception expérimentale</i>	25
3.5.2 <i>Méthodes IRM et RMN, quantitatives ou semi-quantitatives</i>	27
4 GESTION D'UNE ACTIVITE DE RECHERCHE	35
4.1. GESTION DE PROJET : DU MONTAGE A LA VALORISATION	35
4.2. DEMARCHE QUALITE EN RECHERCHE.....	35
5 ACTIVITES DE FORMATION	37
5.1. ENCADREMENT.....	37
5.2. ENSEIGNEMENT	38
6 ANALYSE ET PERSPECTIVES SCIENTIFIQUES: UNE INFORMATION LOCALE ET DYNAMIQUE POUR L'ETUDE DES RELATIONS TRANSPORTS-STRUCTURES DANS LES ALIMENTS SOLIDES	39
6.1. INTRODUCTION	39
6.2. TRANSFERT ET TRANSPORT D'EAU.....	41
6.2.1 <i>Structure poreuse et contribution de la phase gazeuse au transport d'eau global</i>	42
6.2.2 <i>Compartmentation de la phase liquide et diversité des modes de transport d'eau</i>	45
6.3. TRANSPORT D'AUTRES MOLECULES.....	51
6.3.1 <i>Imprégnation en huile dans les produits frits</i>	52
6.3.2 <i>Transport de petits solutés</i>	54
6.4. TRANSFERT ET TRANSPORT THERMIQUE	57
6.5. MODIFICATIONS (DE STRUCTURE) DE LA MATIERE.....	61
6.5.1 <i>Changement d'état (du premier ordre) de l'eau</i>	62
6.5.2 <i>Autres structures moléculaires</i>	69
6.6. UNE NECESSAIRE EVOLUTION DU TRAVAIL DE RECHERCHE ?.....	75
6.6.1 <i>Interactions expérience-modèle : tirer profit des enseignements des modèles de connaissance...</i>	75
6.6.2 <i>Vers une explicitation plus concrète des besoins expérimentaux</i>	78
6.6.3 <i>Un travail au sein d'une équipe multi-compétences</i>	82
6.6.4 <i>Capitalisation et mutualisation des efforts entre équipes de recherche</i>	83
6.6.5 <i>Rester en accord avec les enjeux industriels ou sociétaux</i>	84
6.7. CONCLUSION	86
REFERENCES.....	88
ANNEXE 1 –LISTE DES STAGIAIRES ET SUJETS DE STAGE	101
ANNEXE 2 –SELECTION D'ARTICLES DE RANG A ET COMMUNICATIONS A COMITE DE LECTURE	document à part

Avant-propos

Ce mémoire se compose de deux parties.

La première présente un bilan synthétique de mes activités de recherche et de formation. Elle est couverte par les chapitres 1 à 5. Les publications issues de ce travail sont listées dans le chapitre 1 et une sélection d'articles est fournie en annexe 2 (document relié à part). La liste des doctorants et post-doctorants que j'ai co-encadrés est aussi incluse au chapitre 1 ; la liste des stagiaires que j'ai co-encadrés est donnée en annexe 1.

La deuxième partie (chapitre 6) présente une analyse, principalement bibliographique, sur la place de données locales, acquises en dynamique, dans les recherches menées en génie des procédés alimentaires (GPA). L'échelle locale reste très relative : pour un produit qui mesure plusieurs centimètres, elle va de l'échelle millimétrique –pour accéder à des profils (de température, de teneur en eau, ...) qui restent encore peu fréquents– et elle descend jusqu'à une échelle moléculaire, à laquelle se jouent les réactions biochimiques et enzymatiques, qui interagissent avec les transports thermiques et de matière.

Cette réflexion a été sous jacente au développement de mes activités de recherche au sein de la Thématique de Recherche (TR) IRM-Food. Elle est née en réaction à la fois à la lourdeur de la démarche expérimentale à mettre en œuvre pour obtenir des données quantitatives en Imagerie par Résonance Magnétique (IRM), et au besoin initial de focaliser mon activité de recherche sur un ou des procédés qui exploiterai(en)t pleinement l'information contenue dans ces images IRM. Cet effort de rédaction est pour moi l'occasion de rassembler certains de ces éléments de réflexion, et de les valider sur d'autres sujets de recherche, actuellement porteurs ou qui mériteraient d'être développés en GPA. Avec la volonté d'enrichir aussi la réflexion, je me suis efforcée à donner plusieurs exemples de techniques d'imagerie, sans pour autant être exhaustive. Parce que mon expérience est à la base de cette réflexion, j'insisterai, malgré tout, sur l'intérêt de l'imagerie IRM.

Les techniques d'imagerie restent encore peu intégrées en GPA alors qu'elles permettraient d'approfondir notre compréhension des mécanismes de transformation des aliments. Ceci passe en partie par une meilleure prise en compte des structures existantes (structures moléculaires, systèmes multiphasiques, structures cellulaires...) et de leur évolution en cours de process. Dans cette analyse, l'échelle moléculaire a été intégrée dans la mesure où les modifications de structure à cette échelle sont à l'origine des structures rencontrées aux échelles supérieures. C'est également à cette échelle que se jouent les qualités nutritionnelles et sanitaires du produit alimentaire, et donc l'interfaçage entre une recherche académique et une recherche appliquée aux demandes sociales actuelles. S'intéresser au couplage entre transports et structures nous amènera à adopter une approche multi-échelle, comme actuellement développée dans d'autres domaines. C'est dans ce type d'approche que je souhaiterais m'investir à l'avenir.

La première partie reste très factuelle, et représentative avant tout des phases de montage de mon activité de recherche au sein du TR IRM-Food. La deuxième partie reste pour moi au cœur du bilan réalisé pour cette préparation d'HDR. Compte-tenu de l'étendue du sujet, cette réflexion reste modeste et la mise en œuvre n'est pas forcément approfondie. C'est pour moi un nouveau point de départ, qui mérite avant discussion.

1 Curriculum Vitae et liste des publications

LUCAS Tiphaine

Cemagref, Institut de Recherche pour l'Ingénierie de l'Agriculture et de l'Environnement

UR 'Technologie des Équipements Agro-alimentaires'

17 avenue de Cucillé, F-35044 Rennes cedex

Tel : 02.23.48.21.77, Fax : 02. 23.48.21.15

email : tiphaine.lucas@cemagref.fr

Date de naissance:

28 décembre 1970

Nationalité:

Française

FORMATION

- 1998 : Diplôme de doctorat en 'Génie des Bio-Procédés', ENGREF, Paris.
Mention très honorable et les félicitations du Jury. Prix 'Sadi Carnot'-1999¹.
- 1994 : Diplôme d'ingénieur du Génie Rural des Eaux et Forêts (ENGREF), Paris.
- 1994 : Diplôme d'Études Approfondies (DEA) en 'Dynamique et Structure des Matériaux, Génie des procédés'. Université de Montpellier II.
- 1993 : Diplôme d'Ingénieur Agronome de l'Institut National d'Agronomie de Paris-Grignon (INAPG)

EXPERIENCES PROFESSIONNELLES

■ ACTIVITES DE RECHERCHE

1995-1996. CIRAD, Montpellier. UR 'Technologie et Procédés alimentaires'.

1996-1998. Cemagref, Antony. UR 'Génie des Procédés Frigorifiques'.

L'activité de recherche portait sur la réfrigération et la congélation des aliments ainsi que leur formulation par contact avec des solutions aqueuses concentrées. Cette recherche a été le cœur de ma thèse de doctorat. Elle incluait à la fois une caractérisation expérimentale et une modélisation des transferts couplés de chaleur et de matière intervenant entre le produit immergé et la solution réfrigérante. Elle a également été incluse dans deux projets bilatéraux (Portugal, Argentine) et une action concertée européenne sur la qualité des produits surgelés tout au long de la chaîne du froid (CT96-1180).

1998-présent: Cemagref, Rennes. UR 'Technologie des Équipements Agro-alimentaires'

Ma mission est d'y développer des projets de recherche utilisant les techniques RMN (relaxation en spectroscopie RMN et imagerie IRM) en vue de mieux caractériser les transferts thermiques et de matière au cours des procédés agroalimentaires et les changements de structure des produits qui y sont associés.

Cette recherche est menée au sein d'une équipe pluridisciplinaire (TR IRMFood) réunissant des compétences en physico-chimie, en analyse et traitement des signaux, et en analyse et traitement d'images (10 permanents). Elle porte principalement sur les produits céréaliers (congélation-décongélation, fermentation, cuisson, réhydratation) et a été structurée avec de la participation à deux projets nationaux (AQS, Canal) et un projet européen en cours.

¹ Ce prix, décerné par l'Institut International du Froid, récompense le meilleur de travail de doctorat sur la période 1995-99 en Thermodynamique appliquée aux domaines d'application du Froid.

■ Co ENCADREMENT de THESES et de POST-DOCTORAT

- **A. Le Déan.** Caractérisation de l'eau dans les produits laitiers : dispersions et des gels égouttés et congelés. 1998-2000. INAPG. Co-encadrement avec F. Mariette et M. Marin.
- **A. Grenier.** Caractérisation par IRM et modélisation des transferts thermiques dans une structure alvéolaire évolutive. Application à la congélation-décongélation des pâtes crues surgelées. 2000-2003. Université de Nantes, Ecole Doctorale Mécanique, Thermique et Génie Civil, spécialité Génie des Procédés. Co-encadrement avec A. Le Bail et M. Hayert.
- **M. Wagner.** Suivi local et dynamique par IRM de la cuisson du pain et étude des mécanismes contrôlant la mise en place de la structure alvéolaire. 2002-2005. Ecole doctorale ABIES, Paris. Co-encadrement avec G. Trystram.
- **F. Vanin.** Étude de la formation de la croûte et de son rôle de contrainte mécanique dans l'expansion des produits céréaliers. 2006-2009. Ecole doctorale ABIES, Paris. Co-encadrement avec G. Trystram.

Post doctorats :

- **S. Grimault.** Évaluation de la technique IRM bas champ pour étudier le transport thermique dans des matrices biologiques. 2000-2001, co-encadrement avec F. Mariette.
- **L. Zhang.** Rôle de la croûte sur le développement de la structure alvéolaire du pain en cours de cuisson. 2005-2006.
- **D. Grenier.** Mécanismes d'expansion des bulles au cours de la cuisson. 2006-2009.

■ ACTIVITES d'EXPERTISE

Expertise de projets nationaux : AQS (2001), ACTIA (2001, 2002), cofecub (2004)

Expertise pour la Direction Générale de la Recherche de la Commission Européenne :

- évaluation à mi-parcours de projets de recherche et de projets CRAFT (11/2003)
- évaluation de propositions de projet SSA (appels d'offre 1B en 03/2004 et 2B en 11/2004)
- évaluation de propositions de projet STREP (appel d'offre FOOD3B en 03/2005)

■ AUTRES ACTIVITES

Déléguée Qualité pour l'UR Technologie des Équipements Agroalimentaires (2003-présent)

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Mes activités de recherche sur ces dix dernières années ont fait l'objet d'un total de **36** publications dans des revues de rang A, dont 19 en premier auteur et 10 en second.

Ces publications sont réparties entre **13** journaux différents, s'adressant à différentes communautés scientifiques, celles du génie des procédés et du génie alimentaire d'une part, et celles de la RMN et de l'IRM d'autre part, plus rarement celle d'une filière produit spécifique. Cette diversité de journaux est aussi le résultat d'une recherche de panachage au sein d'une même communauté scientifique. Parmi les journaux privilégiés, sont : ***Journal of Food Engineering*** (génie des procédés alimentaires), ***Journal of Agriculture and Food Science*** (RMN) et ***Journal of Magnetic Resonance Imaging*** (IRM toutes applications confondues). On notera deux articles dans deux journaux réputés au sein de leur communauté : ***International Journal of Heat and Mass Transfer*** et ***Journal of Magnetic Resonance***.

A ces publications viennent se rajouter **4** chapitres de synthèse dans des ouvrages scientifiques et un certain nombre de communications à des congrès nationaux et internationaux.

■ Publications – Revues de rang A

2007

Wagner, W., Loubat, M., Sommier, A., Le Ray, D., Davenel, A., Collewet, G., Broyart, B., Quintard, H., Trystram, G., Lucas, T. (2007). MRI study of bread baking: experimental device and MRI signal analysis. <i>International Journal of Food Science and Technology</i> . In press.	P1
Wagner, W., Lucas, T. , Doursat, C., Flick, D., Trystram, G. (2007). Mathematical modelling of heat and mass transport and expansion during bread baking. I. Conceptual and mathematical model. Submitted to <i>AIChE Journal</i> .	P2
Wagner, W., Lucas, T. , Doursat, C., Flick, D., Trystram, G. (2007). Mathematical modelling of heat and mass transport and expansion during bread baking. II. Simulation and experimental verification. Submitted to <i>AIChE Journal</i> .	P3
Wagner, W., Quellec, S., Trystram, G., Lucas, T. (2007). MRI assessment of local expansion in bread crumb during baking. submitted to <i>Journal of Cereal Science</i> .	P4
Zhang, L., Doursat, C., Flick, D., Lucas, T. (2007). Relating water loss, crust formation and porosity during dough baking. Submitted to <i>International Journal of Food Engineering</i> .	P5
Zhang, L., Lucas, T. , Doursat, C., Flick, D., Wagner, M.J. (2007). Effect of crust constraints on bread expansion and CO ₂ release. <i>Journal of Food Engineering</i> .80(4) : 1302-1311	P6
Grenier, A., Lucas, T. , Davenel, A., Cambert, M., Le Bail, A., Mariette, F. (2007). Assessment of NMR relaxation times and ice fraction in frozen dough. Submitted to <i>Journal of Agricultural and Food Chemistry</i> .	P7
Grenier, A., Lucas, T. , Hayert, M., Davenel, A., Le Bail, A. (2007). Thawing of frozen dough cylinders with spatially-varying boundary conditions: modelling and experimental validation with MRI data. Submitted to <i>Journal of Food Engineering</i> .	P8
Lucas, T. , Le Ray, D., Mariette, F. (2007). NMR assessment of water absorption during soaking of breakfast cereals. Submitted to <i>Journal of Agriculture and Food Chemistry</i> .	P9
Bohuon, P., Lucas, T. (2007). Model-free estimation of mass fluxes based on concentration profiles. II. Effect of noise on the concentration profile and the time resolution. <i>Journal of Food Engineering</i> . 80(3): 754-762.	P10
Lucas, T. , Le Ray, D., Peu, P., Wagner, M., Picard, S. (2007). A new method for continuous assessment of CO ₂ released from dough baked in ventilated ovens <i>Journal of Food Engineering</i> . 81(1):1-11.	P11
Lucas, T. , Quellec, S., Lippens, V., Mariette, F. (2007). MRI measurement of water gradient in food: quality control assessment protocol. <i>Magnetic Resonance Imaging</i> . accepted.	P12
Lucas, T. , Le Ray, D., Mariette, F. (2007). Kinetics of water absorption and solute leaching during soaking of breakfast cereals. <i>Journal of Food Engineering</i> . 80(2): 377-384.	P13

2006

Wagner, W., Lucas, T. , Le Ray, D., Trystram, G. (2006). Water transport in bread during baking. <i>Journal of Food Engineering</i> . 78(4): 1167-1173.	P14
--	-----

2005

Lucas, T. , Grenier, A., Quellec, S., Le Bail, A., Davenel, A. (2005). MRI quantification of ice gradients in dough during freezing or thawing processes. <i>Journal of Food Engineering</i> . 71(1): 98-108.	P15
Le Bail, A., Monteau, J.Y., Lucas, T. , Chargelègue, A., Reverdy, Y. (2005). Impact of selected process parameters on crust flaking of frozen part-baked bread. <i>Journal of Food Engineering</i> . 69(4): 503-509.	P16
Lucas, T. , Le Ray, D., Davenel, A. (2005). Chilling and freezing of part-baked breads. I. An MRI	P17

signal analysis. <i>Journal of Food Engineering</i> . 70(2) 139-149.	
Lucas, T., Quellec, S., Le Bail, A., Davenel, A. (2005). Chilling and freezing of part-baked breads. II. Experimental assessment of water phase changes and of structure collapse. <i>Journal of Food Engineering</i> . 70(2) 151-164.	P18
Lucas, T., Bohuon, P. (2005). Model-free estimation of mass fluxes based on concentration profiles. I. Presentation of the method and of a sensitivity analysis. <i>Journal of Food Engineering</i> . 70(2) 129-137.	P19
Lucas, T., Mariette, F., Wagener, M., Barey, P. (2005). NMR assessment of mix and ice creams. I. Effect of formulation on liquid water and ice. <i>International Dairy Journal</i> . 15(10) 1064-1073.	P20
Lucas, T., Mariette, F., Le Ray, D., Barey, P. (2005). NMR assessment of mix and ice creams. II. Effect of formulation on liquid and solid fat. <i>International Dairy Journal</i> . 15(12) 1225-1233.	P21
Mariette, F., Lucas, T. (2005). NMR signal analysis to attribute the components to the solid/liquid phases present in mixes and ice creams. <i>Journal of Agriculture and Food Chemistry</i> . 53(5) 1317-1327.	P22
2004	
Lucas, T., Mariette, F., Dominiawsyk, S., Le Ray, D. (2004). Water, ice and sucrose behaviour in frozen sucrose-protein solutions as studied by ¹ H NMR. <i>Food Chemistry</i> . 84(1) 77-89.	P23
Grimault, S., Lucas, T., Quellec, S., Mariette, F. (2004). Quantitative measurement of temperature by proton resonance frequency shift at low field. A general method to correct non-linear spatial and temporal phase deformations. <i>Journal of Magnetic Resonance</i> . 170(1) 79-87.	P24
2003	
Grenier, A., Lucas, T., Collewet, G., Le Bail, A. (2003). Assessment by MRI of Local Porosity in Dough During Proving. Theoretical Considerations and Experimental validation Using a Spin-Echo Sequence. <i>Magnetic Resonance Imaging</i> . 21(9) 1071-1086.	P25
Le Bail, A., Boillereau, L., Davenel, A., Hayert, M., Lucas, T., Monteau, J.Y. (2003). Phase transition in foods: effect of pressure and methods to assess or control phase transition. <i>Innovative Food Science and Emerging Technologies</i> . 4, 15-24.	P26
2001	
Le Dean, A., Mariette, F., Lucas, T., Marin, M. (2001). Assessment of the state of water in reconstituted milk protein dispersions by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). <i>Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie</i> . 34, 299-305.	P27
Lucas, T., Chourot, J. M., Bohuon, P., Flick, D. (2001) Freezing and thawing of a porous medium in contact with a concentrated aqueous liquid at low temperature: numerical modelling of the coupled heat and mass transfer. <i>International Journal of Heat and Mass Transfer</i> 44, 2093-2106.	P28
2000	
Lucas, T., Chourot, J. M., Raoult-Wack, A. L., Flick, D. (2000) Modelling and control of thawing phenomena in solute-impregnated frozen foods. <i>Journal of Food Engineering</i> 45, 219-224.	P29
Lucas, T., Favier, C., Chourot, J. M., Guilpart, J., Raoult-Wack, A. L., Ben Aim, R. (2000) Immersion chilling and freezing of a porous medium. <i>International Journal of Food Science and Technology</i> 35, 583-598.	P30
Chourot, J. M., Lauwers, J., Massoji, N., Lucas, T. (2000) Behaviour of Green beans during the immersion chilling and freezing process. <i>International Journal of Food Science and Technology</i> 36, 179-187.	P31
1999	
Lucas, T., Flick, D., Raoult-Wack, A. L. (1999) Mass and thermal behaviour of the food surface during immersion freezing. <i>Journal of Food Engineering</i> 41(1) 23-32.	P32
Lucas, T., Francois, J., Bohuon, P., Raoult-Wack, A. L. (1999) Factors influencing solute	P33

impregnation during immersion cold storage of apples in NaCl/sucrose solutions. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*. 32, 327-332.

1998

Lucas, T., Raoult-Wack, A. L. (1998) Immersion chilling and freezing in aqueous refrigerating media: review and future trends. *International Journal of Refrigeration* 21(6) 419-429.

P34

Lucas, T., Francois, J., Raoult-Wack, A. L. (1998) Transport phenomena in immersion-cooled apples. *International Journal of Food Science and Technology* 33, 489-499.

P35

1996

Lucas, T., Raoult-Wack, A. L. (1996) Immersion chilling and freezing: phase change and mass transfer in model food. *Journal of Food Science* 61(1) 127-131.

P36

■ Chapitres de synthèse dans des ouvrages scientifiques

Lucas, T., Grenier, A., Collewet, G., Davenel, A. (2007). NMR imaging of dough. in G. Webb, T. Asakura, H. Saito, I. Ando, J. Krane, M. Utz, P.S. Belton, C.E. Mountford, D. Craik, M. Aursand (Eds.), **Handbook of Modern Magnetic Resonance** (pp. 1785-1790). Surrey: Kluwer Academic Publishers.

B1

Lucas, T., Wagner, M., Quéllec, S., Davenel, A. (2007). NMR imaging of bread and biscuit. in G. Webb, T. Asakura, H. Saito, I. Ando, J. Krane, M. Utz, P.S. Belton, C.E. Mountford, D. Craik, M. Aursand (Eds.), **Handbook of Modern Magnetic Resonance** (pp. 1773-1777). Surrey: Kluwer Academic Publishers.

B2

Lucas, T., Chourot, J.M., Goli, T., Raoult-Wack, A. L. (2001) Hydro/immersion cooling/freezing. In **Advances in Food Refrigeration**, ed. D.-W. Sun (pp. 220-263). Surrey: Leatherhead Food RA.

B3

Torreggiani, D., **Lucas, T.,** Raoult-Wack, A. L. (2000) Pre-treatments of fruits and vegetables. In **Managing Frozen foods**, ed. C. Kennedy (pp. 157-179). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

B4

■ Communications dans des congrès nationaux et internationaux²

2006

Wagner, M.J., Zhang, L., Quéllec, S., Doursat, C., Flick, D., Trystram, G., & **Lucas*, T.** (2006). Role of the crust formation on local expansion during bread baking. in G. Campbell, M. Scanlon, L. Pyle (Eds.), II^d International Congress on "**Bubbles in Food**" (in press). Windmere, UK.

C1

Zhang*, L., Lucas, T., Doursat, C., Flick, D., & Le Ray, D. (2006). CO₂ release during baking as a relevant/irrelevant response parameter for monitoring the bubble opening. in G. Campbell, M. Scanlon, L. Pyle (Eds.), II^d International Congress on "**Bubbles in Food**" (in press). Windmere, UK.

C2

2004

Lucas, T.*, Grenier, A., Quéllec, S., Collewet, G., Le Bail, A., Davenel, A. (2004). Use of MRI for the characterisation of the bread process. 12th ICC Cereal & Bread Congress, Harrogate, UK.

C3

Wagner, W., **Lucas, T.,** Davenel, A., Broyart, B., Collewet, G., Trystram, G. (2004). Study of bread baking process: MRI experimental data. IXth International Congress on Engineering and Food ICEF9, Montpellier, France, 496-501.

C4

Grenier, A., Hamiti, K., Masgoret, A., Le Bail, A., Hayert, M., **Lucas, T.** (2004). Modelling of bread dough proving using confocal microscopy and MRI. IXth International Congress on Engineering and Food ICEF9, Montpellier, France, 261-265.

C5

Lucas, T., Grenier, A., Quéllec, S., Collewet, G., Le Bail, A., Davenel, A. (2004). Use of Magnetic Resonance Imaging for the characterization of the bread process. IXth International Congress on Engineering and Food ICEF9, Montpellier, France, 443-448.

C6

Lucas*, T., Le Ray, D., Mariette, F. (2004). NMR assessment of water transport in breakfast cereals: a

C7

² avec ou sans comité de lecture confondus. Les contributions ayant fait l'objet d'une communication orale sont repérées par un astérisque après l'auteur qui présentait. Les communications sélectionnées pour la publication d'un ouvrage sont repérées en gras.

quantitative approach. IXth International Congress Engineering and Food ICEF9, Montpellier, **France**, 225-230.

2003

Grenier*, A., Lucas, T., Davenel, A., Collewet, G., Le Bail, A. (2003). Comparison of two sequences: spin-echo and gradient echo for the assessment of dough porosity during proving. in P.S. Belton, A.M. Gil, G.A. Webb, D. Rutledge (Eds.), *Magnetic resonance in food science* (pp. 136-143). London: The Royal Society of London.

C8

Grenier, A., **Lucas, T.**, Hayert, M., Davenel, A., Le Bail, A. (2003). Mathematical modelling and MRI validation of heat transfer in a dough stick during freezing and thawing. **21st International Congress of Refrigeration**, Washington, **USA**.

C9

Le Bail*, A., Hayert, M., Monteau, J.Y., **Lucas, T.** (2003). Refrigeration in the bread making industry; a mini review applied to dough, bread and pastry. **IBA 2003 - workshop** on Frozen Bakery Technology, Dusseldorf, **Germany**.

C10

Le Bail*, A., Grenier, A., Hamdami, N., Hayert, M., **Lucas, T.**, Monteau, J.Y. (2003). Refrigeration in the bread making industry: a mini-review on frozen dough and frozen part-baked bread. **21st International Congress of Refrigeration**, Washington, **USA**.

C11

2001

Lucas*, T., Rodrique, M., Grimault, S., Cambert, M., Mariette, F. (2001). Suivi par IRM d'un changement de structure lié à un transfert thermique dans un produit alimentaire - Application à la coagulation thermique du blanc d'oeuf. **VIM Visualisation Images Modélisation**, 15-17 May, Nancy, **France**. Ed. Tec & Doc Lavoisier « Récents Progrès en Génie des Procédés ».

C12

Raoult-Wack*, A.L., Vitrac, O., Trystram, G., Lucas, T. (2001). Water mediated phenomena in some multi-functional food processes. in W. Berk, R.B. Leslie, P.J. Lillford, S. Mizrahi (Eds.), *Water science for food, health, agriculture and environment* (pp. 241-254). Lancaster: Technomic Publishing Co., Inc.

C13

Lucas, T., Chourot, J. M., Flick, D. (2001). Modélisation des transferts couplés de chaleur et de soluté lors de la congélation par immersion de produits alimentaires. In **VIII^e Congrès Francophone de Génie des Procédés**, 17-19 October, Nancy, **France**. Ed. Tec & Doc Lavoisier « Récents Progrès en Génie des Procédés ».

C14

2000

Lucas*, T., Dominiawsyk, S., Mariette, F., Alvarez, G. (2000). ¹H NMR assessment of water behaviour in ice cream. **VIIIth International Congress Engineering and Food ICEF8**, Puebla, **Mexico**, Sheffield Academic Press.

C15

Chourot, J. M., **Lucas, T.**, Moreau, A.S., Flick, D. (2000). Modélisation 2D de la congélation des produits alimentaires : application à la congélation par immersion. **Congrès français de Thermique, SFT 2000**, 15-17 mai 2000, Lyon, **France**.

C16

1999

Lucas*, T., Chourot, J. M., Flick, D., Raoult-Wack, A. L., Ben Aim, R. (1999). Effect of pre-crusting on solute uptake during immersion freezing. **XXth International Congress of Refrigeration**, Sydney, **Australia**, ed. IIR, pp. 3241-48 (paper 685).

C17

Mariette, F., Rodriguez, S., **Lucas, T.**, Marchal, P. (1999). Influence de la déshydratation sur la répartition cellulaire de l'eau étudiée par relaxométrie RMN. **XI^e Rencontres Scientifiques et Technologiques des Industries Alimentaires (AGORAL)**, Nantes, **France**, ed. Tec & Doc, pp. 417-422.

C18

Lucas*, T., Mariette, F. (1999). Osmotic dehydration of apple cylinders as studied by NMR relaxometry. **European Concerted Action** on The Preservation of Frozen Food Quality and Safety Throughout the Distribution Chain, Milan, **Italy**, ed. European Community.

C19

1998

Lucas*, T., Chourot, J. M., Bohuon, P., Raoult-Wack, A. L., Flick, D. (1998). Demarch for modelling heat and mass transfer during immersion chilling and freezing. **European Concerted Action** on The Preservation of Frozen Food Quality and Safety Throughout the Distribution Chain, Athens, **Greece**, ed. European Community.

C20

1997

Lucas*, T., Sereno, A., Billiard, F., Raoult-Wack, A. L. (1997). Immersion of foods in concentrated solutions: a process for chilling, freezing and formulating. **VIIth International Congress on Engineering and Food ICEF7**, Brighton, **United Kingdom**, ed. Sheffield Academic Press, 2, pp. F5-8.

C21

Crémille, I., Gaillard, J. M., **Lucas*, T.**, Raoult-Wack, A. L., Chourot, J. M., Commere, B. (1997). Process and product innovation in the cold chain: methods of marketing R&D projects. **European Concerted Action** on The Preservation of Frozen Food Quality and Safety Throughout the Distribution Chain, Leeds, **UK**, ed. European Community.

C22

Lucas*, T., Francois, J., Spiazzi, E., Lahon, M. C., Raoult-Wack, A. L. (1997). Soaking treatments to improve frozen food quality and stability. **European Concerted Action** on The Preservation of Frozen Food Quality and Safety Throughout the Distribution Chain, Montpellier, **France**, ed. European Community.

C23

1996	
Lucas*, T., Raoult-Wack, A. L. (1996). Immersion chilling and freezing: a promising process for chilling, freezing and/or formulating. Danone workshop , Massy, France .	C24
Lucas*, T., Raoult-Wack, A. L. (1996). Formulation chilling and freezing of foods through low temperature soaking processes. European Concerted Action on The Preservation of Frozen Food Quality and Safety Throughout the Distribution Chain, Ancona, Italy , ed. European Community.	C25
1995	
Lucas*, T., Sereno, A., Raoult-Wack, A. L. (1995). Control of impregnation phenomena during quick immersion chilling and freezing. XIXth International Congress of Refrigeration , The Hague, the Netherlands , ed. IIR, 2, pp. 242-247.	C26
Lucas, T., Raoult-Wack, A. L. (1995). Soaking in concentrated aqueous solutions for chilling, freezing and direct formulation. II^d European Congress on Food Freezing , York, UK .	C27
Polhau, W., Figueiredo, A., Sereno, A., Lucas, T., Raoult-Wack, A. L. (1995). Computer prediction of temperature profiles in a gelatin model during immersion chilling and freezing. Ist Congresso Ibero-Americano de Engenharia de Alimentos , Campinas, Bresil .	C28

2 Construction d'une activité de recherche au sein du TR IRMFood

2.1. La Thématique de Recherche « IRM-Food »

La thématique de recherche (TR) « IRMFood » a pour mission de développer les techniques RMN et IRM en vue d'une meilleure caractérisation des structures alimentaires et de leur mise en place en cours de procédé.

Elle a été créée en 1989 avec le recrutement d'A. Davenel et le démarrage de la thèse de F. Mariette. En 1996, les axes de recherche en place couvraient deux filières-produit, les produits laitiers et les produits carnés (viande de porc et poisson gras). L'acquisition à cette même période de l'imageur IRM bas champ (Open Siemens, 0.2T) a marqué un tournant dans le développement des axes scientifiques du TR. L'intégration en 1997 de Guylaine Collewet vient combler un premier besoin en développement de traitement d'images. L'axe de recherche en GPA (génie des procédés alimentaires) est parallèlement développé pour exploiter l'information spatiale et dynamique contenue dans les images IRM. Les premiers objets d'étude en procédé ont été la synérèse des caillés de lait (projet EU-TIROS) et la maturation des fromages (thèse CIFRE). Mon intégration au TR IRMFood a lieu à l'été 1998, sur un profil de poste de chargé(e) de recherche en « IRM et GPA ». La mise en place de cette activité de recherche, à l'interface entre les deux disciplines RMN/IRM et GPA, a demandé au préalable :

- le développement de méthodes de mesure RMN/IRM quantitatives, présentant un intérêt pour la caractérisation des transferts de matière, de chaleur dans les produits alimentaires, et les changements de structure associés (section 2.2) ;
- l'identification de procédés pour lesquels le manque d'informations à l'échelle locale, acquises en dynamique était le levier principal, et pouvait être pallié par IRM (section 2.3).

2.2. Développer des méthodes de mesure IRM quantitatives pour l'étude de procédés

Cet objectif de quantification a été atteint au croisement de différentes démarches :

- l'inventaire des sources de variation du signal de relaxation RMN et l'évaluation de leur contribution respective

L'origine du contraste dans une image IRM dépend à la fois de paramètres d'acquisition (séquence d'impulsion et valeurs des paramètres associés) et de paramètres intrinsèques au produit (densité protonique, temps de relaxation). Ces derniers paramètres RMN dépendent à leur tour de la composition chimique, de la température, de la structure moléculaire... Attribuer le contraste observé en IRM, à la composition chimique plutôt qu'à la température par exemple, peut être facilité par une caractérisation par RMN des différentes parties anatomiques du produit, en fonction des conditions de mise en œuvre (température, pH...) (Mariette, 2004). Cette démarche nécessite à son tour une connaissance (la plus exhaustive possible) des processus étudiés et des facteurs d'influence. Un certain nombre de petits projets internes, menés en collaboration avec F. Mariette (RMN de produits congelés, déshydratés par immersion...) ont facilité mon initiation à cette démarche dès le démarrage de mon activité.

- le développement de méthodes pour relier le contraste IRM préférentiellement à une variable d'intérêt pour le suivi d'un procédé de transformation des aliments : teneur en eau, température, porosité, fraction de glace, ...

Une fois l'inventaire des sources de variation du contraste IRM réalisé, l'enjeu est alors d'arriver à les « découpler ». La stratégie à adopter peut aller d'un choix de paramètres RMN fortement corrélés à la variable étudiée (par exemple, la phase avec la température ou la relative indépendance d'un rapport d'écho à la densité protonique) en passant par le développement d'une méthode complète de correction (par exemple, corriger l'effet de la température pour suivre la porosité en cours de fermentation). Dans ce dernier cas, l'analyse bibliographique que j'ai réalisée au démarrage de mon activité de recherche a fait ressortir l'absence fréquente de calibration du signal IRM avec les paramètres à étudier, surtout lorsqu'il s'agissait de transformations couplées. Ce constat était expliqué par la nature pionnière de ces travaux, mais aussi par la lourdeur du développement pour aboutir à des méthodes IRM quantitatives.

L'approche adoptée a donc été progressive. Les opérations de transformation ne mettant en œuvre qu'une seule modification majeure ont d'abord été étudiées : transfert d'eau seul (section 3.5.2.5), transfert thermique seul (section 3.5.2.2), fermentation en l'absence de transfert thermique et de matière (section 3.5.2.3). Puis le cas de deux modifications majeures a été abordé : transfert thermique couplé à un changement de structure moléculaire comme pour la coagulation du blanc d'œuf (section 3.5.2.4), transfert thermique couplé à un changement de phase comme dans le cas de la fermentation en conditions réelles.

La méthode développée a été comparée si possible avec une autre méthode de mesure, plus conventionnelle. Cette étape de validation passe souvent par la mise en place d'expérimentations dédiées. Si elle ajoute à la lourdeur du développement de la méthode, elle contribue aussi fortement à la crédibilité de la méthode et à son adoption par une plus large communauté scientifique. Cette validation est toutefois rarement appliquée, tout au moins rarement reportée dans la littérature. Lorsque c'est le cas, elle repose sur un critère macroscopique (par exemple une teneur en eau globale, une fraction de glace globale).

La lourdeur de cette démarche renforce le besoin d'une analyse initiale des besoins et la recherche de méthodes alternatives, plus légères. Pour le suivi de l'expansion en cours de

cuisson, la méthode exploitant la trajectoire de points singuliers a demandé un temps de développement très modéré (3 mois) au regard du temps qu'aurait requis une analyse fine du signal de la pâte/mie (section 3.5.2.3). Une démarche inverse, utilisant un modèle de connaissance du procédé, peut permettre de définir les conditions d'acquisition (résolution spatiale, temporelle, incertitude sur les données) acceptables pour mettre en évidence tel ou tel mécanisme et privilégier une technique de mesure plutôt qu'une autre (voir section 3.5.1).

- la conception de dispositifs expérimentaux pour le suivi de procédés dans l'entrefer IRM

Les plus marquants sont le tunnel de congélation (Lucas *et al.*, 2005b) et le four de cuisson (Wagner *et al.*, 2007a). La difficulté de cette entreprise a reposé sur le choix des matériaux, compatibles avec la mesure IRM et les niveaux de température étudiés, et l'optimisation de l'espace disponible dans une antenne réceptrice du signal IRM. Cette dernière est un compromis entre l'isolation thermique des éléments sensibles, la reproduction réaliste de procédé (taille de produit, contrôle des échanges) et la praticité d'utilisation au quotidien.

- le développement de méthodes dynamiques

A l'exception de rares cas (diffusion par exemple), les phénomènes à observer sont rapides devant le temps d'acquisition. Ceci nécessite de trouver un *compromis* entre la rapidité d'acquisition, la résolution spatiale et la qualité du signal (rapport signal/bruit). Le temps d'acquisition est en effet une fonction croissante de la valeur du temps de répétition (plus il est faible, plus le signal est faible), du nombre d'accumulations du signal (plus il est faible, plus le bruit augmente), et de la résolution spatiale (plus le nombre de lignes dans le sens de la phase augmente, plus le signal diminue).

En fermentation, le volume du pâton augmente fortement sur une période de 20 à 30 min. Un rapport signal/bruit raisonnable génèrent des durées d'acquisition de 5-10min et, par effet de moyennage dans le temps, des zones de flou dans l'image. Pour nos recherches, un temps d'acquisition d'environ 1min30 a été retenu. Pour une résolution pixellaire de 1 mm², ceci impose un temps de répétition court (300 ms pour un T₁ de 100 ms) et un faible nombre d'accumulations (2).

En cuisson, l'essentiel de l'expansion est réalisée au cours des 10-15 premières minutes. Sur la base de l'expérience précédente en fermentation, et avec comme contrainte forte de ne pas dépasser 1mm² de résolution spatiale, on a souhaité diminuer le plus possible le temps d'acquisition (30 s). Aucune accumulation n'a été faite et la diminution du rapport signal/bruit a été partiellement compensée par une forte épaisseur de coupe (40-60 mm). Des temps d'acquisition plus courts (<1 s) peuvent être atteints en se privant d'une des dimensions spatiales et en utilisant une séquence profil.

- l'estimation des incertitudes comme outil d'aide à la mise au point de méthodes

Les méthodes de propagation des incertitudes au travers du processus de mesure et de traitement des données (norme NF EN 13005, 1999) ont pour principal objectif d'évaluer l'incertitude *finale* associée à la mesure proposée. Toutefois, dans le contexte de mise au point d'une méthode, l'objectif peut être en premier lieu d'évaluer la contribution relative des différents stades du processus et ainsi de pouvoir les hiérarchiser, pour ne retenir comme objet de recherche et développement futurs que ceux dont la contribution à l'incertitude finale est prédominante.

Cette démarche a été appliquée pour la mesure de la porosité en cours de fermentation (Grenier *et al.*, 2003a) et de la teneur en eau dans une pâte à pain en cours de séchage ou de cuisson (Lucas *et al.*, 2004a).

2.3. Définir les procédés à étudier

- un enjeu scientifique...

L'existence de verrous scientifiques qui pourraient être levés par l'obtention d'informations à une échelle locale et en dynamique a été le premier critère de sélection qui a successivement guidé mes choix. En raison de l'ampleur du champ d'investigation possible, mais aussi pour des raisons de rapidité d'émergence de cette activité de recherche, l'identification des leviers pour un certain nombre d'opérations unitaires s'est appuyée sur l'expertise d'équipes de recherche extérieures au TR IRMFood –équipes sur lesquelles un partenariat fort en GPA devait par la suite être construit (voir section 2.4). Ce recours n'a pas toujours simplifié le travail d'analyse, dans la mesure où l'obtention d'informations à une échelle locale et en dynamique motive n'importe quel scientifique, ne serait-ce que comme outil de communication sur ses résultats de recherche, indépendamment de toute originalité de l'information. *In fine* ont été privilégiés les procédés dont les mécanismes clé se situent à une échelle locale, et dont la nature des transformations ou la fragilité du produit n'avait pas autorisé l'utilisation de méthodes invasives ou destructives classiques, et donc retardé la compréhension des mécanismes sous jacents.

Par exemple, la grande déformabilité des produits panifiés –à l'état de pâton puis ensuite en cours d'expansion, rend difficile *a posteriori* une localisation précise des informations obtenues après prélèvement (par ex. mesure de matière sèche après découpe) ou par une mesure invasive (par ex. thermocouples). Les phénomènes à observer (condensation/vaporisation d'eau, expansion locale, etc.) peuvent être perturbés par le prélèvement lui-même (libération des gaz emprisonnés, écrasement de la structure, ..) ou la mesure invasive (frein à l'expansion). Les procédés de transformation de la pâte à pain ont été étudiés sous un angle majoritairement macroscopique (volume total de pâte, perte de masse globale) ou statique (taille des bulles sur section de pain après cuisson). Cet ensemble de données est donc d'une relative pauvreté face au nombre de transformations intervenant à l'intérieur du produit, au nombre de couplages entre eux et aux différentes échelles concernées (échelle moléculaire, échelle de la bulle, échelle du produit). Avec l'imagerie par rayons X (Whitworth *et al.*, 1999; Falcone *et al.*, 2004; Whitworth *et al.*, 2004; Falcone *et al.*, 2005), l'imagerie IRM (Takano *et al.*, 2002; Goetz *et al.*, 2003; Grenier *et al.*, 2003a; Naito *et al.*, 2003; van Duynhoven *et al.*, 2003 ; Bonny *et al.*, 2004) offrait la potentialité d'acquérir des données à l'échelle locale (centaines de μm au millimètre). La même problématique et le même enjeu peuvent s'appliquer à l'étude des procédés de transformation du lait en fromages (synérèse, salage, maturation).

A l'opposé, l'instrumentation qui est associée aux procédés de congélation/décongélation (thermométrie, calorimétrie) peut être jugée comme amplement satisfaisante pour la validation de modèles (Cleland, 1990), et pour l'avancée générale de la connaissance sur ces processus. Les informations issues de l'imagerie viennent alors seulement en complément, même s'ils peuvent être vraiment utiles dans des configurations particulières de transfert/transport : conditions aux limites non uniformes (section 3.2), produits multiphasiques, aux propriétés thermo-physiques relativement différentes, etc.

- la motivation des acteurs tant scientifiques qu'industriels...

Bien que potentiellement motivés par la perspective de lever un certain nombre de verrous relatifs à leur objet d'étude, les partenaires en GPA devaient néanmoins faire preuve de patience face aux phases de développement, dont la durée est difficilement prévisible. Le

succès de ces développements n'étant pas garanti, ils assumaient également une part du risque.

La motivation des industriels est également importante dans un cadre de recherche appliquée³ et un contexte d' « auto-financement » de cette recherche (au travers de contrats bipartites avec l'industriel ou sur fonds majoritairement publics mais nécessitant la caution d'un ou plusieurs industriels). Si l'absence de garantie industrielle n'empêche pas forcément l'initiation d'une action de recherche donnée, qui peut alors être menée sur « fonds propres », elle conditionne fortement ses développements futurs. Ainsi, faute de réactivité du secteur industriel, les recherches initiées sur les ovoproduits (cuisson du blanc d'œuf) ou les produits laitiers (synérèse ou saumurage des caillés de lait) ont été suspendues. A l'opposé, les recherches sur la mise en place de la structure alvéolaire du pain ont été supportées par une succession de programmes de recherche nationaux (AQS « Écaillage des pains précuits surgelés », RARE-Canal Salve « Création et comportement des solides alvéolaires ») et de prestations de service (Panavi, Puratos).

2.4. Construire un partenariat scientifique en génie de procédés

Les recherches sur les procédés de panification et de leur(s) impact(s) sur la mise en place de la structure alvéolaire du pain sont développées en partenariat avec :

- le laboratoire **GEPEA de l'ENITIAA** de Nantes, dirigé par A. Le Bail. Ce laboratoire a une expertise reconnue sur les pâtes à pain et pains surgelés. Une thèse de doctorat sur la congélation et la fermentation des pâtes crues (section 3.2) a été co-financée et co-encadrée avec ce partenaire. Nous avons participé au projet AQS (2001-2002) dirigé par A. Le Bail sur le ressuage et la congélation des pains précuits et l'apparition de l'écaillage (section 3.3).
- l'**UMR Génial** (AgroParisTech, Cemagref, INRA) dirigée par G. Trystram. Cette unité a une expertise reconnue en séchage et procédé de cuisson (biscuits, viande, friture, ...). Une collaboration sur le procédé de cuisson du pain a été entamée dans le cadre du projet Canal-RARE Salve (2002-2005) dirigé par G. Della Valle (INRA, BIA) sur l'étude de la création et du comportement des solides alvéolaires (section 3.4). Elle s'est concrétisée par le co-encadrement d'une thèse de doctorat sur ce même projet.

L'action de recherche sur le transport d'eau⁴ dans les matrices alimentaires (section 3.5.1) repose sur un partenariat fort avec le **CIRAD de Montpellier** (P. Bohuon). L'**UMR Qualisud** (anciennement UR Technologie et Procédés du programme Agro-alimentaire) possède une expertise reconnue en transport de matière en contact solide/liquide (déshydratation osmotique, marinage, friture...) et P. Bohuon s'intéresse plus particulièrement à la modélisation de ces mécanismes de transport. Cette thématique a fait l'objet de récents travaux de recherche (projet Canal-CAC entre autres) et a fait l'objet d'échanges informels (UMR Genial –C. Bonazzi, UMR Iate à Montpellier –N. Gontard).

³ Une des missions du *Cemagref* est de transférer son savoir-faire au secteur industriel et/ou parapublique.

⁴ sous-entendu en isotherme ou sur une gamme réduite de variation de température.

3 Activités de recherche : aperçu général

L'esprit de ce chapitre se veut relativement factuel. Dans les sections suivantes (sections 3.1 à 3.4), l'enjeu technologique sous jacent à la problématique scientifique et le contexte du projet, puis la démarche scientifique et les principaux résultats sont résumés pour chaque projet. Le lecteur est renvoyé pour plus de détails (sur les méthodes et autres résultats) aux différentes publications de ces travaux et à cet effet, une sélection de publications a été jointe en annexe de ce mémoire. Seuls les résultats n'ayant pas fait l'objet de publications sont présentés sur quelques figures sélectionnées.

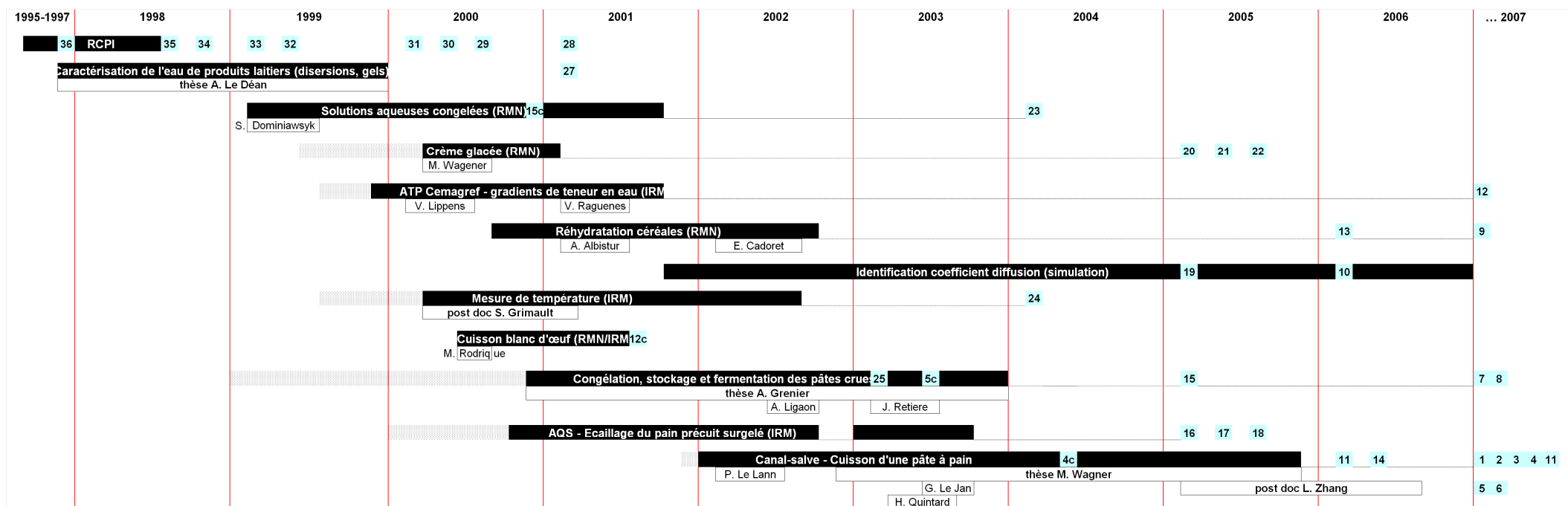
De manière à donner un aperçu général de ce travail de recherche, ces différents projets sont présentés sous forme de diagramme de GANTT (Figure 1). Les noms des stagiaires, doctorants et post-doctorants qui ont participé à ce travail de recherche sous mon encadrement (section 5.1), ainsi que les articles publiés (chapitre 1) sont rappelés pour chaque projet afin de favoriser une vision globale.

Mon activité de recherche combine aussi bien expérimentation que modélisation des mécanismes de transport et de changement de structure.

Une des originalités de la démarche expérimentale que j'ai développée est d'accéder à des informations locales en dynamique. Entamée lors de mon travail de doctorat, cette démarche a pu prendre son plein essor avec l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) disponible au sein du TR IRMFood. Ceci a fait l'objet au préalable de développement de méthodes quantitatives permettant de relier le signal IRM de manière privilégiée à une variable spécifique au procédé étudié et de le convertir ainsi en fraction de glace, température, fraction de gaz, teneur en eau... (section 3.5.2).

Au travers de ce chapitre, le lecteur reconnaîtra mon goût prononcé pour l'expérimentation et l'observation. Néanmoins, l'interprétation des données expérimentales passe inévitablement par des étapes de formalisation, dont l'accomplissement ultime repose à mon sens sur les lois de la physique et de la chimie (Datta, 2007b). Les travaux de doctorat menés sous la direction de D. Flick m'ont précocement sensibilisée à ce point. La confrontation entre données expérimentales et simulées a aussi changé ma conception de l'expérimentation et m'a permis de mesurer la difficulté –et parfois la vanité, de concevoir une expérimentation dédiée à la validation d'une démonstration théorique : respect des hypothèses de travail du modèle, rigueur dans la quantification, échelle d'observation... C'est aussi dans cet effort que s'insère le développement de méthodes IRM quantitatives (section 3.5.2).

Seuls trois des projets de recherche présentés ci après combinent expérimentation et modélisation. Les autres sont soit purement expérimentaux, soit purement théoriques, signe à mon sens d'un stade de « débroussaillage » de la question de recherche. Cette dénomination n'est pas péjorative et ne remet nullement en cause la possibilité à ce stade de résultats scientifiquement originaux.



3.1. Réfrigération, congélation, stockage par immersion

Contexte du projet en quelques mots...

La réfrigération-congélation par immersion (RCPI) consiste à immerger un produit dans une solution aqueuse concentrée portée à basse température. En raison d'une mauvaise maîtrise des transferts de matière entre le produit (non emballé) et la solution d'immersion, ce procédé reste en pratique peu utilisé (produits de la mer et petits fruits). Une décongélation des couches périphériques du produit a même été observée sur de longs temps d'immersion (cas des thons congelés à bord des thoniers). L'avantage de ce procédé de congélation reste un meilleur coefficient d'échange thermique par rapport à l'air.

L'objectif de cette recherche, qui a été initiée avec mon travail de thèse, était de mieux comprendre les mécanismes de transport de la matière et leur couplage aux transferts thermiques (changement d'état compris). On souhaitait ainsi contrôler l'imprégnation du produit en soluté, soit pour la limiter, soit au contraire pour la favoriser et réaliser une pré-formulation (enrobage). Le CIRAD et le Cemagref (UR Génie des Procédés Frigorifiques, Antony) ont uni leurs compétences respectives en immersion dans des solutions aqueuses concentrées et en procédés de réfrigération-congélation, autour de cette thématique. Mon travail de doctorat (1995-1998) a été co-encadré entre A.L. Raoult-Wack (CIRAD, Département 'Systèmes Agro-alimentaires et Ruraux' U.R. 'Technologie et Procédés'), D. Flick (INA P-G, U.E.R. 'Sciences Physiques pour l'Ingénieur') et R. Ben Aïm, directeur de thèse (INSA de Toulouse, Département 'Génie de Procédés Industriels'). Après mon départ, cette thématique de recherche a été poursuivie par J.M. Chourot pour le Cemagref.

Valorisation :

9P : 28-36

14C : 13-14, 18-29

2B : 3-4

Un modèle de transport purement diffusif a été développé (Lucas *et al.*, 2001a). La phase solide (matière sèche) a été considérée comme continue, inerte (au transport de matière) et immobile (pas de rétraction). Le bilan enthalpique et le bilan de matière ont été couplés à deux niveaux principaux : par l'équation de la courbe du liquidus sur un diagramme de phase, qui lie la concentration en glace à la concentration en soluté de la phase liquide restante (équilibre thermodynamique) ; par la surface disponible à la diffusion de la matière qui était affectée par la présence de cristaux de glace (supposés imperméables au transport de matière).

Un milieu poreux constitué de billes de verre a été conçu le plus en cohérence possible avec les hypothèses de travail du modèle. Les paramètres du modèle ont été estimés dans la mesure du possible sur ce lit de bille. L'insertion d'aiguilles à différentes positions le long de la direction du transfert a permis de prélever, en l'absence de cristaux de glace, des échantillons de phase liquide et de mesurer la concentration locale en soluté. Les données expérimentales de température et de concentration en soluté ont été confrontées avec succès aux simulations du modèle.

Différentes analyses théoriques ont ensuite mis en évidence deux mécanismes d'imprégnation, liés à l'avancement des fronts de congélation et de décongélation :

1. la diffusion du soluté dans les couches périphériques du produit peut être assez rapide pour y abaisser la température de congélation de l'eau et en empêcher la congélation (Lucas *et al.*, 1999a). Ce régime d'imprégnation concerne de faibles épaisseurs de produit ($< 1\text{mm}$) et couvre de courtes durées (quelques minutes) ; il n'a donc pas pu être étudié sur le plan expérimental.
2. la congélation de l'eau au voisinage de la surface du produit ralentit l'imprégnation en soluté, mais ne la stoppe pas. Le soluté qui arrive aux couches nouvellement congelées sert intégralement à la fonte des cristaux de glace, et ne pénètre pas plus en profondeur du produit : le transport de matière dans la zone décongelée est limitant. Ceci définit un front de décongélation séparant deux zones dans le produit, l'une complètement décongelée et l'autre congelée ou partiellement congelée. L'avancement du front de décongélation était une fonction linéaire de la racine du temps, ce qui a pu être vérifié expérimentalement (Lucas *et al.*, 2000). Une fois

l'équilibre thermique atteint, le profil de concentration attendu dans la zone décongelée était aussi linéaire, ce qui a aussi été observé expérimentalement (Lucas *et al.*, 2001a).

Ce deuxième mécanisme est en place bien avant que l'équilibre thermique ne soit atteint et est donc responsable d'une part importante de l'imprégnation en soluté (Lucas *et al.*, 2001a). Cette dernière est d'autant plus importante que la température dans les couches périphériques du produit reste élevée sur une longue période. Ce mécanisme permet d'expliquer les forts taux d'imprégnation observés sur pomme à température de solution plus élevée ou sur gel en convection naturelle (traitement thermique hétérogène de la surface) (Lucas *et al.*, 1996; Lucas *et al.*, 2001a).

Une fois que l'équilibre thermique est atteint et si le produit est conservé dans la solution d'immersion, l'imprégnation se poursuit par le même mécanisme, bien que plus lentement. Elle ne peut être stoppée que si la solution d'immersion est biphasique (présence de cristaux de glace). En effet, le soluté étant identique dans la solution occluse du milieu poreux et dans la solution d'immersion, les concentrations des phases liquides restantes sont identiques à l'équilibre thermique : en l'absence de gradient de concentration, la diffusion est stoppée. Dans le cas des aliments à structure cellulaire ou gélifiée immergés dans une solution d'immersion biphasique, une réduction de 70% de l'imprégnation a été observée (Lucas *et al.*, 1998).

Bien qu'un mécanisme de transport purement diffusif ait été retenu pour le modèle (en sous-estimant entre autres la complexité des transports en milieux compartimentés comme dans les tissus cellulaires et les interactions transport-structure dont la rétraction), les simulations issues de ce modèle se sont montrées cohérentes avec le comportement observé sur produits de structure plus complexe (tissu de pomme, gel) et ont permis de fournir des mécanismes explicatifs. Sur cette base, on a ainsi pu construire une première base de règles de conduite du procédé.

3.2. Congélation, stockage des pâtons de pain

Contexte du projet en quelques mots...

Cette recherche a été conduite dans le cadre de la thèse de doctorat d'Alexandre Grenier (2001-2003), avec un co-encadrement entre l'ENITIAA et le Cemagref et une double localisation entre Rennes et Nantes.

L'ensemble des outils (méthodes IRM et modèle de congélation en 2D) a été développé sur les 24 premiers mois de la thèse. Ces outils ont ensuite été appliqués au cas des pâtons surgelés, avec l'appui de deux stagiaires, l'un sur le développement des algorithmes de traitement des images (INSA de Rennes), l'autre sur l'acquisition et le traitement des images IRM en cours de fermentation (IUP Chimie Biologie de Nantes).

Valorisation :

4P : 7, 8, 15, 25

6C : 2, 5, 6, 8, 9, 11

1B : 1

L'aptitude à l'expansion des pâtes surgelées est influencée entre autres par la vitesse locale de congélation et les conditions de stockage –durée et température (Inoue *et al.*, 1991; Gélinas *et al.*, 1993; Räsänen *et al.*, 1997; Havet *et al.*, 2000). Ces conclusions ont été établies à une échelle macroscopique (volume total) sur des échantillons de taille souvent réduite. L'objectif était avec l'IRM de les confirmer/préciser à une échelle plus locale (au mm²) sur des échantillons grandeur réelle.

Dans un premier temps, les vitesses locales de refroidissement et en particulier l'hétérogénéité de traitement thermique générée par le contact des pâtons sur leur support (filet) ont été caractérisées par IRM (section 3.5.2.1). Ces données ont servi à la validation d'un modèle de transport thermique à deux dimensions (suivant le rayon et l'angle) (Figure 2).

Dans un deuxième temps, la porosité locale a été mesurée par IRM (section 3.5.2.3) au cours de la fermentation de pâtons crus surgelés à différentes vitesses de congélation (-20 , -30 et -40°C), stockés pendant différentes durées de stockage (2, 4, 8 semaines à -20°C) et décongelés à différentes vitesses de décongélation (0.25 , 0.50 , $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$). Pour des conditions de stockage et de décongélation similaires, les pâtons surgelés à -20 ou -30°C présentaient une expansion identique et homogène –tout au moins à l’échelle d’observation retenue $1\times 1\times 10\text{ mm}^3$ (Figure 3). En revanche, les pâtons surgelés à -40°C s’expandsaient globalement moins vite et de manière hétérogène, avec un cœur plus dense que les couches périphériques, ce même pour des temps de fermentation prolongés. Or en géométrie cylindrique, par effet concentrique, les vitesses de congélation sont élevées à coeur. De manière originale par rapport à la littérature, une vitesse-seuil ($1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) au delà de laquelle l’activité fermentaire était affectée, a été mise en évidence.

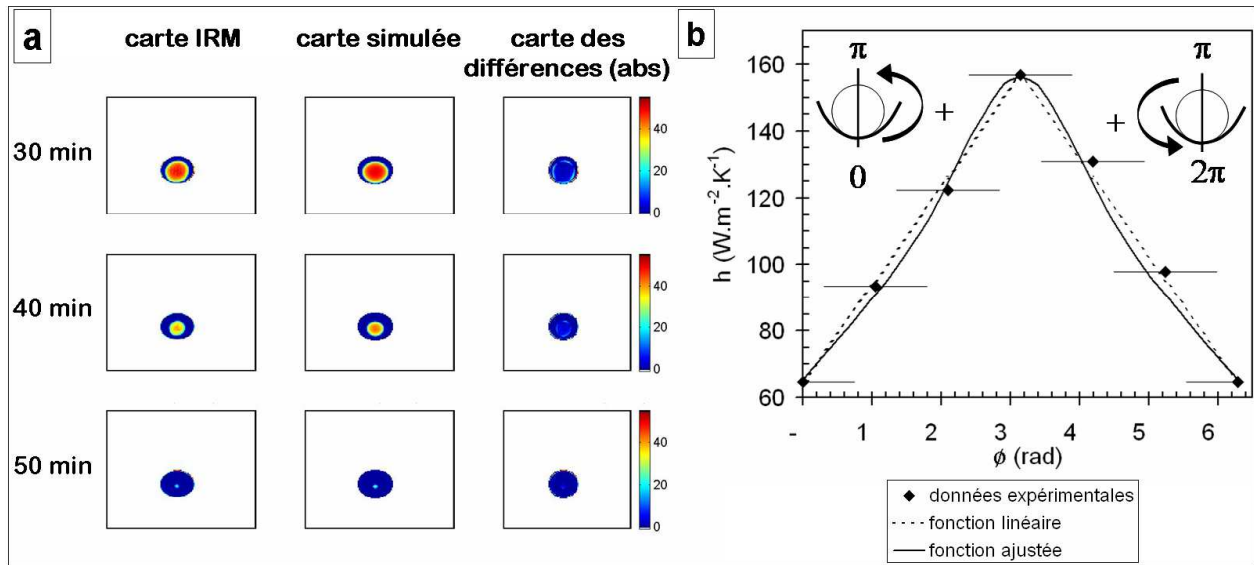


Figure 2. Cartes de fraction de glace (Fig. a, en g pour 100g d’eau totale et en fausses couleurs sur la barre verticale) au cours de la décongélation à 30°C d’un pâton de pâte crue (forme cylindrique) dont la surface inférieure repose sur un filet (Fig. b) (Grenier *et al.*, 2007b).

Les données mesurées par IRM sont comparées à celles simulées avec un modèle de transfert thermique à deux dimensions (r , ϕ). Les propriétés de la pâte (conductivité et capacité thermiques) ont été mesurées. Le coefficient d’échange thermique convectif, $h(\phi)$, a été estimé par une mesure de flux, bien qu’à une résolution spatiale grossière (Fig. b). Tout en restant dans l’intervalle défini par ces données expérimentales, $h(\phi)$ a été ajustée manuellement (Fig. b) pour minimiser l’écart entre données expérimentale et simulée.

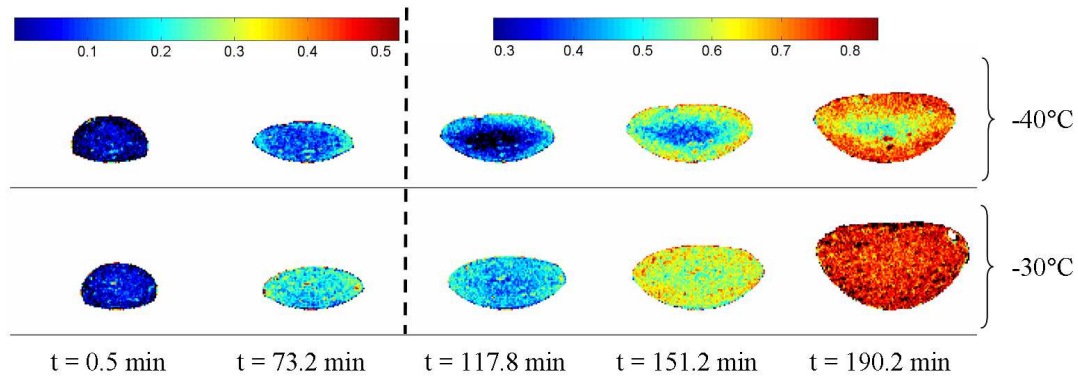


Figure 3. Cartes de porosité de pâtes en cours de fermentation : effet de la température de congélation de la pâte crue (Grenier, 2003). Open Siemens 0.2T, spin-echo : TE 11ms, TR 300ms, épaisseur de coupe 12 mm, FOV : 128×128 , matrice 128×128 , 2 accumulations.

3.3. Réfrigération, congélation des pains précuits

Contexte du projet en quelques mots...

Cette recherche a été conduite dans le cadre d'un projet AQS (Aliment Qualité Sécurité) sur l'écaillage des pains précuits (2001-2002), dirigé par A. Le Bail (GEPEA, ENITIAA, Nantes). L'écaillage est un des principaux défauts de qualité des pains précuits surgelés –la croûte se détache du pain sous forme d'écailles. Or la congélation, même en l'absence de stockage, est jugée par la pratique industrielle comme une étape indispensable à l'apparition du phénomène d'écaillage.

Les objectifs du projet étaient i) de caractériser les facteurs process amont influant sur l'apparition d'écailles (ENITIAA), ii) de mieux comprendre les mécanismes d'action sous jacents, à l'échelle moléculaire (INRA) et à une échelle millimétrique (*Cemagref*). Ce projet a été réalisé sans l'appui de stagiaire ou de doctorant.

Valorisation :

3P : 16-18

3C : 3, 6, 10

1B : 2

Typiquement, le signal IRM d'un pain précuit reste constant au cours du refroidissement⁵ avant de décroître rapidement avec la cristallisation de l'eau dans la mie (Lucas *et al.*, 2005e). Toutefois, une forte augmentation du signal (20 à 50%) a été observée au cours de la phase de refroidissement dans quelques voxels situés dans la mie sous la croûte supérieure du pain précuit. Une étude menée en parallèle (section 3.5.2.3) a permis d'attribuer majoritairement cette variation du signal IRM à une densification locale de la mie, résultat d'une rétraction des pores.

Le plan d'expérience conduit à l'ENITIAA a montré par ailleurs que l'humidité de l'air au cours du ressuage et, dans une moindre mesure au cours de la fermentation, était déterminante pour l'écaillage des pains précuits (Le Bail *et al.*, 2005). Les phases de ressuage/congélation n'ont été suivies par IRM que sur deux points extrêmes de ce plan d'expérience (écaillage maximal en conditions sèches et minimal en conditions humides). Il a ainsi été montré que les pains précuits fabriqués dans des ambiances (fermentation, ressuage) à humidité élevée se déforment plus amplement⁶ que ceux fabriqués dans des ambiances à humidité réduite (Lucas *et al.*, 2005e).

Bien que seulement deux conditions opératoires aient été étudiées, on a cherché à valider si ces données pouvaient soutenir une thèse plausible liant la déformabilité des pores en cours de refroidissement à l'apparition de l'écaillage. Avec une croûte plus faiblement hydratée, et donc moins déformable, les pains précuits ne pourraient suivre la rétraction de la mie imposée au refroidissement et le système resterait « sous contrainte ». Ceci pourrait être source d'une fragilisation de la structure, en particulier entre couches de propriété mécanique différente (mie/croûte), et d'un détachement des structures superficielles après choc mécanique au stockage/transport et/ou après choc hydro-thermique à la cuisson finale. On a noté par ailleurs qu'une cinétique de refroidissement rapide augmentait la vitesse de déformation des pores, ainsi que l'amplitude de la déformation.

3.4. Cuisson de pâtes à pain fermentées

Contexte du projet en quelques mots...

Cette recherche a été menée en partenariat avec l'URM Genial (G. Trystram, D. Flick, C. Doursat), dans le cadre de la thèse de doctorat co-encadrée (M. Wagner). Cette thèse s'insérait dans un projet national RARE-

⁵ température du pain supérieure à la température de congélation de l'eau dans le pain

⁶ plus forte augmentation du signal IRM

Canal sur la création et le comportement de solides alvéolaires (2002-2005), dirigé par l'INRA de Nantes (G. Della Valle, UR Biopolymères Interactions Assemblages BIA). Ce projet mobilisait trois autres équipes de recherche en plus de ceux sus cités : UMR Scale (Sciences de l'aliment et de l'emballage), le laboratoire de Génie Physique et Mécanique des Matériaux (GPM2) de l'ENS de Physique de Grenoble, le Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) de l'Ecole des Mines de Paris (Sophia Antipolis). Une dizaine d'industriels (Grands Moulins de Paris, Délices de la Tour, Bongard, Mc Cain, ...) et deux centres techniques (CRITT-2ABI, CTCPA) étaient également partenaires du projet.

Le travail de M. Wagner a été poursuivi dans le cadre du post-doctorat de L. Zhang (bourse *Cemagref* complétée par la région Bretagne). Son objectif était d'explorer plus finement la contrainte exercée par la croûte sur l'expansion locale.

Valorisation :

8P : 1-6, 11, 14

4C : 1-2, 3, 4

L'objectif général de cette recherche était de mieux comprendre la mise en place de la *structure alvéolaire* des produits céréaliers, et en particulier du pain, en cours de cuisson. Plusieurs approches théoriques de la cuisson ont été proposées, avec des hypothèses plus ou moins simplificatrices par rapport à la physique sous jacente (Zanoni *et al.*, 1993; Fan *et al.*, 1999; Lostie *et al.*, 2002a; Zhang *et al.*, 2005). En revanche la validation d'une ou l'autre de ces « écoles » a été jusqu'ici limitée par la pauvreté des données expérimentales disponibles en cours de cuisson (volume final, perte en eau globale, cinétiques thermiques). Ceci s'explique par le fait que la pâte à pain est une structure fragile, facilement déformable qui n'autorise pas vraiment de mesures intrusives (au risque de créer un frein à l'expansion ou des fuites de gaz), et ne facilite pas non plus une interruption du processus (par exemple, congélation suivie d'une découpe).

En conséquence de quoi, et comme première étape, plusieurs approches expérimentales ont été mises en place pour obtenir en dynamique des données locales. La priorité a été mise sur des mesures de porosité (par IRM, voir section 3.5.2.3, page 29), de teneur en eau dans la mie (par IRM, voir section 3.5.2.5, page 33), et de relargage de CO₂ par le pain (Lucas *et al.*, 2007c). Ces données sont venues compléter des mesures plus « classiques » de température, de perte globale en eau et de volume total. Une approche quantitative a été privilégiée afin d'assurer *in fine* une confrontation directe des données expérimentales aux simulations d'un modèle de connaissance ; cette option se distinguait de celles adoptées jusqu'à présent dans la littérature, aussi bien pour la mesure de porosité en cours de cuisson –par tomographie RX (Whitworth & Alava, 1999; Whitworth & Alava, 2004) que pour le suivi du relargage de CO₂ (Daniels *et al.*, 1976; He *et al.*, 1991).

Dans un deuxième temps, un modèle de cuisson a été développé. De manière originale par rapport au modèle de Lostie *et al.* (2002), appliqué au cas d'une génoise, il prend en compte (i) le comportement d'une phase gazeuse ternaire (ajout du CO₂ issu de l'étape de fermentation), (ii) la force exercée par la croûte de direction opposée à l'expansion globale, et (iii) le mécanisme d'évapo-condensation-diffusion formulé à une pseudo-échelle de bulles, ceci afin d'étendre son application au cas de bulles fermées. L'ensemble des paramètres d'entrée ou lois de paramétrage sont issus de la littérature ou ont été mesurés dans les conditions opératoires de l'étude, à l'exception des températures de transition des propriétés des films de pâte : augmentation de la viscosité, et rupture du film qui est prise en compte au travers d'une augmentation de la perméabilité (Wagner *et al.*, 2007c). Les évolutions des simulations du modèle se sont avérées en bon accord avec celles des données expérimentales (Figure 4 et Figure 5) acquises pour *une* condition particulière de cuisson. Une confrontation à un plus grand nombre de conditions de cuisson serait nécessaire à l'avenir.

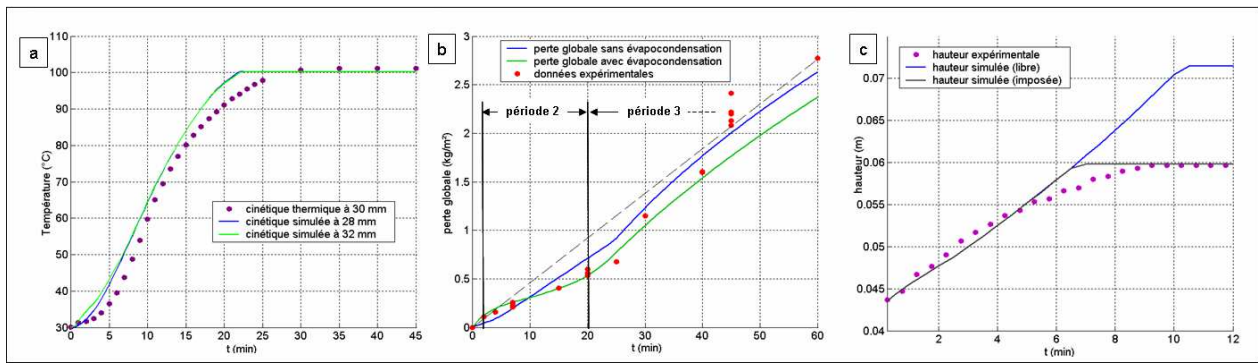


Figure 4. Comparaison entre données « macroscopiques » expérimentales et simulées par le modèle de cuisson (Wagner *et al.*, 2007b) : (a) température à cœur ; (b) perte en eau globale ; (c) hauteur globale du pain.

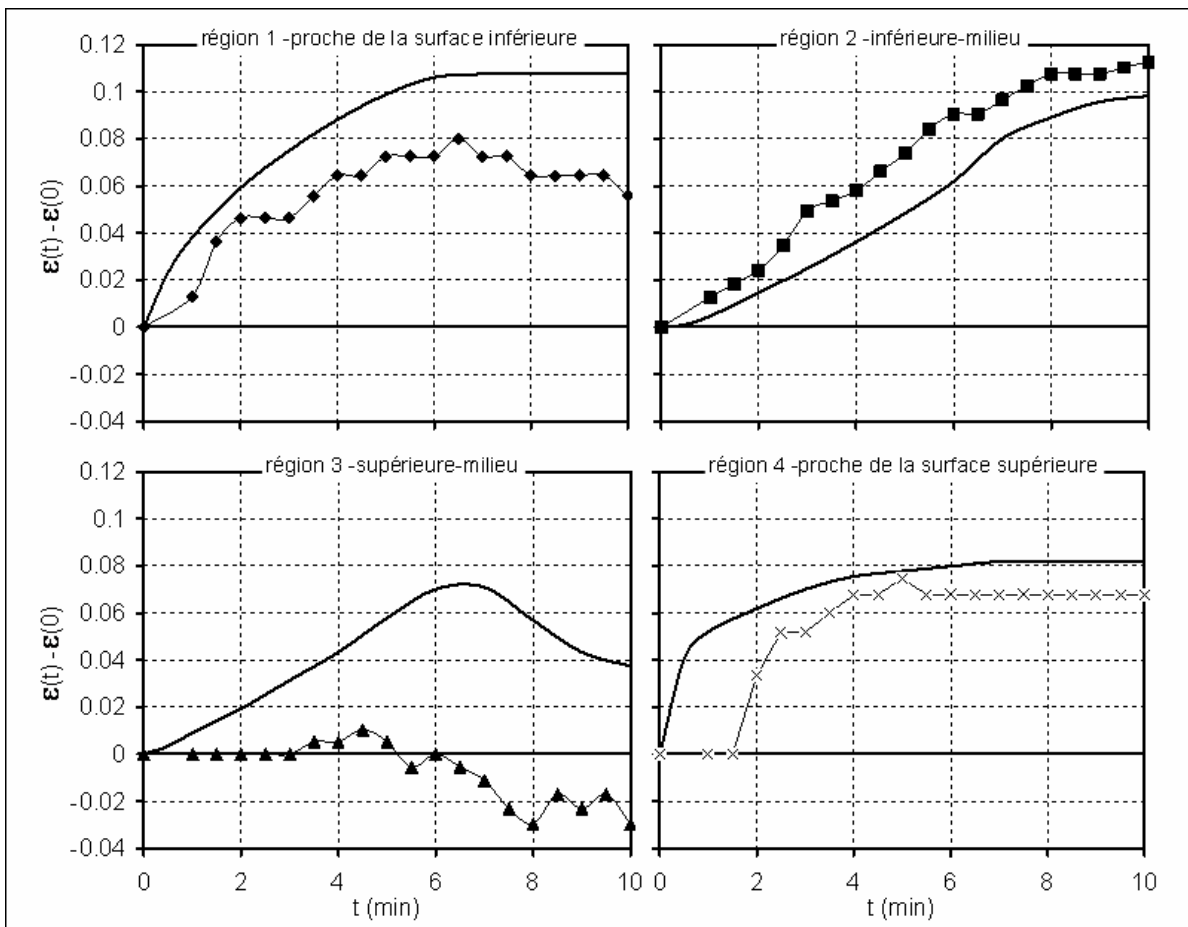


Figure 5. Comparaison entre porosité locale simulée et mesurée par IRM pour une température d'air à 182°C (Wagner *et al.*, 2007b).

A ce stade, l'approche combinée expérimentale/modèle a déjà fourni des éléments de réflexion sur l'ensemble des données expérimentales « nouvelles » et les mécanismes associés : transport d'eau par évapo-condensation-diffusion (Wagner *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2007a), relargage de CO₂ (Zhang *et al.*, 2007b) et expansion locale (Wagner *et al.*, 2007b; Wagner *et al.*, 2007d). Seul ce dernier mécanisme est développé à titre illustratif par la suite.

A basse température d'air du four (<130°C), la croûte est à l'état de « peau » et n'affecte pas notablement l'expansion locale. En effet, l'arrêt de l'expansion pour les quatre régions coïncide à

peu près avec celui de l'expansion globale (Figure 6). Les régions s'expansent toutefois de manière différentielle : la moitié inférieure, calculée sur le pâton en début de cuisson (régions 1+2), peut ainsi contribuer jusqu'à 80% de l'expansion du produit. Ce comportement a été attribué en première approche à la géométrie particulière retenue pour ce travail (unidirectionnelle) et à l'accumulation privilégiée des gaz en partie inférieure tant que les films de pâte à cœur ne se sont pas rompus (effet « bouchon »). Dans les parties supérieures, en revanche, les gaz peuvent s'échapper à l'extérieur dès que les films de pâte sont rompus, ce qui réduit le potentiel d'expansion dans ces régions (régions 3 et 4).

A plus haute température d'air (182°C), la croûte est formée de manière précoce et devient vite épaisse et rigide. La hauteur totale du pain est stabilisée à $t = 6\text{min}$, alors que l'expansion locale se poursuit (région 2, Figure 5). Au même moment, la région inférieure-milieu (région 3, Figure 6) n'a pas varié de température (température de chambre de pousse à 27°C) et cherchera à s'expanser à son tour ($t > 10\text{min}$, non reporté sur la Figure 5). L'expansion de ces régions se fait au détriment d'autres régions qui se font comprimer. La région comprimée par simulation est celle qui présente les plus faibles forces de pression et visqueuses (région 3, Figure 5) : les films de pâte y sont encore liquides (peu visqueux) et déjà partiellement rompus, communiquant ainsi avec l'extérieur du produit. Dans le modèle, les propriétés de la pâte (viscosité, rupture) sont fonction uniquement la température. La région dont les films de pâte y sont encore liquides et déjà partiellement rompus se déplace donc progressivement vers le cœur du pain. Lorsque l'expansion globale est stoppée de plus en plus tardivement (par imposition d'un obstacle de plus en plus haut par rapport à la hauteur initiale du pâton), on a montré par IRM que la région comprimée se déplaçait de manière cohérente avec les simulations (Wagner *et al.*, 2007b; Zhang *et al.*, 2007b). On n'a pas cherché à ajuster plus finement les paramètres du modèle pour diminuer les écarts entre les cinétiques d'expansion locale expérimentale et simulée dans la mesure où le caractère élastique de la pâte est manquant et doit être ajouté au modèle.

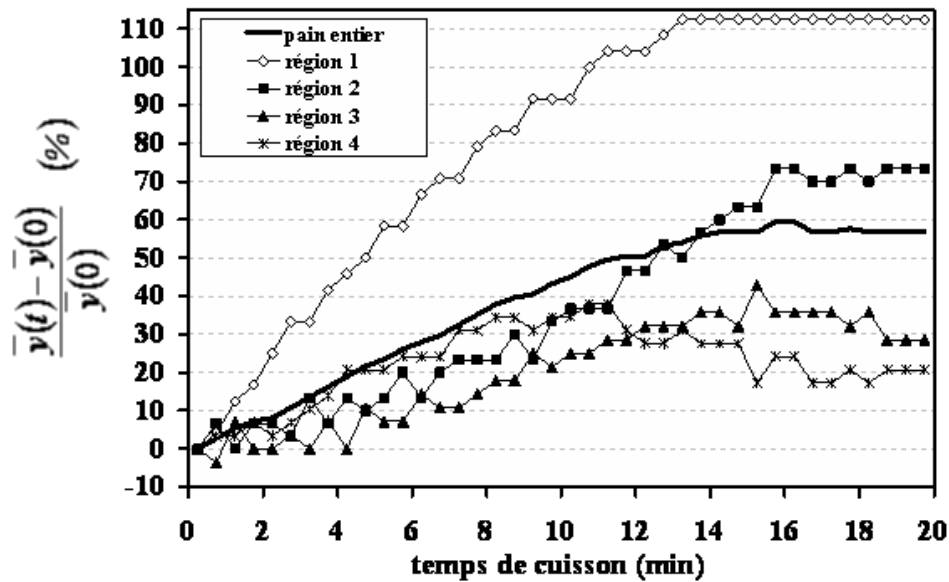


Figure 6. Suivi par IRM de la porosité locale pour une cuisson pour une température d'air à 130°C (Wagner *et al.*, 2007d).

3.5. Mise au point de méthodes de mesure

3.5.1 Modèles de connaissance comme outils d'aide à la conception expérimentale

Contexte du projet en quelques mots...

Les valeurs de coefficient de diffusion de l'eau reportées dans la littérature couvrent une large gamme et peuvent différer d'un facteur 100 à 1000 pour un même produit et des conditions expérimentales proches (Sablani *et al.*, 2000), ce qui est généralement attribué à la variabilité structurale des produits alimentaires. Bien que plus rarement discuté, ceci est lié aussi à une représentation théorique très simplificatrice de la multiplicité des mécanismes en jeu (diffusion pure, diffusion à co- ou contre courant, rétraction, diffusion ou convection vapeur, etc.). Par ailleurs, la méthode utilisée pour identifier le coefficient de diffusion peut elle-même induire une erreur. La méthode classiquement utilisée ajuste le coefficient de diffusion sur une série de profils de concentration en eau pris à différents instants de traitement. Elle est particulièrement sensible aux conditions à l'interface. Or la concentration à l'interface reste difficile d'accès et sujette à erreur.

L'objectif était d'estimer l'erreur (systématique et aléatoire) générée par une méthode donnée d'*identification du coefficient de diffusion* (projet du même nom en Figure 1) et d'optimiser les conditions expérimentales (résolution spatiale, résolution temporelle, incertitude sur la concentration) pour minimiser cette erreur. Cette recherche a été menée de manière discontinue, à l'occasion de plusieurs rencontres avec P. Bohuon (CIRAD).

Valorisation :

2P : 10, 19

0C

La démarche adoptée à ce stade est purement numérique.

Un jeu *virtuel* de données de concentration est généré. Les valeurs « exactes » de concentration sont produites par un modèle de connaissance contenant un ou plusieurs mécanismes de transport et un choix de valeurs numériques pour le(s) coefficient(s) de transport. La qualité de ce jeu de données peut être ensuite dégradée. Seuls quelques profils de concentration (résolution temporelle) et quelques points par profil (résolution spatiale) sont sélectionnés ; un bruit aléatoire, d'amplitude variable, peut être rajouté sur les données.

La méthode d'identification du coefficient de transport couvre à la fois :

- le choix d'un mécanisme de transport : il est *a priori* identique à celui qui a servi à générer le jeu virtuel de données mais il pourrait aussi être différent, conformément aux pratiques en cours en GPA ,
- les variables servant à l'optimisation et leurs méthodes de calcul : concentration vs. temps ou flux vs. gradient de concentration (Figure 7),
- la procédure d'optimisation elle-même.

Le coefficient de transport identifié peut être comparé en moyenne à celui qui a servi à la génération du jeu de données (erreur systématique). Son incertitude-type peut aussi être estimée (erreur aléatoire). A l'issue de cette démarche, on peut imaginer construire une stratégie expérimentale (résolution temporelle, spatiale, nombre de répétitions des points) et une stratégie d'identification minimisant ces erreurs.

Cette démarche a été appliquée pour un mécanisme diffusionnel pur (sans changement de volume), à diffusivité constante ou variable avec la concentration (Lucas *et al.*, 2005a; Bohuon *et al.*, 2007). Le même mécanisme de transport que celui qui a servi à produire le jeu de données virtuel a été retenu à l'étape d'identification. Les flux ont été comparés localement aux gradients de concentration de manière à s'affranchir de la connaissance des conditions aux limites (stratégie *b* décrite en Figure 7), puis le coefficient de diffusion a été optimisé par une méthode

des moindres carrés en appliquant un modèle linéaire –attendu pour un transport de type diffusif pur (Figure 8).

Dans le cas d'un coefficient de diffusion variable avec la concentration et pour une incertitude-type de 5% sur les données expérimentales, l'erreur générée sur le coefficient de diffusion par la méthode d'identification est égale ou inférieure à l'incertitude associée aux données de concentration si le nombre de profils est supérieur à 20 et le nombre de points par profil supérieur à 40 (Bohuon & Lucas, 2007). Ce type de résultat rend prohibitif tout recours à des techniques conventionnelles d'échantillonnage le long du profil après interruption du process à différents temps de traitement et souligne un besoin de développement de techniques non invasives, de bonne résolution spatiale. Ces travaux nous ont aussi amené à réfléchir en amont sur une méthode de répartition temporelle non uniforme des profils de concentration, et préférentiellement basée sur une répartition uniforme en fonction de la concentration moyenne dans le produit (Bohuon & Lucas, 2007).

L'application de cette démarche à la méthode d'identification couramment utilisée dans la littérature (stratégie *a* décrite en Figure 8) est en cours. A plus long terme, on peut également envisager quantifier l'erreur générée par l'application d'un modèle simplifié (transport diffusif pur) sur des données générées par une combinaison de mécanismes de transport (diffusion avec rétraction de la matrice, diffusion et convection par exemple).

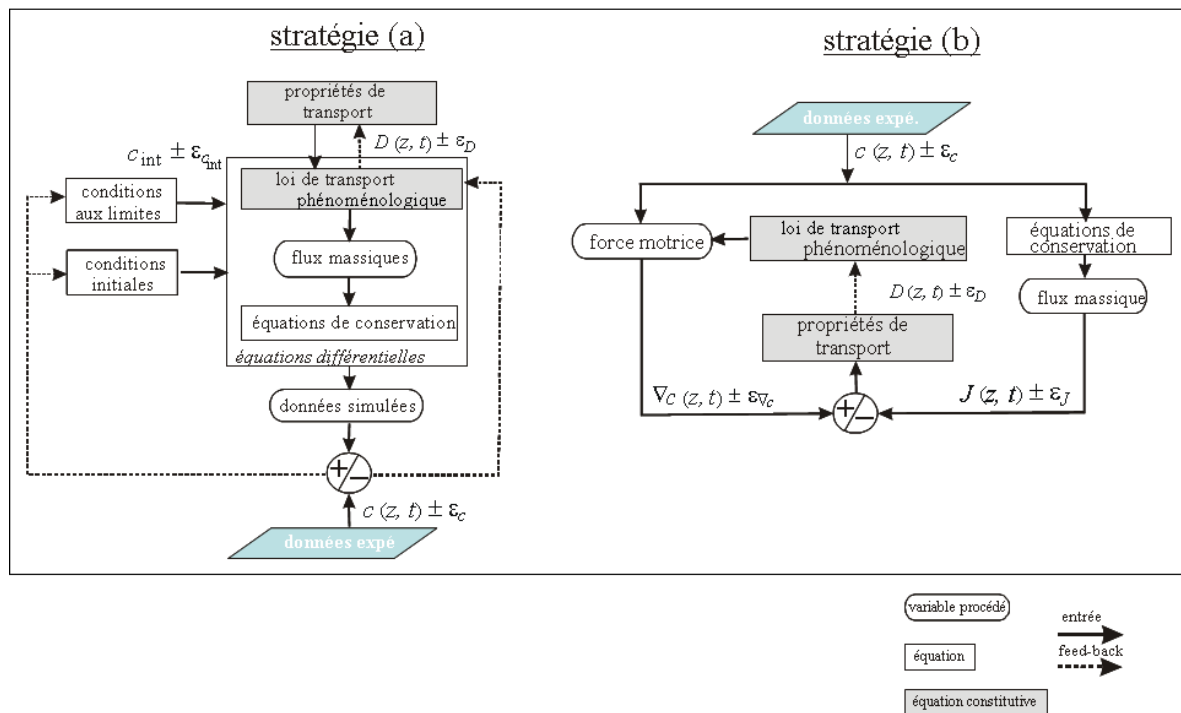


Figure 7. Deux méthodes d'identification des propriétés de transport (coefficient de diffusion). La stratégie (a) est couramment utilisée dans la littérature ; la stratégie (b) a été retenue pour nos travaux (Lucas & Bohuon, 2005a).

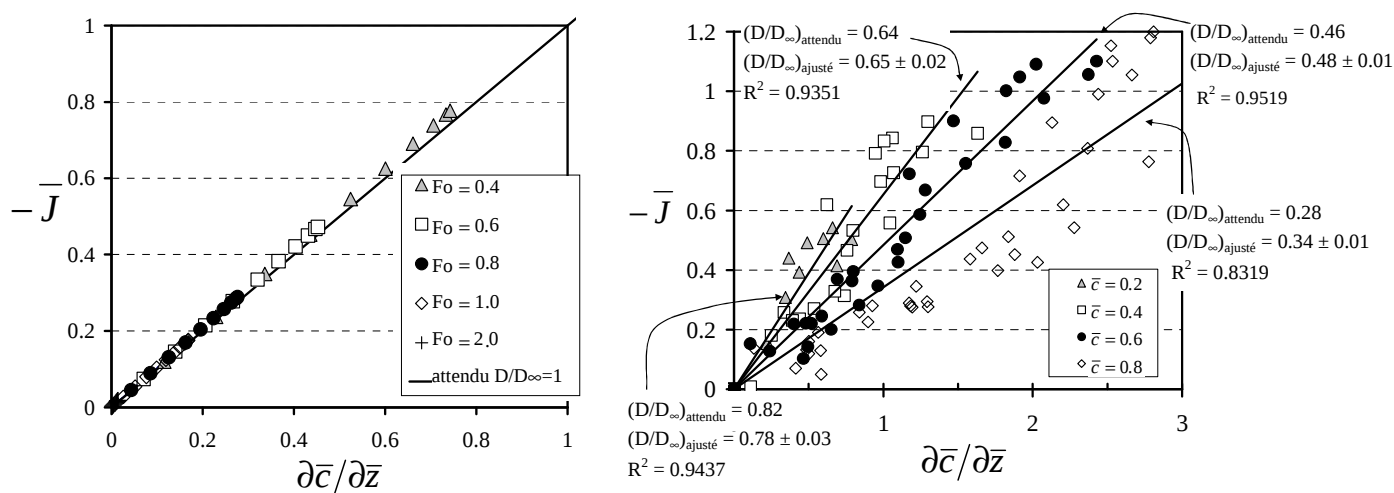


Figure 8. Représentation des flux massiques en fonction des gradients de concentration. A gauche : cas d'un coefficient de diffusion constant ; calculs réalisés à partir de 10 profils de concentration contenant chacun 10 valeurs de concentration connue sans incertitude (Lucas & Bohuon, 2005a). A droite : cas d'un coefficient de diffusion variable avec la concentration $\bar{c}$: $D = D_{\infty} (1 - \alpha \cdot \bar{c})$ avec $\alpha = 0.9$; calculs réalisés à partir de 50 profils de concentration contenant chacun 50 valeurs de concentration connue avec une incertitude-type de 5% (Bohuon & Lucas, 2007).

3.5.2 Méthodes IRM et RMN, quantitatives ou semi-quantitatives

3.5.2.1 Fraction de glace

Contexte du projet en quelques mots...

Cette recherche, menée en interne, avait pour objectif principal de caractériser la relation entre les paramètres de relaxation RMN (T_2 , T_1) et la quantité de glace. Elle a été initiée avec une stagiaire (IUP Chimie Biologie de Nantes) sur un produit simple (eau + saccharose + protéine) et les premiers résultats ont donné lieu à une première publication (Lucas *et al.*, 2004b). Cette recherche a ensuite été déclinée sur des produits de complexité croissante, et surtout présentant une deuxième phase solide (lactose, matière grasse ou amidon) : laits reconstitués (thèse d'A. Le Déan), mixtes de crème glacée (projet « crèmes glacées », en collaboration avec la société Degussa), pâtes à pain (thèse d'A. Grenier).

Les phases liquide et solide ont pu être distinguées en relaxation longitudinale (T_1) y compris pour des produits de composition complexe (Lucas *et al.*, 2005c; Lucas *et al.*, 2005f). La mesure par RMN de la quantité de glace développée sur des solutions aqueuses a été adaptée avec succès à la pâte à pain. Ceci a permis le développement d'une méthode IRM de mesure de la quantité de glace dans la pâte à pain, qui est détaillé ci-après.

Valorisation⁷ :

6P : 7, 15, 20-23

3C : 3, 6, 15

Plusieurs travaux ont suivi par IRM la congélation (ou la décongélation) de produits alimentaires (Gamble, 1994; Reid *et al.*, 1995; Kerr *et al.*, 1996; Kerr *et al.*, 1998; Lee *et al.*, 2002). En vue d'interpréter les signaux IRM, la majorité de ces travaux a fait l'hypothèse qu'il existait une relation directe entre le signal IRM mesuré et la fraction d'eau non congelée. En toute rigueur, la

⁷ Les articles déjà cités dans les sections 3.1 à 3.4 sont rappelés en gris.

cryo-concentration et l'abaissement de température de la phase liquide restante peuvent aussi contribuer aux variations du signal IRM, mais ces facteurs sont rarement pris en compte. Aucune démarche de conversion du signal IRM en fraction de glace n'a aussi été entreprise, à l'exception des travaux de Reid et ses collaborateurs. Ces derniers travaux n'ont cependant été validés que sur un critère macroscopique i.e. par une corrélation entre l'énergie globale retirée au produit mesurée par calorimétrie et l'atténuation globale du signal IRM, ce à trois stades de congélation.

Dans un premier temps, on a montré qu'il existait une relation linéaire entre la fraction de glace et le signal IRM d'une pâte à pain dans la gamme de température [-10.8, -2.1°C] (Lucas *et al.*, 2005b). Pour ce faire, dans des conditions d'équilibre thermodynamique (en décongélation), la quantité de glace mesurée par RMN a été comparée à température égale au signal obtenu en IRM. Dans un deuxième temps, une analyse plus complète de la relaxation RMN a montré que la diminution du nombre de protons dans la phase liquide d'une part, et la diminution des temps de relaxation de cette phase avec la température et la cryo-concentration d'autre part, contribuaient à part égale aux variations du signal IRM (Lucas *et al.*, 2005b). Dans le cas de la pâte à pain, et de manière probablement très spécifique, les deux effets se combinent pour donner une relation linéaire entre quantité de glace et signal IRM. Enfin, le signal IRM n'était plus détectable alors que la fraction d'eau non congelée est encore élevée (~43% à -10.8°C). La prédominance de l'effet temps de relaxation sur le seuil de détection a pu être confirmée et appuyée d'une analyse quantitative.

3.5.2.2 Température

Contexte du projet en quelques mots...

Cette recherche a été conduite dans le cadre d'un projet interne au TR IRMFood, avec l'appui d'un post-doctorant. Sur la base d'une analyse bibliographique des applications médicales existantes, Stephan Grimault a mis en place la méthode de mesure, développé les bases du dispositif expérimental et du protocole de traitement des images. Les travaux de recherche ont été poursuivis après son départ, avec l'automatisation des traitements d'images de phase, le développement du dispositif et l'acquisition des données expérimentales pour la validation de la méthode.

Valorisation :

1P : 24

1C

Si de nombreux travaux d'application en majorité médicale ont été dédiés au développement de méthodes de mesure IRM de la température sur des imageurs haut champ, il en existe peu pour des imageurs bas champ (<1 T) comme celui dont est équipé le TR IRMFood (Grimault *et al.*, 2004). La principale difficulté pour adapter la méthode existante basée sur le déplacement chimique –la plus répandue, était de prendre en compte la dérive spatio-temporelle du champ magnétique de l'imageur bas champ. Ceci est d'autant plus crucial que les transferts thermiques au sein d'aliments peuvent générer des gradients de température étendus sur une durée de plusieurs dizaines de minutes. Cette contrainte n'avait pas été jusqu'à présent limitante pour les applications médicales : la thermo-ablation de tumeurs s'applique sur des courtes durées et impliquent des gradients de température localisés.

De Poorter *et al.* avaient proposé l'utilisation de références localisées à température connue pour modéliser linéairement cette dérive sur un imageur haut champ (De Poorter *et al.*, 1995). Cette idée a été adaptée pour un imageur bas champ en modélisant de manière non linéaire et en trois dimensions la dérive du champ magnétique. La robustesse du modèle a été validée expérimentalement en portant à même température l'objet d'étude et l'objet de référence remplis de gel laitier. La mesure est stable à $\pm 2^\circ\text{C}$ en moyenne sur une durée de 5h. L'effet de la position

de l'objet de référence et de l'objet d'étude par rapport aux déformations spatiales a aussi été mis en évidence au terme de ce travail, mais reste à optimiser.

3.5.2.3 Porosité

Contexte du projet en quelques mots...

Ces méthodes ont été développées pour étudier la mise en place de la structure alvéolaire aux différentes étapes de panification (fermentation, cuisson, réfrigération). Elles font partie intégrante des travaux de doctorat d'Alexandre Grenier (section 3.2, page 19) et de Muriel Wagner (section 3.4, page 21) et du projet AQS Écaillage du pain précuit surgelé (section 3.3, page 21).

Valorisation :

3P : 4, 17, 25

Porosité en cours de fermentation de pâte à pain

La méthode utilisée repose sur le principe que les gaz ne contribuent pas au signal IRM :

$$\varepsilon_i(t) = 1 - [1 - \varepsilon_i(0)] \frac{NG_i(t)}{NG_i(0)} \quad (1.)$$

où $NG_i(t)$ est le niveau de gris moyen dans le voxel i à l'instant t et $\varepsilon_i(t)$, sa porosité (m^3/m^3 de pâte) au même instant. Ceci suppose aussi que la relaxation de la phase contenant des protons liquides (la pâte) n'est pas modifiée au cours du processus de fermentation (température constante, aucune modification de composition, teneur en eau comprise). Ceci néglige également les artefacts de susceptibilité magnétique aux interfaces gaz/pâte : en leur présence, la bulle peut apparaître plus grosse ou la porosité plus élevée.

Sous ces conditions, le signal contenu dans chaque voxel diminue au cours de la fermentation, proportionnellement à la quantité de gaz qu'il contient. Ce signal peut aussi différer spatialement si le pâton se développe de manière hétérogène (à titre d'illustration, voir Figure 3, page 20 et Figure 33, page 68).

Des mesures RMN ont permis de montrer la constance du signal de la pâte et de négliger l'effet des transformations enzymatiques de la pâte sur la relaxation des protons d'eau (Grenier *et al.*, 2003a). Ensuite, dans des conditions de transferts thermiques et de déshydratation limités, la porosité moyenne calculée à partir du signal IRM acquis sur un imageur bas champ a été confrontée à celle estimée à partir de mesure « conventionnelle » de volume. On a ainsi pu montrer que les effets de susceptibilité magnétique étaient faibles pour des séquences d'écho de gradients à TE courts (<4 ms) (Grenier *et al.*, 2003b). Enfin, une méthode pour corriger le signal de la pâte de l'effet température (cas d'un réchauffement entre la température en sortie de pétrin et la température d'ambiance de fermentation) a été développée sur la base d'une pondération T_1 du signal –rapport du signal de deux images acquises avec la même séquence à deux TR de manière à s'affranchir de l'effet porosité (Grenier, 2003).

Porosité en cours de cuisson de pâte à pain

Par rapport au cas de la fermentation, les facteurs affectant la relaxation de la pâte en cours de cuisson sont plus nombreux : température, teneur en eau, structure moléculaire de l'amidon et des protéines qui évolue suite au traitement hydro-thermique local. Une stratégie était d'analyser la contribution de chacun des facteurs avec l'objectif d'isoler *in fine* celle de la porosité (voir section suivante à ce sujet) mais une toute autre stratégie expérimentale s'affranchissant du signal de la pâte/mie lui a été préférée.

La méthode est basée sur l'existence dans la pâte à pain de « points » remarquables par leur hypersignal. Une interface entre la substance donnant l'hypersignal et la pâte/mie était nécessaire

à la fois pour éviter toute interaction (chimique) de la substance avec la pâte/mie et pour garantir l'intégrité du « point » tout au long du processus de cuisson. Cette interface devait également être thermorésistante, et si possible, jusqu'à 102°C, température d'ébullition de l'eau dans la mie. Parmi des produits disponibles dans le commerce, de l'huile de paraffine encapsulée par de la gélatine réticulée (résistance jusqu'à 120°C) ont été retenues. Une autre étape cruciale était la mise en place des microcapsules dans la pâte. Elle a été facilitée par le choix d'une pâte liquide (75g/100g de farine ou 49g/100g de pâte b.h.) qui pouvait être laminée en plusieurs rubans de pâte entre lesquels cinq lignes de microcapsules étaient positionnées.

Tant que l'expansion est unidirectionnelle, la variation temporelle de la hauteur entre deux lignes de « points » (Figure 9), notée $\Delta\bar{y}(t)$, a permis d'estimer la variation de porosité de la couche délimitée par ces deux lignes, $\Delta\bar{\varepsilon}(t)$, connaissant sa porosité en fin de fermentation, $\bar{\varepsilon}(0)$:

$$\frac{\Delta\bar{\varepsilon}(t)}{1-\bar{\varepsilon}(0)} = \frac{[\Delta\bar{y}(t) - \Delta\bar{y}(0)]}{\Delta\bar{y}(t)} \quad (2.)$$

Même si ces données pèchent par leur faible résolution spatiale (lignes de microcapsules espacées tous les 10 à 20mm), elles présentent une grande richesse en l'absence totale de données locales sur l'expansion en cours de cuisson. On a ainsi mis en évidence que l'expansion en cours de cuisson n'était ni uniforme, ni monotone (voir section 3.4, page 21). Ces données ont été confrontées avec un modèle 1D de cuisson. L'étape suivante serait de développer une méthode en deux dimensions.

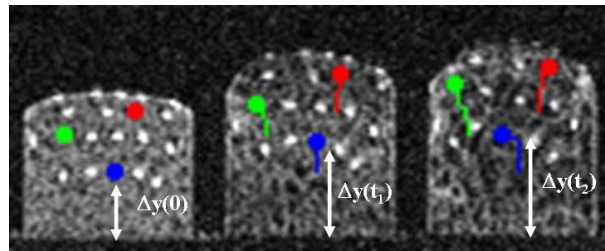


Figure 9. Mesure dynamique de déformations locales en cours de cuisson par suivi en IRM de trajectoires de marqueurs inertes (Wagner *et al.*, 2007d) : images IRM avant et en cours de cuisson ($t_1 = 5 \text{ min}$, $t_2 = 10 \text{ min } 30$) et trajectoire en fausses couleurs de trois microcapsules. La variation de hauteur entre deux couches de microcapsules (Eq. 2) est reportée sur chaque image pour la couche inférieure basse, sachant qu'en pratique elle est moyennée pour trois microcapsules centrales.

Porosité en cours de refroidissement-congélation de pains précuits

Le signal IRM des pains précuits en cours de refroidissement peut augmenter de 25 à 30% (Lucas *et al.*, 2005e). Les facteurs d'influence sont les mêmes que ceux précédemment cités pour la cuisson : température ; structure moléculaire avec principalement la gélification de la mie ; teneur en eau avec une réorganisation du gradient hydrique issu de la pré-cuisson et une possible condensation de vapeur d'eau à l'intérieur des bulles au refroidissement ; et une rétraction possible de la matrice poreuse. Dans un premier temps, une étude de la variation du signal d'une pâte sans bulle avec la température a montré que l'effet de la température et du changement de structure moléculaire était faible, inférieur à 6% de la variation totale (Lucas *et al.*, 2005d). Ce constat a permis de ramener le nombre de sources de variation à deux : la teneur en eau et la porosité. Une analyse quantitative sommaire a mis en évidence la très forte sensibilité du signal IRM aux variations de porosité (Lucas *et al.*, 2005d). Au vue de cette analyse, les variations de signal observées par IRM sur des pains précuits en cours de refroidissement ont été interprétées en termes de rétraction de la mie et l'émission de mécanismes hypothétiques liant la rétraction de la mie et l'écaillage de la croûte (voir section 3.3, page 21).

3.5.2.4 Suivi des modifications de structure moléculaire en cours de traitement thermique

Contexte du projet en quelques mots...

Cette recherche appliquée à la coagulation du blanc d'œuf (« cuisson blanc d'œuf » en Figure 1) a été conduite dans le cadre d'un projet interne au TR IRMFood, avec l'appui d'une stagiaire de l'ENSGTI de Pau pour la partie IRM.

Dans les méthodes précédemment présentées, l'effet de la modification de la structure moléculaire a pu (avantageusement) être négligé devant celui d'un autre facteur qu'on souhaitait étudier, comme la porosité par exemple. Néanmoins, c'est la modification de la structure moléculaire que l'on peut vouloir suivre dans certains cas. La sensibilité de la relaxation RMN des protons de l'eau aux changements de structure de macromolécules environnantes est bien connue et a été utilisée pour suivre des processus de gélification ou de dénaturation chimique suite à une modification de concentration ionique (Potter *et al.*, 1994; Evans *et al.*, 2005). A ma connaissance, aucune démarche de la sorte n'a été appliquée en cours d'un traitement thermique. Dans l'ensemble des méthodes de mesure IRM présentées ici, ce travail est aussi la première tentative de « découplage » entre deux sources de variation du signal IRM.

Valorisation :

0P

1C : 12

L'évolution avec la température (θ) des temps de relaxation transversale (T_2) a été caractérisée en **RMN** pour des cinétiques de montée en température lentes –par plateau de température (Figure 10). Les variations observées sont le résultat combiné du changement de structure des protéines et de l'augmentation de température, suivant une loi d'Arrhenius :

$$\ln(T_2) = \frac{-E_A}{R\theta} + cst \quad (3.)$$

Une analyse plus fine des résultats a montré que les temps de relaxation transversale ne suivaient cette loi d'Arrhenius que pour une plage de températures basses ($< 40^\circ\text{C}$), et une plage de température élevées ($> 80^\circ\text{C}$), autrement dit une fois les protéines dénaturées (Montejano *et al.*, 1984). Les énergies d'activation étaient très proches pour ces deux plages (Lucas *et al.*, 2001b). En supposant que l'énergie d'activation restait constante au cours du processus, une correction de l'effet *direct* de la température a été proposée pour en déduire la part de variation du signal liée uniquement à la modification de la structurale des protéines, notée $T_{2 \text{ struct}}$:

$$T_{2 \text{ struct}} = \frac{T_2}{e^{\frac{-E_A}{R\theta}}} \quad (4.)$$

Celle-ci a été comparée avec un très bon accord à l'évolution avec la température de la fraction protéique soluble (Figure 11) (Lucas *et al.*, 2001b).

Les temps de relaxation transversale ont aussi été mesurés par **IRM** dans un parallélépipède rempli de blanc d'œuf et chauffé en face supérieure (Figure 12). La température a été mesurée dans ces mêmes conditions en cinq positions le long de la direction du transport thermique (Figure 12). Pour ces positions, on a ainsi pu représenter, comme pour les résultats RMN, l'évolution avec la température des temps de relaxation mesurées en dynamique par IRM (Figure 11). Cette évolution diffère de celle obtenue en conditions quasi-statiques (RMN). Bien que ces résultats soient préliminaires et méritent d'être confirmés plus avant, ils laissent suggérer qu'on pourrait suivre avec cette technique un retard au changement de structure moléculaire des protéines de blanc d'œuf.

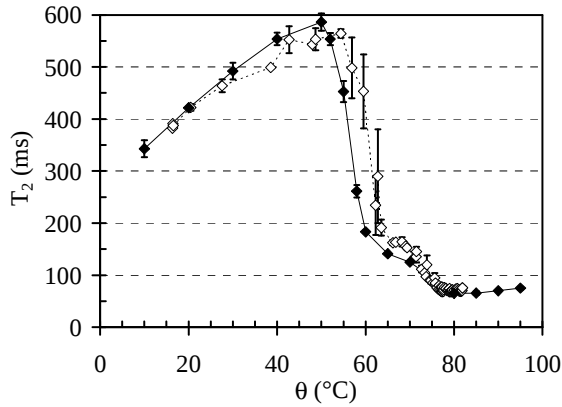


Figure 10. Évolution du temps de relaxation T_2 (mono exponentiel) en fonction de la température (θ) en conditions quasi-statique (RMN) ($\blacklozenge$) et en dynamique (IRM) ($\diamond$) (Lucas *et al.*, 2001b). Les résultats RMN sont la moyenne de trois répétitions et l'écart-type associé. L'évolution du T_2 en IRM en fonction de la température est obtenue à partir des pixels des cartographies (Figure 12). Les écart-types représentent l'incertitude de positionnement du thermocouple (les valeurs de deux à trois pixels ont ainsi pu être moyennées).

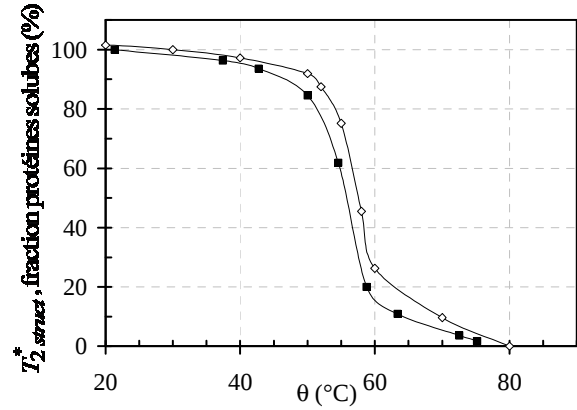


Figure 11. Évolution en fonction de la température du temps de relaxation $T_{2\text{ struct}}^* = \frac{T_{2\text{ struct}} - T_{2\text{ struct}}(80^\circ\text{C})}{T_{2\text{ struct}}(30^\circ\text{C}) - T_{2\text{ struct}}(80^\circ\text{C})}$ ($\diamond$) calculés à partir des mesures RMN (voir texte pour plus de détails sur le calcul) et de la fraction de protéines solubles ($\blacksquare$) (Hsien *et al.*, 1992).

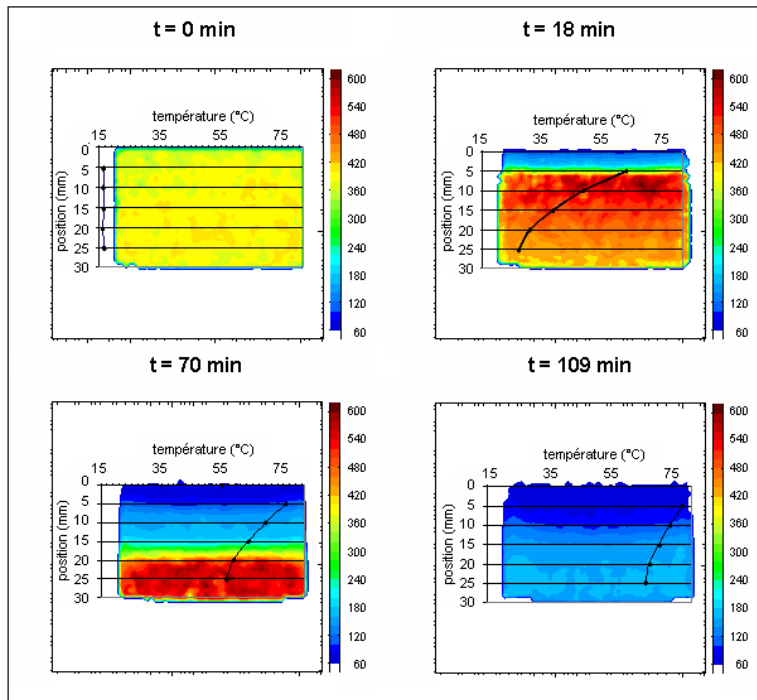


Figure 12. Évolution de la température et du temps de relaxation transversale (T_2) mesurés par IRM au cours de la coagulation thermique du blanc d'œuf (pH 9.2, 88 % d'eau, préalablement dégazé, température initiale 17°C) et dont la surface supérieure est en contact avec un échangeur (eau dopée à 85°C) (Lucas *et al.*, 2001b). La position dans le produit peut être repérée à l'aide d'un axe situé à gauche de l'image.

Le T_2 est représenté en fausses couleurs, sa gamme de variation en ms est rapportée sur la réglette à droite de chaque image. Les mesures ont été réalisées avec un Open Siemens, 0.2T, et une séquence multi-écho : 24 échos, FOV 140mm, matrice 128x128, TE 17-408ms, TR 2000ms, épaisseur de coupe 4mm, 3 accumulations. L'ajustement mono exponentiel du signal a été appliqué. Le profil de température, établi à partir de cinq thermocouples positionnés dans le produit (perpendiculairement au flux thermique), est superposé à la cartographie en T_2 . Les valeurs correspondantes peuvent être lues sur l'axe horizontal situé en haut de l'image.

3.5.2.5 Teneur en eau

Teneur en eau par RMN. Application à la réhydratation de céréales pour petit déjeuner

Contexte du projet en quelques mots...

Une part importante des produits avant incorporation dans des plats cuisinés est conservée à l'état sec ou à humidité intermédiaire : poudres de lait et d'œuf et leurs dérivés, flocons de pomme de terre, farines, céréales et légumes secs, morceaux de fruits... De ce fait, la maîtrise de l'opération de réhydratation se place de plus en plus au niveau industriel. En fonction des besoins, les caractéristiques finales du produit peuvent varier ; on peut rechercher i) le maintien de l'intégrité du produit ou au contraire une dissolution complète; ii) l'homogénéité de la phase réhydratée et en particulier l'absence de « mottage » ou la persistance de morceaux « durs », ou au contraire l'hétérogénéité avec la persistance d'un croustillant (céréales pour petit déjeuner, chapelure, croûtons, bases biscuitières dans les barres chocolatées et gâteaux multicouches, etc.) ; et iii) le contrôle de la structure et de la texture du produit réhydraté qui peuvent être fluctuantes en fonction des lots de production. Face à ces enjeux technologiques ou d'innovation en matière de produit, et contrairement à l'opération de séchage, qui a bénéficié d'avancées importantes au travers de nombreux travaux de recherche, l'opération de réhydratation est, elle, encore faiblement maîtrisée et sa pratique industrielle reste empirique.

Une méthode RMN de suivi en dynamique de la réhydratation de la poudre de lait avait déjà été développée au sein du TR IRMFood (Davenel *et al.*, 1997a; Davenel *et al.*, 1997b; Davenel *et al.*, 1999). L'objectif ici était d'adapter la méthode à des objets de plus grosse taille. Cette recherche a été menée avec l'appui de deux stagiaires. Les céréales pour petit déjeuner ont été retenues pour cette étude. La réhydratation est aussi un des rares procédés dont l'échelle de mise en œuvre soit compatible avec celle d'une antenne d'un spectromètre RMN.

Valorisation :

2P : 9, 13

1C : 7

La quantité de signal obtenue est directement proportionnelle à la quantité de protons présents dans le produit réhydraté. La contribution des protons non aqueux (matière sèche hydratée) au signal « liquide » est très souvent négligée dans les travaux sur la réhydratation ; une première amélioration de la méthode a donc consisté à évaluer en dynamique la contribution des protons non aqueux des céréales pour petit déjeuner (Lucas *et al.*, 2007a). Ceci nous a amené à nous intéresser au processus d'hydratation des molécules (travaux en cours).

Réaliser des mesures en dynamique en vue d'une quantification précise de l'eau présente dans le produit à réhydrater requiert une parfaite distinction de la (ou les) composante(s) de relaxation du milieu d'immersion de celle(s) du produit en cours de réhydratation. Pour cette raison, un milieu de réhydratation constitué uniquement d'eau a été retenu pour cette étude. L'ajout de solutés (saccharides) ou de molécules en suspension (protéines) à la solution d'immersion peut constituer un cas moins favorable. On peut y remédier en suivant la réhydratation du produit après séparation (Cornillon *et al.*, 2000) –ce qui ôte quand même un grand intérêt de la technique.

Enfin, les cinétiques d'absorption d'eau obtenues à partir des données RMN ont été comparées à celles obtenues à partir de techniques traditionnelles –séparation des phases en contact, pesée et séchage à l'étuve pour détermination de la matière sèche (Lucas *et al.*, 2007b) ; cette étape est très souvent (pour ne pas dire toujours) négligée dans la validation de la méthode.

Teneur en eau par IRM. Application sur une pâte à pain en cours de cuisson

Contexte du projet en quelques mots...

Ce développement de méthode fait partie intégrante du projet Canal-salve (section 3.4). L'objectif est de relier un paramètre IRM à la teneur en eau dans un cas où il y a quatre grandeurs d'influence : température, teneur en eau, porosité, structure moléculaire. Il se place dans la continuité de la méthode de correction de l'effet température pour le calcul de la porosité en cours de fermentation (deux grandeurs d'influence, section 3.5.2.3). Il fait aussi écho à l'analyse des sources de variation du signal lors du refroidissement de pain précuit (section 3.5.2.3). Celle-ci a abouti à une hiérarchisation quantitative de l'influence de chaque grandeur mais sans courbe d'étalonnage reliant le signal IRM à une de ces grandeurs de manière privilégiée. L'objectif est ambitieux et risqué, ce qui explique en partie que ce travail de développement soit toujours en cours et que les résultats soient présentés avec encore beaucoup de réserve.

Valorisation :

aucune pour le moment

La méthode repose sur l'acquisition de deux images à temps d'échos différents (spin-echo). Le rapport de ces deux signaux est indépendant de la porosité et ne dépend que de la température, de la teneur en eau et de la structure moléculaire de la pâte. Ceci suppose ainsi que le temps d'acquisition de ces deux échos soit court devant l'évolution de la porosité en cours de cuisson. Une séquence double écho permettant l'acquisition d'une ligne de l'espace k alternativement pour chaque écho a été développée à cet effet. Moyennant l'hypothèse supplémentaire que la température et la teneur en eau locales déterminent l'état structural vu par RMN, et que la température est mesurée par ailleurs, on peut alors déduire la teneur en eau (Figure 13). On a vérifié que le signal RMN n'était pas affecté par l'histoire thermique de la pâte (en conditions quasi-statiques, avec stabilisation sur paliers, à des cinétiques de 1 à 4°C/min) (Wagner, 2005). En pratique, l'évolution du rapport de niveau de gris IRM avec la température et la teneur en eau est établie sur pâte sans bulle, ceci afin de mieux contrôler la teneur en eau dans la phase liquide et d'éviter la vaporisation d'une fraction dans une phase gazeuse occluse. Quelle que soit sa porosité, le signal de la pâte dans un voxel de pain en cours de cuisson doit suivre cette même évolution qui constitue alors un abaque ou modèle :

$$\omega = a\{T\} \frac{NG_2}{NG_1} + b\{T\} \quad (5.)$$

Cette méthode est en cours de validation sur des données en séchage (absence de porosité) et en cuisson de pâte à pain.

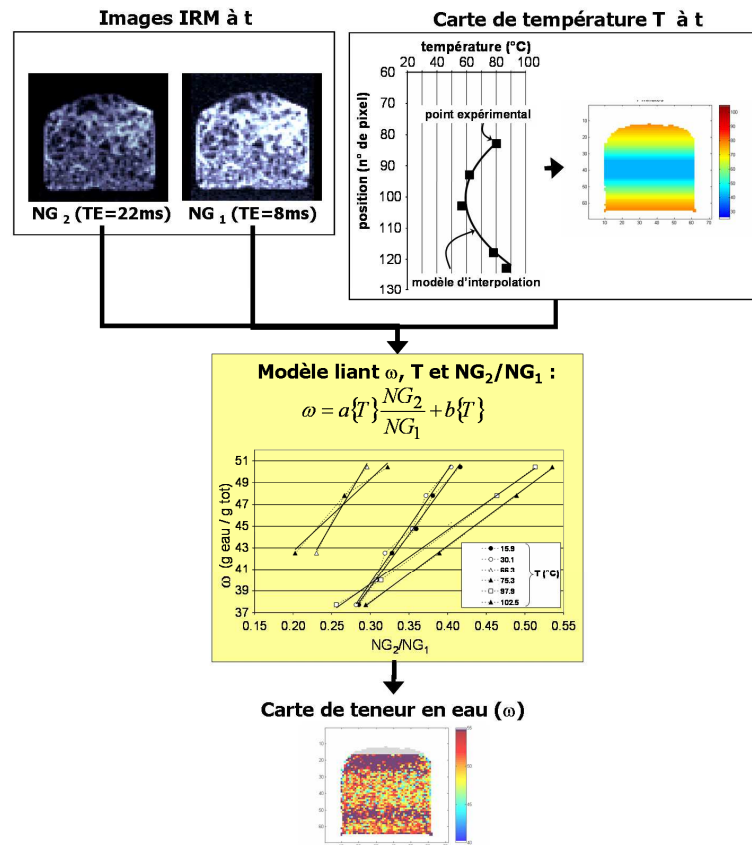


Figure 13. Diagramme simplifié de la méthode de mesure indirecte de la teneur en eau par IRM (Wagner, 2005). Le calcul n'est pas appliqué dans la région supérieure où la température n'a pas pu être caractérisée (coloré en gris) et pour les teneurs en eau dépassant celles utilisées pour la construction de l'abaque

$$\omega = a\{T\} \frac{NG_2}{NG_1} + b\{T\} \text{ (coloré en violet).}$$

4 Gestion d'une activité de recherche

4.1. *Gestion de projet : du montage à la valorisation*

J'entends par gestion par projet, l'accomplissement d'objectifs dans un laps de temps donné (délai) et avec une équipe projet donnée. Une équipe projet au sein du TR IRMFood réunit l'ensemble des compétences scientifiques et techniques nécessaires à la réalisation du projet –ou d'un sous-objectif du projet de plus grande envergure. Le cas échéant, elle inclut aussi du personnel temporaire : doctorants, post doctorants et stagiaires. Cette gestion est appliquée aux projets contractuels ou non (projets internes avec l'appui de stagiaire(s), thèse de doctorat sans partenaire industriel). Elle a évidemment été facilitée par une gestion annuelle des ressources humaines à l'échelle du TR IRMFood, et une généralisation de la gestion par projet au sein de l'équipe.

Mon rôle dans les projets présentés dans ce mémoire (Figure 1) a été à la fois celui d'une personne-ressource (scientifique en GPA et développement de méthodes de mesure) et celui de chef de projet⁸. J'ai commencé par gérer des projets de petite taille, internes à l'équipe (solutions aqueuses, réhydratation de céréales, cuisson du blanc d'œuf) et mobilisant principalement François Mariette, un technicien et un stagiaire. J'ai progressivement géré des projets de courte durée (3-6mois) en collaboration avec des industriels (société PANAVI, projet « crème glacée » avec la société Degussa), puis les travaux de recherche incombant au Cemagref dans des projets nationaux (AQS Précuit, Canal-Salve) et européens (STREP EU-freshbake 6^e PCRD). Ces derniers projets ont mobilisé une équipe plus large : A. Davenel (DR, développement de séquences IRM et de méthodes de mesure), G. Collewet (IR traitement d'images), un technicien pour la mise en place des dispositifs expérimentaux et la fabrication des produits, et un assistant ingénieur pour la réalisation et le traitement des mesures IRM.

La responsabilité de chef de projet m'a amené à gérer l'ensemble des tâches administratives inhérentes à la vie d'un projet : i) la construction du programme de travail incluant objectifs, méthodes et planning prévisionnel ; ii) la négociation du contrat ; iii) la recherche de financement et le recrutement de doctorants et post-doctorants ; iv) la bonne conduite du projet (planning et objectifs) ; v) les rendus de résultats y compris la rédaction du rapport final.

4.2. *Démarche Qualité en Recherche*

A l'origine, la traçabilité des données et des actions est au fait de la production scientifique. La publication scientifique trace ainsi les différentes étapes du travail de recherche, l'objectif initialement poursuivi et le contexte dans lequel il s'inscrit, les matériels et méthodes utilisés, les résultats obtenus et leur discussion séparée. Ceci explique, en partie au moins, la réaction souvent épidermique des chercheurs à toute approche qualicienne : ils sont convaincus que c'est la base de leur travail et qu'ils n'ont besoin pas de méthodes développées pour des activités techniques ou économiques.

Il est vrai qu'à l'origine, aussi bien les données relevées à la main au laboratoire que l'analyse et les conclusions tirées étaient consignées par écrit dans le fameux cahier de laboratoire. Partant du résultat énoncé dans une publication ou d'une conclusion sur un mécanisme, on était capable de remonter, bien que de manière fragmentée, aux données brutes et à l'ensemble des étapes de

⁸ à l'exception de la thèse d'Anne Le Déan qui était pilotée par F. Mariette côté Cemagref

réflexion qui avaient servi à élaborer la conclusion finale. Cette entreprise n'est plus aussi simple aujourd'hui, du fait de : i) la diversité des données produites et des outils informatiques pour les traiter ; ii) la grande liberté de création de l'arborescence informatique pour le stockage de ces données ; iii) la multiplicité des acteurs, y compris la participation de personnel temporaire.

Dans ce contexte, et avec le souci permanent d'améliorer mes méthodes de travail, j'ai activement participé à la mise en place au sein du TR IRMFood :

- d'un suivi documentaire systématique, en amont, pendant et en aval de l'expérimentation.

En amont, un document électronique (fiche-projet) détaille les objectifs du travail à réaliser, le protocole expérimental, le planning du travail, la tâche de chacun, ainsi que le traitement des données après acquisition et une date de réunion pour analyser ensemble les résultats.

Le cahier de laboratoire contribue également à ce suivi documentaire et faisait partie des pratiques du TR IRMFood.

En aval, un document électronique (rapports d'analyse) retrace les enchaînements logico-déductifs réalisés à partir des données. Ce document comprend également des liens hypertexte vers le répertoire où sont stockées les données citées ou les figures insérées dans le texte. Sa rédaction est un moment privilégié pour vérifier que l'objectif initial est bien atteint (et éviter au moment de la rédaction d'une publication de réaliser qu'une série d'expérimentations est manquante !) et pour préparer la poursuite de l'analyse ou des expérimentations le cas échéant. Il peut également consigner un niveau de détails plus fin qu'on ne pourrait le trouver dans une publication et assure donc une fonction mémoire parallèle à la publication.

- une conception de l'architecture informatique adaptée à la structure des données et du projet.

L'ensemble des données d'un même projet est stocké dans un unique répertoire portant le nom du projet. Le projet est décomposé en différents objectifs de recherche, eux-mêmes décomposés en une succession d'actions, de courte durée. A chaque action sont associés une fiche-projet, une série de mesures et un rapport d'analyse. L'arborescence informatique du projet est calquée sur ce découpage. Objectif et action reçoivent un intitulé condensé, mais le plus explicite possible, de manière à faciliter la lecture de l'arborescence. Ces pratiques accroissent la capitalisation des résultats, qui est souvent mise en défaut dès qu'un personnel temporaire travaille sur le projet, et de manière générale dès que plusieurs personnes contribuent au projet. Cette démarche agit en synergie avec la gestion de projet. Elle facilite l'identification des tâches et donc leur organisation dans le temps (planification). Il est également à propos à ce stade d'envisager les risques encourus et d'aborder, à tête reposée, les alternatives éventuelles au découpage choisi.

En tant que chef de projet, j'ai appliqué ces méthodes et veillé à ce qu'elles soient appliquées aux différentes étapes du processus de recherche. Cette pratique au quotidien m'a permis de proposer des améliorations et d'alimenter une réflexion prospective sur le sujet. En plus d'accroître la sécurité des données et des conclusions déduites, ces pratiques et outils favorisent l'animation d'équipe et permettent un gain d'efficacité dans le travail ; ce sont autant d'atouts qui m'ont motivée quotidiennement à leur utilisation. Ces documents, rédigés en commun, ou rédigé par un des membres de l'équipe-projet, puis validé par les autres, servent de creuset au partage d'expériences et de points de vue. Ceci apporte une réelle plus-value à la construction et permet d'éviter par anticipation les écueils les plus évidents. Ces documents participent également à la mémoire du projet : ils facilitent la reproduction, ils rappellent une hypothèse sous jacente ou les raisons d'un choix... Anticiper, puis synthétiser le travail dans des documents écrits, tracer les liens entre fichiers et données, etc. sont certes des actions consommatrices en temps, mais qui sont largement compensées par tous ces gains en efficacité.

5 Activités de formation

5.1. *Encadrement*

J'ai co-encadré les thèses d'Anne Le Déan, A. Grenier et M. Wagner et les post-doctorats de S. Grimault et L. Zhang (voir CV, chapitre 1). J'ai également encadré ou co-encadré un certain nombre de stagiaires bac +4 à bac +6, de formation variée : IUP Chimie-Biologie de l'Université de Nantes, UTC de Compiègne, ENSGTI de Pau, INSA de Rennes (option Électronique et Informatique Industrielle), DESS Physique des Capteurs et Instrumentation de l'Université de Brest, DEA Mesures Physiques Expérimentales et Instrumentation de l'Université J. Fourier de Grenoble. Une liste détaillée de ces stages est donnée en annexe n°1.

Au risque de présenter des banalités, j'ai dégagé de ces activités d'encadrement quelques points marquants.

La principale difficulté que j'ai eue à surmonter dans l'encadrement de thèse est d'avoir à dissocier une action participative d'une action plus directive. Cette difficulté a été accrue par mon manque d'expérience pour mener une recherche dans un contexte pluridisciplinaire, d'une part, et par le démarrage de sujets de recherche nouveaux en GPA (procédés de panification), d'autre part. J'ai eu aussi à apporter un appui conséquent aux développements des méthodes de mesure IRM, afin de pallier le manque d'autonomie en mesures physiques des doctorants dont la formation initiale était le génie alimentaire.

Gérer une thèse dans le cadre d'un projet de recherche plus vaste, avec des objectifs contractuels à atteindre à une date précise, a été une source supplémentaire de contrainte. Celle-ci peut néanmoins être allégée par une anticipation du travail à venir et par la mobilisation du personnel technique de l'équipe et/ou de stagiaires (cf. Figure 1). L'essentiel des stagiaires que j'ai co-encadrés n'avait pas ma formation initiale. Cet état de fait est inhérent encore une fois au caractère pluridisciplinaire de mon activité de recherche et au développement de méthodes RMN/IRM, qui a marqué le démarrage de mon activité. Avec l'expérience, j'ai pu progressivement assumer une partie du rôle initialement joué par mes collègues spécialisés en RMN/IRM, sans jamais la supplanter pour des raisons évidentes d'excellence scientifique.

Enfin, la variété des personnalités des doctorants que j'ai encadrés jusqu'à présent, et des contextes de cet encadrement (formation initiale et attentes professionnelles du doctorant, stade de développement du projet de recherche au moment où la thèse démarre, nature du partenariat, etc.) m'ont convaincu de la nécessité d'une grande adaptabilité, et des méthodes de travail, et des objectifs initiaux le cas échéant. L'expérience s'accumulant au fil des ans, je donne plus de place dans le travail à la formation du doctorant à et par la recherche : poser et construire une question de recherche et tenter d'y répondre, observer une (grande) rigueur expérimentale, cultiver l'observation et être à l'affût de l'imprévu, être conscient des hypothèses sous jacentes à un raisonnement, mesurer la place du modèle dans l'apprentissage et dans l'interprétation des données, mais aussi ses limites ! L'exemple ayant une grande valeur à mes yeux, je reprends ma blouse blanche pour expérimenter avec eux aux phases de démarrage.

5.2. *Enseignement*

Mes activités d'enseignement se montent à 10 heures par an en moyenne :

- IUP Génie Biologique, Rennes, 1^{ère} année (2002, 2003, 2004) – UV Bases des Techniques Industrielles. Cours de 8 h sur les transferts thermiques (généralités) et les procédés de réfrigération et de congélation.
- ENSIAA – SIARC, Montpellier, 1^{ère} année (2004, 2006)– UF Procédés alimentaires. Cours de 9 h sur les opérations de stabilisation des aliments par le froid et la congélation.

Malgré son volume modeste, cette activité d'enseignement m'a forcée à replacer mon activité de recherche en GPA , somme toute fort spécifique, dans un cadre académique plus général, tout en travaillant pour les besoins illustratifs de l'exposé, sur des parallèles avec d'autres applications – scientifiques ou technologiques.

J'ai eu également l'occasion de faire des conférences en Écoles d'ingénieur sur les résultats de mes recherches, et j'avoue avoir apprécié à l'occasion cet exercice plus orienté vers de la vulgarisation technique :

- sur le refroidissement et la congélation par immersion (3^{ème} année d'ingénieurs ISA Paris 1996, INA Paris-Grignon 1997)
- sur l'IRM et les procédés de réfrigération et de congélation (3^{ème} année d'ingénieurs ENITIAA, Nantes 2002, 2004)

6 Analyse et perspectives scientifiques : une information locale et dynamique pour l'étude des relations transports-structures dans les aliments solides

6.1. Introduction

Les procédés alimentaires ont pour principales vocations, la stabilisation des aliments d'un point de vue biochimique et microbiologique, tout en conservant au mieux la structure initiale ou en cherchant au contraire à créer de nouvelles structures (« texturation »). L'application de transferts thermiques et de matière impliquent des changements de structure à l'échelle moléculaire (échelle de la molécule ou du groupe de molécules), incluant des changements de phase (création d'une phase solide –par ex. crème glacée, ou gazeuse –par ex. mousses) et des changements de conformation spatiale des macromolécules : gélification de l'amidon, dénaturation des protéines, gélification... Nombre de ces modifications influe sur les qualités nutritionnelles et organoleptiques (texture comprise) du produit transformé. Dans le cas de produits solides –cas sur lequel on se concentrera dans ce chapitre– ces changements prennent place de manière hétérogène à l'intérieur du produit. L'exemple le plus flagrant concerne les couches superficielles, siège fréquent d'une déshydratation, désirée dans le cas d'un produit cuit –formation d'une croûte– ou non désirée comme dans le cas d'un produit congelé. A l'instar de ces couches superficielles, chaque point du produit subit un chemin hydro-thermique différent. Cette hétérogénéité peut donc elle aussi être source de structure, à des échelles imbriquées allant de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique –cette dernière étant définie ici comme celle du produit à traiter, de l'ordre du centimètre. Par ailleurs, les transferts thermiques et de matière sont influencés par la structure du produit (structure cellulaire et orientation des fibres des tissus végétaux et animaux, aliments composites nés d'un assemblage par exemple). La nature des transports (diffusion moléculaire, capillarité, plasmolyse cellulaire... pour le transport de matière par exemple) ainsi que les propriétés de transport (Figure 14) vont s'en trouver modifier.

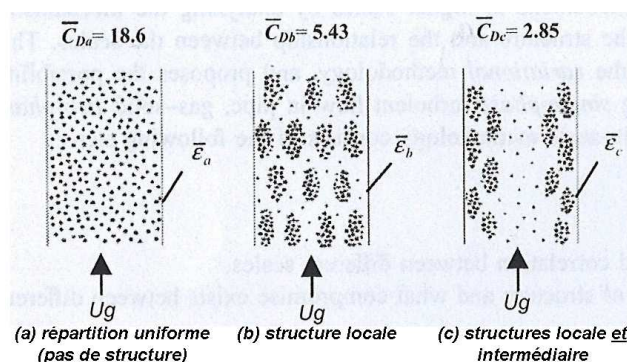


Figure 14. Effet du degré d'organisation (locale et méso) sur le coefficient de trainée, à densité de structure ($\bar{\epsilon}$ en kg de solide par m³ de canalisation) et à flux identiques (Li *et al.*, 2003).

Une fois le produit fabriqué, sa structure va continuer d'évoluer, ceci jusqu'au moment où l'aliment sera consommé (distribution/stockage). Le produit est toujours le siège de cinétiques réactionnelles, sous l'influence de transfert thermique et de matière. L'importance des transferts thermiques peut être illustrée au travers de la place prise par la chaîne du froid dans notre système

de distribution des produits alimentaires et de l'ensemble des précautions prises pour garder les produits à une température la plus stable possible. Les transferts de matière peuvent prendre place entre le produit et l'ambiance de stockage (relativement réduits par une optimisation de l'emballage), entre le produit et l'emballage, entre les différentes phases du produit en contact (fruits/sirop dans les conserves, garniture/pain dans les sandwiches ou pizzas, gaufre/crème glacée dans les cornets de glace, etc.).

Si, durant le siècle dernier, l'approche en GPA était fondamentalement macroscopique, avec un enjeu majeur de caractériser des opérations unitaires en vue de leur industrialisation, elle change aujourd'hui d'échelle et propose d'intégrer les **interactions entre micro-structures et procédé** (Aguilera, 2005). En cohérence avec d'autres domaines (Glimm *et al.*, 1997; Li & Kwauk, 2003), l'objet de recherche en génie alimentaire devient multi-échelle, englobant les différentes échelles auxquelles les structures pré-existent et se modifient. Cette nouvelle orientation propose aussi une approche combinée du produit et du procédé, qui a pu faire défaut ces dernières années en génie alimentaire. Une telle approche devrait également permettre de mieux répondre aux demandes sociétales et industrielles actuelles : elle ambitionne la maîtrise des propriétés du produit (qualités nutritionnelle, organoleptique et sanitaire) et devrait apporter à la fois des innovations de produits et des bénéfices pour la santé et le plaisir du consommateur.

L'**observation de ces micro-structures** bénéficie aujourd'hui des avancées récentes en techniques d'imagerie (microscopique et autres) développées pour d'autres domaines d'application (médecine, biologie, sciences des matériaux), ainsi que d'avancées récentes en capacité de calcul (pour le traitement d'images). L'intégration de ces techniques a toutefois été lente, ralentie d'abord par les coûts d'investissement, mais surtout par la nécessité d'un changement d'état d'esprit : pour voir l'image comme une donnée à part entière et non plus comme une information subjective (Aguilera, 2005) et pour développer en conséquence une approche pluridisciplinaire permettant d'aborder l'ensemble des facteurs d'influence (métrologie, sciences des aliments, génie des procédés, ...).

L'ensemble de ces évolutions reste encore au stade du balbutiement en GPA. L'approche privilégiée reste en effet celle d'un constat *a priori* ou *a posteriori* : on observe les structures caractéristiques du produit initial ou du produit fini, et on en déduit des conséquences sur la nature des mécanismes de transformation, ou sur le chemin qu'il faudrait suivre pour modifier cette structure (Charpentier *et al.*, 1998; Aguilera, 2005). On peut regretter que la **dynamique** des transformations locales (transports, réactions et modifications de structure), qui est propre au génie des procédés, ne soit pas au cœur de cette approche, et qu'il existe encore peu d'outils et de méthodes développées à cet effet –et si possible, dans les conditions réalistes par rapport à celles rencontrées à l'échelle artisanale ou industrielle.

Dans ce contexte, la définition de l'échelle **locale** sera très relative. L'approche dynamique aujourd'hui privilégiée étant macroscopique (concentration moyenne sur le produit par exemple), toute donnée de résolution spatiale inférieure à l'échelle du produit peut être considérée comme (plus) locale. Je m'attacherai à montrer comment l'imagerie en dynamique peut apporter des informations complémentaires à celles issues des approches classiques –échelle macroscopique en dynamique ou échelle millimétrique/microscopique avant/après transformation. Dans de nombreux cas, la résolution ne sera que de l'ordre du millimètre, ce qui reste déjà un progrès notable dans le contexte évoqué ci dessus.

L'accès aux dynamiques locales de transformation s'accompagne inévitablement **d'une évolution des modèles de connaissance à élaborer**, avec la formalisation des mécanismes en jeu à une échelle cohérente avec celle de l'observation. Les freins rencontrés par le passé pour la validation de tels modèles et la marge d'évolution à l'avenir seront mis en valeur pour les différentes transformations subies par l'aliment (sections 6.2 à 6.5). On peut imaginer que la

relation expérience-modèle devienne également plus interactive. En effet, avec la multiplication du nombre de mécanismes à une échelle plus locale et de leurs niveaux d'interaction, l'interprétation des données expérimentales passe presque obligatoirement par une confrontation à un modèle. En retour, l'absence ou les imperfections d'adéquation entre modèle et expérience remettent en cause plus en profondeur les fondements du modèle. Enfin, cette confrontation nécessite une démarche expérimentale plus lourde pour accéder aux (nombreux) paramètres d'entrée du modèle. Ces derniers aspects de la relation expérience-modèle seront développés plus tardivement en section 6.6.

6.2. **Transfert et transport d'eau**

Les transports d'eau qui prennent place au cours des opérations de séchage ou de séchage-cuisson sont très souvent résumés par un mécanisme purement diffusif de l'eau dans un milieu inerte (loi de Fick). Or le cadre dans lequel le transport de matière dans les aliments peut être décrit par un mécanisme purement diffusionnel est restreint (Roques, 1987). Dans certains cas, les mécanismes de transport de nature non diffusionnelle peuvent se ramener à une formulation de type loi de Fick *i.e.* suivant un gradient de concentration pondéré par un coefficient de diffusion *apparente*, e.g. diffusion multi-phasique dans un tissu végétal (Crapiste *et al.*, 1988b), diffusion dite capillaire (Datta, 2007b). Toutefois, remonter aux mécanismes originels au travers de ce coefficient s'avère mal aisé et est rarement tenté en pratique (Datta, 2007b).

L'usage abusif d'une loi de diffusion ne manque pas par ailleurs d'être fréquemment contesté e.g. (Achanta *et al.*, 1996; Aguilera *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2005). Le coefficient de diffusion *apparente* est ajusté au cours d'une procédure de minimisation des écarts entre le modèle de transport diffusif (solution analytique ou numérique) et un jeu de données expérimentales. Ce jeu de données se résume souvent en une information globale (cinétique de perte en eau) et dispose plus rarement d'une information locale (profils de teneur en eau obtenus après échantillonnage). Les valeurs de coefficients de diffusion apparent obtenus présentent une grande variabilité d'un travail à l'autre et ce pour un même produit : jusqu'à un facteur 100 à 1000 (Okos *et al.*, 1992; Sablani *et al.*, 2000). Cette variabilité est représentative de celle des structures de produits étudiés, mais vraisemblablement aussi de la multitude des mécanismes de transport négligés :

- la migration d'eau *liquide* générée par un gradient de *pression* (Datta, 2007b). La pression appliquée peut être d'origine capillaire (réhydratation de produits secs ou à humidité intermédiaire), ou développée dans la phase gazeuse (procédés de friture ou de chauffage par micro-ondes de produits fortement hydratés).
- le transport d'eau sous forme *gazeuse*, en particulier dans les milieux poreux fortement insaturés : pâte à pain fermentée en cours de cuisson (Lostie *et al.*, 2002a; Zhang *et al.*, 2005), structure poreuse développée en cours de séchage sous l'effet d'une croûte peu déformable (Achanta & Okos, 1996). Dans ces cas, la majorité des travaux de modélisation ne distingue pas la phase gazeuse, et le transport d'eau global (liquide et gazeuse) est exprimé en fonction d'un gradient de concentration en eau *liquide* ;
- la *rétraction* du squelette (réseau gélifié ou structure cellulaire) suite à une perte en eau par effondrement de la structure constitutive du squelette en cours de séchage ou par réorganisation de la structure moléculaire du squelette e.g. en cours de synérèse des caillés de lait. Inversement, un gonflement peut être observé suite à une réhydratation dans une solution aqueuse ou à une opération de salage ou de marinage (à faibles concentrations, le chlorure de sodium favorise le déploiement des protéines).

- la migration de *solutés* à contre ou co-courant du flux d'eau et qui peuvent interagir entre eux. Ils sont bien connus en déshydratation osmotique mais sont généralement considérés indépendamment du flux d'eau. Dans le cas du séchage à l'air, la non prise en compte du flux de soluté en interaction avec les flux d'eau est aussi décriée (Achanta & Okos, 1996).
- les phénomènes *réactionnels*, comme l'effet des fortes concentrations atteintes en cours de déshydratation osmotique sur la structure des protéines et leur capacité de rétention d'eau, ou comme la gélatinisation de l'amidon sur le transport d'eau.

La diversité des structures de produit et des mécanismes de transport sont intimement liées. Bien que la première ait fait l'objet de nombreuses études, ceci ne s'est pas pour autant traduit par une formalisation plus complète des mécanismes de transport d'eau au sein des matrices alimentaires (Datta, 2007b).

Sur la base de quelques exemples, couvrant des structures alimentaires marquées, on illustrera plus en détail la multiplicité des mécanismes de transport d'eau. On s'appuiera à cet effet sur les quelques formalisations (modèles) développées dans ce sens, bien que celles-ci soient souvent restées invalidées en raison d'un manque de données cohérentes avec l'échelle de description de ces modèles (Achanta & Okos, 1996). On montrera alors dans chaque cas qu'une caractérisation dynamique à une échelle plus locale (millimétrique ou microscopique) est aujourd'hui permise par des avancées techniques récentes (ou récemment revisitées). Rappelons que l'accent est mis sur l'étude expérimentale du transport d'eau, la caractérisation des structures étant discutée ultérieurement (section 6.5). Dans la mesure où initier une approche raffinant les différents mécanismes et structures demande un investissement supplémentaire (voir également sections 6.6), ses atouts pour mieux conduire et améliorer la qualité finale du produit seront soulignés dans chacun des cas.

6.2.1 Structure poreuse et contribution de la phase gazeuse au transport d'eau global

Ce cas de figure est illustré dans le cas de la cuisson du pain. L'évolution de la teneur en eau globale du pain en cours de cuisson (échelle macroscopique) est le résultat (i) d'une déshydratation de surface, (ii) d'une perméation vers la surface de la vapeur d'eau (et autres gaz) depuis des régions aux pores sous pression et nouvellement ouverts, (iii) d'un transport d'eau à cœur, par un mécanisme d'évapo-condensation-diffusion (de Vries *et al.*, 1989). La contribution de ces deux derniers mécanismes à la perte totale en eau du produit est souvent négligée, sans justification. Le dernier mécanisme se décompose en quatre étapes (Figure 15) :

1. Tout d'abord l'eau s'évapore au niveau des régions chaudes des bulles de gaz, absorbant l'énergie latente de vaporisation.
2. Puis la vapeur migre à travers la phase gazeuse de la bulle, sous l'influence du gradient de concentration de vapeur entre face plus « chaude » et face plus « froide » de la bulle.
3. La vapeur se condense alors au niveau des parois les plus froides de la bulle, cédant son énergie latente. Ce transport de matière s'accompagne donc d'un transport d'énergie de même direction.
4. L'eau condensée est enfin transportée à l'état liquide par diffusion à travers la membrane de pâte vers la bulle la plus proche, où le mécanisme recommence.

Lorsque la phase gazeuse devient continue suite à la rupture d'un certain nombre de films de pâte délimitant les bulles, l'étape 4 disparaît. Le mécanisme d'évapo-condensation-diffusion continue tant qu'un gradient de température persiste. Ce mécanisme a été proposé en premier lieu pour expliquer un transport thermique au sein d'un pâton fermenté plus rapide qu'au sein d'un pâton cru –l'inverse serait attendu si le transport thermique avait été de nature purement conductive (de Vries *et al.*, 1989). De manière originale, il contribue à un enrichissement en eau à cœur du produit alors que le pain dans sa globalité perd de l'eau.

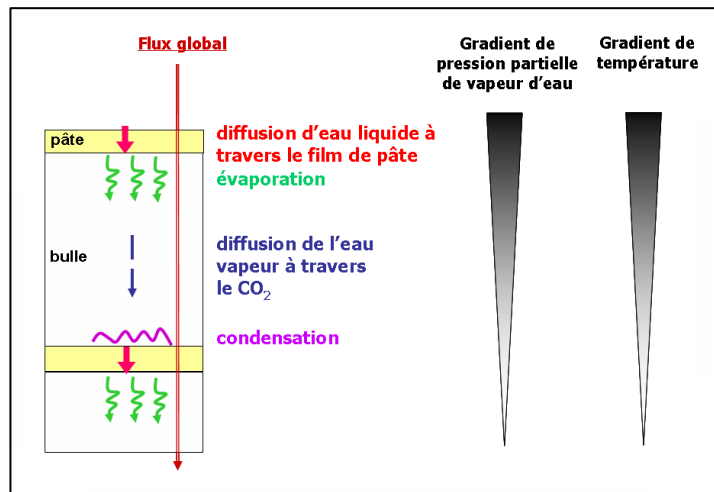


Figure 15. Schématisation des gradients de température et de pression partielle de vapeur d'eau responsables d'une migration d'eau de la surface vers le cœur du produit (mécanisme d'évapo-condensation-diffusion).

Cette théorie n'a pas été véritablement validée, *faute de données expérimentales pertinentes*. En fait, l'enrichissement en eau à cœur n'a pu être observé de manière systématique (Wagner *et al.*, 2006). Cette incohérence a principalement été attribuée à un biais expérimental (perte d'eau dans le cas d'un prélèvement juste après cuisson sur pain chaud ou ré-équilibre hydrique si prélèvement après refroidissement) et a souligné le besoin de recourir à des méthodes non destructives. Face à cette controverse, d'autres théories alternatives ont été proposées. La relative rapidité du transport thermique au sein d'une pâte fermentée a été attribuée, au moins partiellement, à la diffusivité thermique élevée de la croûte (Zanoni *et al.*, 1995). Un enrichissement en eau au sein du pain peut en théorie être aussi obtenu par un transport darcyien dans le cas d'une cuisson *à une dimension en moule* : la vapeur d'eau produite dans les régions inférieures les plus chaudes migre vers le cœur, plus froid, du produit et l'eau s'y accumule tant que les bulles restent fermées (Wagner *et al.*, 2007b). Il est intéressant de noter que le profil de teneur en eau change notablement si un mécanisme d'évapo-condensation-diffusion est rajouté au transport darcyien de vapeur d'eau (Figure 16). Dans ce cadre théorique, *le choix de la zone de prélèvement prend toute son importance* ; il peut expliquer le fait que l'augmentation à cœur n'ait pas toujours été observée et renforce le besoin de méthodes locales non invasives.

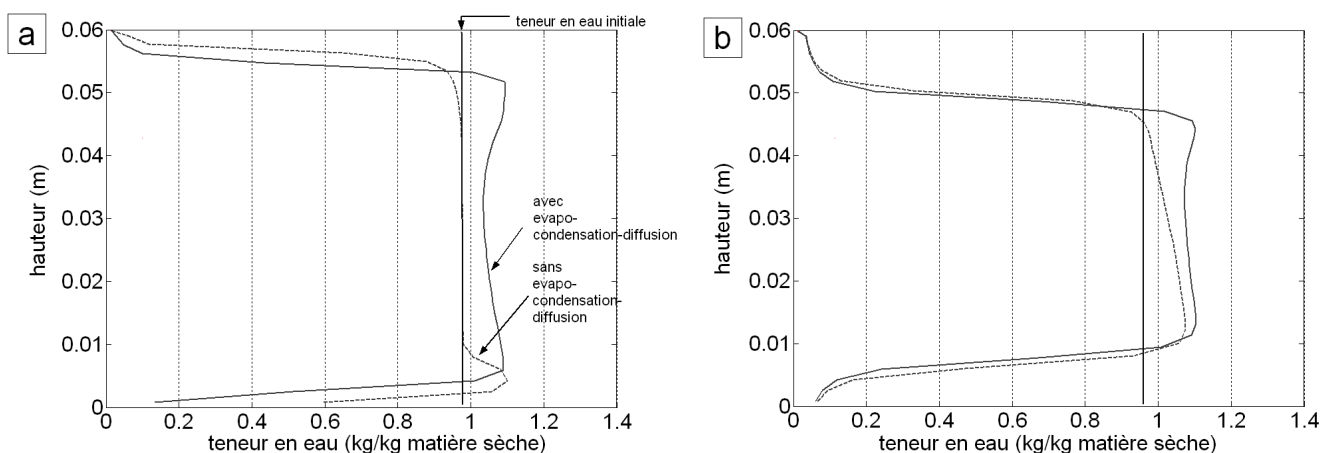


Figure 16. Profils simulés de teneur en eau dans la mie à 15 min (a) et 40 min (b) de cuisson. La migration d'eau vapeur résulte d'un flux darcyien seulement, ou de l'action combinée d'une loi de Darcy et du mécanisme d'évapo-condensation-diffusion sous un gradient de pression partielle de vapeur d'eau (Wagner *et al.*, 2007b).

On peut espérer que les avancées actuelles en méthodes non destructives et continues appliquées à la mesure de la teneur en eau permettront d'étudier plus finement la distribution de l'eau dans la mie du pain (et son enrichissement à cœur) et *in fine* de valider ou non la contribution du mécanisme d'évapo-condensation-diffusion. L'absorption de la bande OH en proche infra rouge a été utilisée à cet effet (Thorvaldsson *et al.*, 1998). Une fois corrigé de l'effet de la température locale, le signal reste néanmoins sensible à l'évolution de la structure poreuse. Il n'a pas pu être interprété en termes de teneur en eau tant que la structure alvéolaire du pain n'avait pas fini de s'expanser. Une méthode par IRM a également été développée (Wagner, 2005). Le choix d'un rapport d'intensité de signal IRM pris à deux échos a permis de s'affranchir de l'effet de la porosité locale. L'effet de la température locale a été corrigé grâce à une mesure en parallèle et l'utilisation d'une calibration préalable supposant que l'état des macromolécules (amidon, protéines) était indépendant de l'histoire thermo-hydrigue locale. Cette méthode nécessite encore des phases de mise au point afin d'être quantitative et les données obtenues aujourd'hui sont encore à prendre avec précaution. Toutefois, la symétrie des profils de teneur en eau mis en évidence par cette méthode en cours de cuisson semble être cohérente avec celle simulée avec un mécanisme d'évapo-condensation – piloté par un gradient de pression partielle de vapeur d'eau (Figure 16) (Wagner, 2005).

Rappelons qu'il y aurait un intérêt technologique à mieux contrôler ce mécanisme qui semble influencer à la fois la rapidité du transport thermique et le degré de perte en eau. Ce transport d'eau vers le cœur devrait également affecter l'expansion locale des bulles. Une augmentation de teneur en eau diminuant la viscosité de la pâte, la prise de volume des bulles devrait être facilitée dans les régions fortement hydratées (Bloksma, 1990a).

Soulignons que si la cuisson a été choisie pour les efforts d'instrumentation dont elle a fait l'objet, elle n'est pas la seule opération pour laquelle un transport d'eau sous forme vapeur est mis en œuvre dans un milieu poreux insaturé. (Guillard *et al.*, 2003) ont étudié la migration d'eau entre une structure poreuse (type génoise) et une phase aqueuse (type fourrage). Seule la migration d'eau par diffusion sous forme liquide a été considérée (loi de Fick) ; la diffusivité ainsi identifiée a été représentée en fonction de la concentration en eau dans la structure (concentration moyenne par profil). Si comme attendu en diffusion liquide, la diffusivité aux faibles concentrations augmentait avec la concentration, elle diminuait aux plus fortes concentrations. Les auteurs ont suggéré que la diffusion gazeuse au travers des bulles contribuait probablement fortement à la migration globale de l'eau (diffusivité en milieu gazeux supérieure

d'un facteur 10^4 - 10^5 à celle en milieu liquide) et que la diminution observée pour la diffusivité était consécutive à la disparition de cette structure poreuse, comme validé par observations microscopiques. La réhydratation des constituants des parois des bulles facilite en effet leur gonflement et contribue à l'obstruction partielle des pores ; elle fragilise aussi la structure qui peut s'effondrer sous son propre poids.

6.2.2 Compartimentation de la phase liquide et diversité des modes de transport d'eau

6.2.2.1 séchage de structures cellulaires

Le transport de l'eau dans les produits végétaux est organisé entre les différents compartiments de la structure cellulaire. L'eau peut migrer sous forme liquide (Figure 17) : a) entre les différents compartiments de la cellule (vacuole, cytoplasme) au travers du tonoplaste ; b) vers l'extérieur de la cellule, au travers du plasmalemme et de la paroi (transport trans-membranaire) ; c) au travers du milieu extracellulaire, souvent appelé transport apoplastique et incluant alors le mécanisme décrit en b) ; entre les cellules voisines (transport symplastique), soit au travers des parois (d), soit au travers de pores ménagés dans les parois cellulaires (plasmodesmes) et facilitant les échanges directs entre le contenu des cellules (e) ; f) dans les parois cellulaires elles-mêmes.

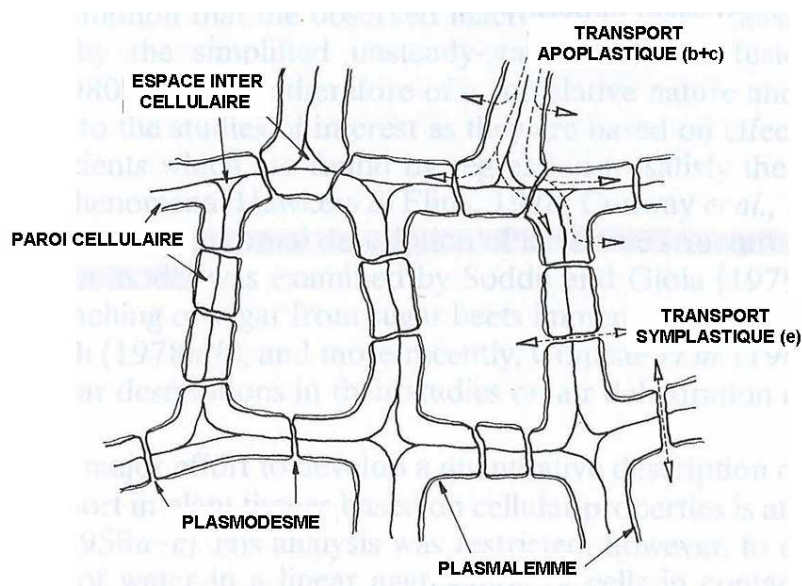


Figure 17. La variété des flux est une conséquence de la structure cellulaire (Toupin *et al.*, 1989b). Se référer au texte pour la signification des lettres.

Ces flux d'eau sont supposés différer par les caractéristiques des membranes/parois/pores à traverser. Par exemple, les plasmodesmes sont supposés avoir une perméabilité supérieure d'un facteur 100 à 1000 par rapport au plasmalemme (Tyree, 1970), mais n'occupent qu'un faible pourcentage de la surface du plasmalemme –1% (Ferrier *et al.*, 1977). Le flux au travers de l'espace extracellulaire dépend majoritairement de l'espace disponible, celui-ci augmentant en cours de séchage. L'eau peut aussi migrer sous forme vapeur dans l'espace extracellulaire, au travers de poches de gaz emprisonnés (pomme fruit, pomme de terre, fraise...) ou celles qui peuvent ultérieurement se former en cours de séchage.

Plusieurs approches théoriques (Crapiste *et al.*, 1988b; a; Toupin *et al.*, 1989a; Toupin *et al.*, 1989b; Le Maguer *et al.*, 1995 ; Spiazzi *et al.*, 1997; Shi *et al.*, 2002; 2003) ont proposé une formalisation poussée de ces différents transports, et souvent complémentaire : le nombre et la nature des transports d'eau peuvent ainsi différer d'un travail à l'autre. (Le Maguer & Yao, 1995) différencie deux compartiments, l'un intra- et l'autre extra-cellulaire. Un flux trans-membranaire autorise des échanges entre ces deux compartiments ; ce flux est formalisé de manière très complète, au travers d'un gradient de potentiel chimique qui prend en compte à la fois une variation de pression liée à un déséquilibre de composition de part et d'autre de la membrane, et une variation de pression hydrostatique, générée par les propriétés (élastiques) de la membrane (plasmalemma). L'eau peut également migrer par diffusion (gradient de concentration) de l'intérieur vers l'extérieur du produit, au travers soit du compartiment extracellulaire, soit du compartiment intracellulaire. Sur la base d'une formalisation équivalente, un transport symplastique au travers des plasmodesmes (avec un gradient de potentiel chimique) a été rajouté (Toupin & Le Maguer, 1989a; Toupin *et al.*, 1989b). (Crapiste *et al.*, 1988b) a proposé un cadre général différenciant les quatre compartiments : la vacuole, le cytoplasme, la paroi et l'espace extra-cellulaire, ce dernier étant réduit à une phase gazeuse. La formalisation de l'équation de continuité est poussée et comprend des termes de transport diffusif et convectif (principalement lié à la rétraction du squelette solide), des réactions chimiques possibles, des écarts à l'équilibre thermodynamique, etc. Une grande partie du développement théorique est néanmoins dédiée à la simplification du problème, néanmoins très élégante et rigoureuse, en vue de pouvoir l'exprimer en fonction d'une teneur en eau globale et de paramètres de transport, seuls accessibles à l'expérience ! Bien que dépendante fortement du choix pour le paramétrage du modèle, une analyse comparative des flux simulés a mis en évidence qu'aucun de ces mécanismes de transport ne pouvaient être négligés (Crapiste *et al.*, 1988b; Toupin & Le Maguer, 1989a).

Le départ d'eau entraîne des variations de volume sur la structure. D'un côté, leur prise en compte influe fortement sur les flux d'eau prédits, comme illustré par (Crapiste *et al.*, 1988a). D'un autre côté, ils impliquent pour un séchage prolongé des réarrangements de la structure cellulaire : ainsi, en dessous d'un certain volume de cellule, le plasmalemma va se détacher de la paroi cellulaire (plasmolyse) –le volume délimité par la paroi cellulaire restant constant, et au delà d'un autre volume critique, la structure complète de la cellule s'effondre (collapse). Seuls les travaux de modélisation dirigés par Le Maguer se sont intéressés à l'ensemble de ces stades et ont pris en compte la force exercée par la paroi sur le compartiment intracellulaire ; les travaux de Crapiste *et al.* se sont cantonnés volontairement aux premiers stades du séchage.

Les approches théoriques développées ont pu reproduire avec succès l'évolution en cours de séchage du flux *global* d'eau sortant (Crapiste *et al.*, 1988b) et de soluté entrant le cas échéant (Toupin & Le Maguer, 1989a). Aucune de ces approches n'a néanmoins pu être confrontée à des données locales (à une échelle millimétrique –profils de concentration, et encore moins à l'échelle des cellules). Une telle confrontation pourrait partiellement remettre en cause la contribution de chacun des mécanismes ainsi que la formalisation retenue (nombre et force motrice). Le travail de Spiazzi & Mascheroni (1997) mérite d'être souligné en ce qu'il compare, même si de manière qualitative, les volumes cellulaires expérimentaux obtenus en DII⁹ à partir de coupes microscopiques (Saurel *et al.*, 1994), et ceux simulés par un modèle fortement inspiré de celui développé par Toupin & Le Maguer (1989a). Par ailleurs, une étude de sensibilité appliquée aux modèles de séchage de structures cellulaires a montré que les perméabilités membranaires (Crapiste *et al.*, 1988b; Toupin & Le Maguer, 1989a) et les volumes cellulaires critiques (Toupin & Le Maguer, 1989a) influaient majoritairement l'intensité du transport d'eau global. Or peu de données fiables sont disponibles sur ces paramètres, et encore moins adaptées à chaque type de

⁹ déshydratation-imprégnation par immersion (pour le confisage et le salage)

tissu. *In fine* aucune de ces approches théoriques n'a été poursuivie plus avant, probablement pour l'ensemble des raisons évoquées ci dessus.

Une meilleure compréhension de ces mécanismes de transport, de leur contribution respective au transport global et de leur lien avec la structure cellulaire, elle-même évolutive en cours de séchage, semble cependant être indispensable pour mieux contrôler la qualité finale du produit déshydraté :

- i) rechercher à mieux préserver l'intégrité des compartiments cellulaires et les propriétés de leurs parois en cours de séchage. D'une part, parce qu'elles conditionnent le pouvoir de réhydratation du tissu après séchage ainsi que la restauration de sa texture initiale (Jen *et al.*, 1989 ; Pitt, 1992). D'autre part, parce qu'en l'absence de parois sélectives, le contenu enzymatique et les substrats des différents compartiments deviennent accessibles et peuvent réagir au détriment des qualités nutritionnelles et organoleptiques du produit fini. Or le pilotage des gradients trans-membranaires permettraient de mieux préserver la compartimentation cellulaire initiale et la viabilité des cellules de manière plus générale (Aguilera *et al.*, 1997; Ferrando *et al.*, 2001). En se substituant en cours de déshydratation à l'eau constitutive des membranes et parois, certaines molécules (le tréhalose et, dans une moindre mesure, le maltose et le saccharose) sont supposées aider à la préservation des propriétés de ces parois (Jen *et al.*, 1989 ; Aguilera & Karel, 1997). Or contrôler l'imprégnation de la structure cellulaire par ces molécules, comme au cours d'une DII, nous renvoie aussi à une meilleure compréhension des transports d'eau au sein de la structure cellulaire –de même pour l'effet de la structure cellulaire sur le transport du soluté. En effet, le transport d'eau s'effectue à contre-courant et peut ainsi freiner l'entrée de soluté (Yao *et al.*, 1998). La structure cellulaire joue aussi un rôle barrière en limitant l'imprégnation à l'espace extracellulaire, de manière d'autant plus drastique que la déshydratation et la rétraction du tissu réduit progressivement cet espace (Isse *et al.*, 1991).
- ii) limiter les détériorations d'origine thermique sans compromettre l'efficacité de l'opération de séchage (degré de séchage et durée). Il est intéressant de noter que certaines technologies comme les champs électriques pulsés, proposées sur cette base comme alternative et complément au traitement thermique, reposent sur une modification des propriétés de transport des membranes cellulaires. Le degré de perméabilisation des cellules a été jusqu'à présent caractérisé par un paramètre global (index de perméabilisation d'un tissu) basé sur une mesure d'impédance électrique et des progrès dans ce domaine reposent en partie sur une connaissance accrue à l'échelle des structures cellulaires (Ade-Omowaye *et al.*, 2001).

L'accès au volume (d'eau) dans les différents compartiments offrirait déjà une validation plus fine des mécanismes de transport dans une structure cellulaire. Des avancées récentes, par exemple en microscopie, en RMN, ou en IRM, offrent de nouvelles perspectives d'analyse, en fournissant des données plus locales, quantitatives et en dynamique.

Un système miniature de mise en contact d'un tissu avec une solution aqueuse concentrée a été développé sous l'optique d'un microscope confocal à balayage laser (Ferrando *et al.*, 2002; 2003a; b) (Figure 18). L'utilisation de sondes fluorescentes a permis de suivre en continu les volumes délimités par la paroi cellulaire et le plasmalemme. Si les images obtenues sur épiderme d'oignon (une seule couche de cellules) sont remarquables (Figure 18), l'effet de multi-couches cellulaires (cas d'autres tissus) sur la qualité des résultats n'est malheureusement pas discuté.

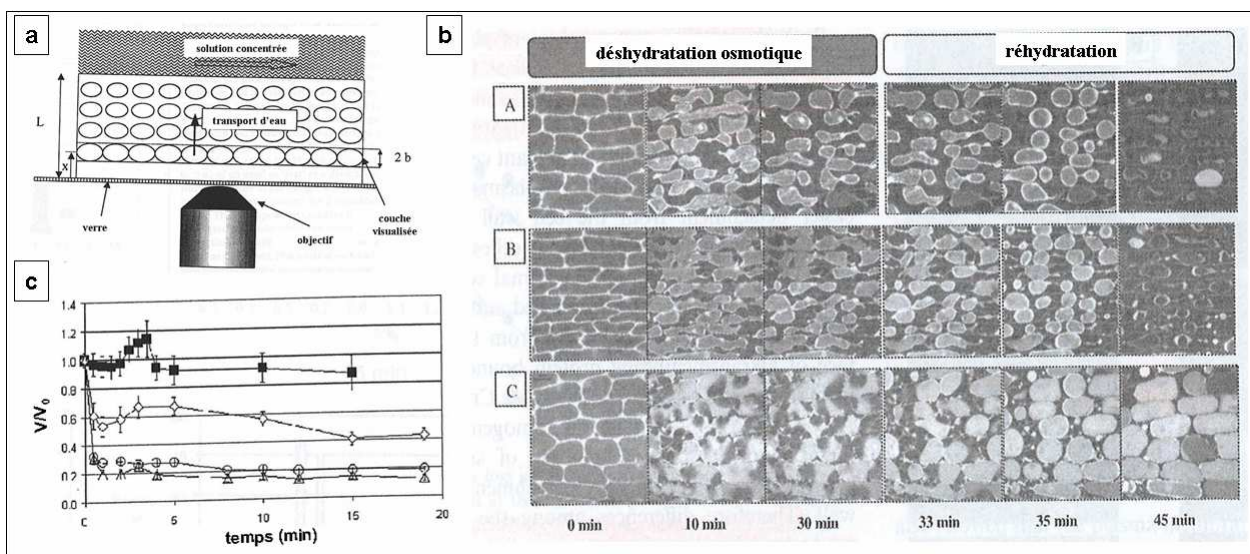


Figure 18. Suivi en continu de la structure et volume cellulaires du tissu végétal soumis à une déshydratation osmotique (Ferrando & Spiess, 2001; 2003b). **a** : dispositif expérimental ; **b** : observations microscopiques de cellules (oignon) soumises à une déshydratation osmotique (solution de saccharose –A, de maltose –B et de tréhalose –C, à 40 g pour 100g de solution), puis à une réhydratation (0.3 M mannitol) ; **c** : variation relative de volume de la cellule (carotte) telle que délimitée par le plasmalemmes en fonction du temps pour différentes concentrations de saccharose dans la solution concentrée : 30% (■), 40% (◇) et 50% (○△).

Les temps de relaxation RMN des protons d'eau diffèrent pour les différents compartiments cellulaires : vacuole, cytoplasme et milieu extracellulaire (Hills *et al.*, 1990; Snaar *et al.*, 1992). La quantité d'eau dans chaque compartiment cellulaire peut alors être suivie au travers de l'amplitude de chaque composante du signal RMN –sous réserve que chaque population ne change pas notablement de comportement de relaxation. Il a ainsi pu être confirmé que l'eau de la vacuole est préférentiellement sollicitée en cours de séchage (Hills *et al.*, 1997 ; Mariette *et al.*, 1999). De manière originale, cette technique permet d'accéder à une information sub-cellulaire en l'absence d'aucune résolution spatiale du signal (la mesure est réalisée globalement sur un échantillon de l'ordre du centimètre cube). L'intérêt de la technique RMN repose sur l'accès à la fois à la distribution de l'eau entre compartiments et à l'« état » de cette eau au travers de l'évolution des temps de relaxation (interactions d'origine protonique). L'interprétation de la mesure RMN suppose néanmoins que l'échantillon soit homogène, ce qui *a priori* n'autorise pas de suivi en continu (sous-entendant une reproduction du processus de séchage dans l'entrefer de l'aimant) et implique un temps de ré-équilibrage avant mesure (Hills & Remigereau, 1997). L'hétérogénéité spatiale de ce type d'informations (par exemple couches de cellules fortement déshydratées en périphérie avec un cœur encore intact) est en théorie accessible en ayant recours à l'imagerie IRM. Néanmoins, ceci nécessite une bonne résolution du domaine de relaxation (avec un premier temps d'écho et un intervalle entre échos courts), qui n'est pas toujours compatible avec de courtes durées d'acquisition et donc avec le suivi en dynamique de processus rapides. La perspective de progrès en protocoles d'acquisition rapide n'exclut pas d'avoir un jour accès à ce type d'information. En attendant, les séquences d'acquisition disponibles permettent de suivre l'évolution du comportement des protons d'eau contenus dans la vacuole –ceux qui présentent des temps de relaxation les plus longs. Ceci a permis par exemple d'étudier l'effet de stress hydrique sur le comportement des cellules situées aux inter-nœuds de la tige (van der Weerd *et al.*, 2001; van der Weerd *et al.*, 2002). Seule une augmentation du temps de relaxation transversale a été observée pendant la période de stress et seulement pour les plantes connues

pour résister à de sévères conditions climatiques (Figure 19). En l'absence de variations de la taille des cellules et de l'amplitude du signal, ce résultat a été interprété par une augmentation de la perméabilité des membranes. Cette dernière faciliterait ainsi le transport d'eau vers les parties supérieures, plus fragiles car en pleine croissance.

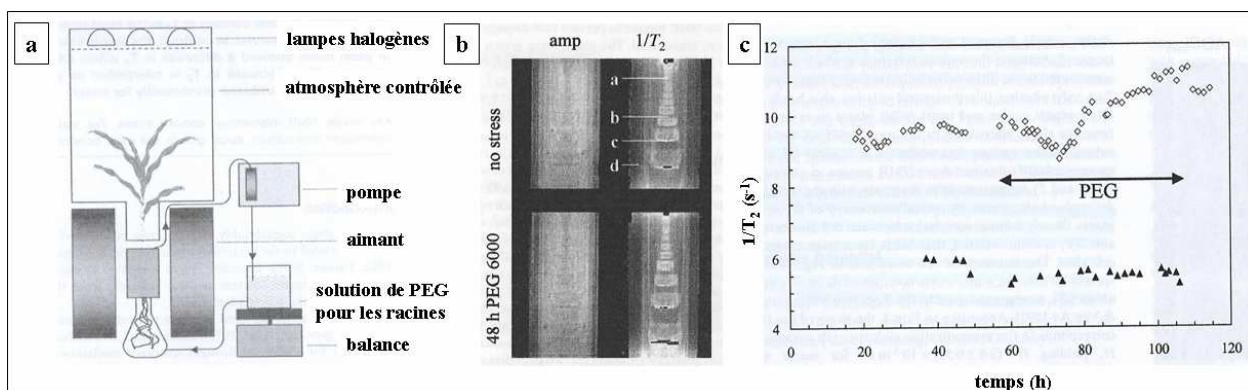


Figure 19. Cartographies des paramètres de relaxation RMN (amplitude, temps de relaxation transversale, diffusion) mesurés en continu par IRM sur des tiges de plantes soumises à un stress hydrique (-0.35 MPa) (van der Weerd *et al.*, 2001; van der Weerd *et al.*, 2002). **a :** dispositif expérimental ; **b :** images IRM d'une tige de maïs témoin et d'une tige soumise au stress hydrique (a, b, c, d signalent les régions internodales) ; **c :** variation de la vitesse de relaxation transversale (monoexponentielle) au niveau des entrenœuds pour le millet (plante résistante au stress, ▲) et le maïs (plante peu résistante au stress hydrique, ◇).

Compte-tenu du nombre de compartiments impliqués et de la diversité des flux s'établissant entre les compartiments (en particulier pour la voie symplastique), il est fort probable qu'en supplément au suivi du volume des différents compartiments, il faille avoir recours à des techniques de marquage. Ceci semble être incontournable dès que plusieurs molécules (en plus de l'eau) sont transportées. Le marquage radioactif est couramment utilisé en physiologie végétale (marquage de l'eau ^3H , de composés organiques ^{14}C ou usage d'ions radioactifs : ^{22}Na , ^{36}Cl , ...). La contribution des différents modes de transport au transport global peut être analysée au travers de bilans de matière établis sur chaque compartiment cellulaire (Walker *et al.*, 1976). Cette analyse a été appliquée avec succès au cas de cellules isolées de grande taille (algues) pour lesquelles on pouvait distinguer par microscopie le comportement de chaque compartiment. A l'échelle d'un ensemble de cellules (tissu), ces modèles simplifiés ont montré quelques limites d'interprétation, mais pourraient être relayés aujourd'hui par des modèles plus complets prenant en compte un ensemble de cellules.

Concernant les paramètres d'entrée des modèles, les volumes cellulaires critiques –auxquels sont associés des modes de transport différents en nombre et en nature (Toupin & Le Maguer, 1989a) – étaient jusqu'à présent déduits de coupes microscopiques effectuées à différents stades de déshydratation (Saurel *et al.*, 1994) ou plus souvent obtenues par reconstruction (modèle) à partir d'une mesure de densité (Marcotte *et al.*, 1991) (modèle supposant des conditions d'équilibre local dans un milieu homogène). Ils peuvent être déduits de manière dynamique par microscopie confocale à fluorescence (voir plus haut) (Ferrando & Spiess, 2001). L'utilisation de sondes fluorescentes permet par ailleurs de suivre le nombre de cellules viables, la viabilité étant évaluée à l'arrêt de l'émission de fluorescence, cette dernière marquant la capacité à hydrolyser le diacetate fluorescein et par là, la préservation de la compartimentation cellulaire. L'estimation des propriétés de transport semble de loin être plus compliquée, encore aujourd'hui. La perméabilité au travers des plasmodesmes a été estimée théoriquement (loi de Poiseuille) (Tyree, 1970). La perméabilité du tonoplaste peut être mesurée par RMN e.g. (Snaar & Van As, 1992;

van der Weerd *et al.*, 2001). La perméabilité de la paroi complète a été estimée sur des cellules isolées par différents dispositifs –dont un dispositif ingénieux présenté en Figure 20. Ce dispositif a été également utilisé en biologie végétale pour caractériser les propriétés mécaniques des parois et mesurer en continu la pression intracellulaire de tissus soumis à des variations d’environnement : lumière, forte pression osmotique ... (Tomos, 2000).

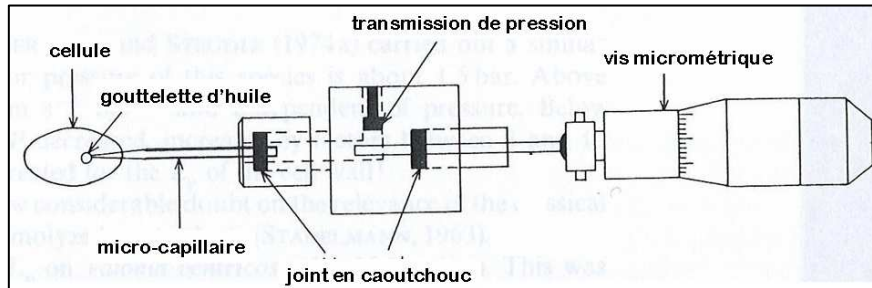


Figure 20. Dispositif expérimental pour augmenter la pression intracellulaire et estimer à partir des échanges de matière la perméabilité de la paroi cellulaire complète (Zimmermann *et al.*, 1974).

6.2.2.2 synérèse de grains de caillé

Suite à la coagulation présure du lait, les micelles de caséine continuent de se réarranger ; de nouvelles liaisons sont formées qui déforment et resserrent globalement les micelles de caséine entre elles. Ceci va induire une contrainte sur la phase liquide environnante et finalement l’expulsion du sérum, ou synérèse (Walstra *et al.*, 1985; Walstra, 1993). Ce transport d’eau est donc souvent représenté par une loi de Darcy (sous l’influence d’un gradient de pression) même si certains travaux soutiennent un mécanisme diffusionnel, la perte en sérum s’avérant dans certains cas de figure, proportionnelle à la racine du temps (Walstra, 1993).

Dans la majorité des technologies laitières, une étape de découpe des caillés en morceaux (ou « grains » de caillé) précède l’étape de synérèse. Dans le cas particulier de l’égouttage en moule (Figure 21), se rajoute alors un mécanisme supplémentaire de percolation du sérum au travers des macro-pores délimités par les interfaces des grains de caillé ainsi assemblés (Walstra *et al.*, 1985; Tijskens *et al.*, 2004). Ce cas de figure présente des similarités de compartimentation (milieux intra- et extra-grains de caillé) avec celui du transport dans une structure cellulaire. Comme dans ce cas précédent, la structure compartimentée va aussi évoluer avec le départ d’eau, les grains de caillé ayant tendance à fusionner en fin de synérèse (Figure 21, $t=7h$) (Walstra, 1993).

La vitesse de synérèse influe sur la composition du caillé et sa répartition spatiale. En retour, l’activité de l’eau affecte la conduite de la fabrication fromagère et en particulier les réactions de glycolyse, protéolyse et lipolyse (Marcos, 1993). La vitesse de synérèse influe aussi sur la texture finale des fromages. De nombreuses études ont donc été menées en vue de mieux maîtriser ce processus.

Les modèles de transport développés jusqu’ici ont principalement cherché à reproduire une perte en eau (sérum) *globale*, ce qui explique qu’une partie de ces modèles soit de nature empirique *e.g.* (Weber, 1976). Quelques rares modèles (van Dijk *et al.*, 1986; Tijskens & De Baerdemaeker, 2004) se sont intéressés aux profils de teneur en eau dans un caillé entier, sans pour autant les comparer à des données expérimentales, faute de techniques appropriées : la manipulation du gel modifie grandement la cinétique d’expulsion du sérum et induit des biais rédhibitoires à l’interprétation des données issues d’un échantillonnage. En retour, ceci n’a pas encouragé la sophistication des modèles. Rares sont ceux qui intègrent également une loi de comportement

rhéologique du réseau protéique e.g. comportement pseudo élastique (Tijskens & De Baerdemaeker, 2004). En l'absence de loi de comportement rhéologique, le différentiel de pression a été ajusté (van Dijk *et al.*, 1986; van den Bijgaart, 1988).

La sensibilité des temps de relaxation RMN transversale à la teneur en eau du caillé et le caractère non invasif de la mesure IRM en font un outil de choix pour suivre les cartes de teneur en eau de caillés entiers (Figure 21b) ou préalablement découpés (Figure 21a). Ces données offrent la possibilité de valider les modèles précédemment établis sur caillés entiers, mais sa relativement bonne résolution par rapport à l'échelle des grains de caillé permettrait également de valider des modèles plus proches des pratiques artisanales, voire industrielles.

De telles cartes de répartition de l'eau devraient permettre de quantifier les contributions relatives au flux de sérum sortant, entre celles liées à la contraction du réseau protéique, à la gravité et à l'application de pression sur une des surfaces. Dans la continuité, on pourra chercher à attribuer plus finement le mécanisme d'action de facteurs tels que la température, le pH, la composition initiale du lait (lactose, protéines sériques, CaCl_2), soit à la résistance au transport au travers de la structure poreuse (phénomène d'obstruction, variation de viscosité, etc.), soit à une modification des propriétés rhéologiques du réseau protéique.

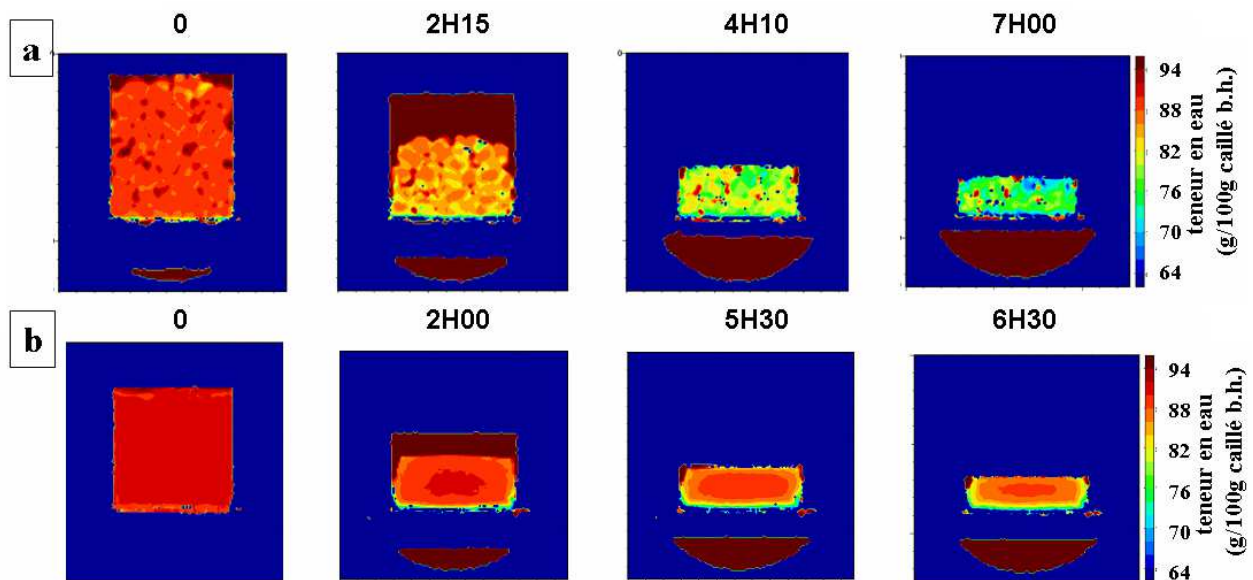


Figure 21. Cartographies IRM de teneur en eau mesurée (a) dans des grains de caillé de lait (b) dans un caillé entier, égouttés à 5°C en moule perforé, le sérum expulsé étant récupéré par gravité dans une coupelle sous le moule (Mariette, 2003). Les teneurs en eau sont représentées en fausses couleurs sur la barre verticale donnée à droite. Open Siemens, 0.2T, séquence multi-écho 24 échos, TE= 17ms.

6.3. Transport d'autres molécules

En vue d'améliorer la conservation des aliments (section 6.1), la distribution de l'eau au sein des aliments a fait l'objet de nombreuses études. La transformation des aliments peuvent également redistribuer d'autres molécules, ce qui n'est pas sans avoir des retombées technologiques ou nutritionnelles. Dans ce contexte, il me semblait important de souligner avec quelques exemples, que la caractérisation locale et dynamique peut concerner d'autres molécules que l'eau, tout en servant une étude plus complète du procédé en lien avec la qualité finale du produit.

6.3.1 Imprégnation en huile dans les produits frits

La migration de matière grasse au cours des opérations de friture et suivantes a été particulièrement étudiée pour des raisons nutritionnelles évidentes : mieux contrôler l'apport en lipides. Il semble néanmoins que les solutions techniques apportées jusqu'à présent pour limiter l'imprégnation en huile ne soient pas satisfaisantes et que leurs modes d'action restent encore hypothétiques (Mellema, 2003 ; Saguy *et al.*, 2003).

Le recours à une huile marquée (Figure 22) a permis de mettre en évidence que 80% de l'huile ne pénétraient dans le produit qu'à l'étape de *refroidissement*. Ceci a été confirmé ultérieurement par une analyse spatiale de la teneur en huile (par échantillonnage) au cours de la friture et du refroidissement (Moreira *et al.*, 1997). Moyennant une communication des pores avec l'extérieur du produit (l'imprégnation s'arrête là où la connectivité des pores est interrompue, ou avant), deux mécanismes interviennent, probablement de manière concomitante (Mellema, 2003). (i) L'eau vaporisée en cours de friture dans les pores du produit se refroidit et condense. Ceci crée une dépression entre l'intérieur et l'extérieur du produit, qui est le moteur pour l'entrée dans le produit d'air et d'huile enrobant le produit frit. (ii) L'huile peut rentrer par force capillaire dans les pores remplis de vapeur, la pression capillaire dépendant de la tension de surface entre le produit et l'huile et du rayon moyen des pores. Ce dernier mécanisme dépend fortement des caractéristiques des pores (nombre, rayon, longueur). En jouant sur la structure poreuse en surface du produit, plusieurs travaux ont cherché à démontrer la contribution prédominante de ce mécanisme à l'imprégnation en huile, mais sans qu'un consensus se dégage (Mellema, 2003).

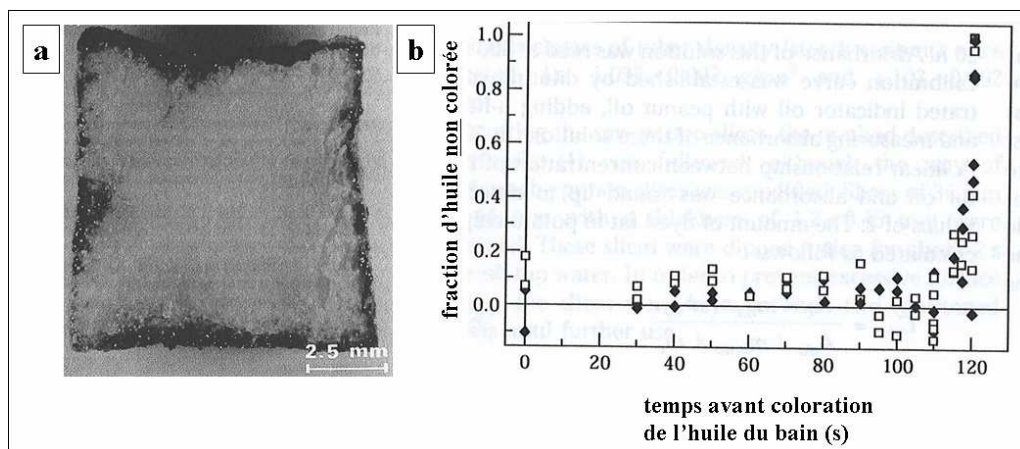


Figure 22. (a) Section de tranches de pomme de terre frite à 180°C pendant 5 min dans un bain d'huile contenant du Rouge de Soudan (Keller *et al.*, 1986). Ce colorant a par la suite été ajouté au bain à des intervalles de temps variables entre le début et la fin de cuisson, cette dernière étant fixée à 120s dans tous les cas (Ufheil *et al.*, 1996). La fraction d'huile colorée par rapport à la fraction totale d'huile pénétrée a été quantifiée par réfractométrie, après extraction, ce qui a permis de montrer que l'huile ne pénétrait que très peu pendant la friture (b).

Alors que cela pourrait donner accès à de nouvelles clés pour le contrôle de l'imprégnation en huile, la contribution relative de ces deux mécanismes à l'imprégnation n'a fait l'objet que de peu d'études fouillées à ma connaissance. Une formalisation *complète* du transport d'huile – différence de pression liée à la phase gazeuse et liée à la capillarité – a été proposée *seulement récemment* (Ni *et al.*, 1999; Bouchon *et al.*, 2005). Toutefois, seuls les transports couplés *en cours de friture* ont été finement étudiés dans le travail de Ni & Datta (1999). Le travail de

Bouchon & Pyle (2005) s'est intéressé, lui, à l'étape de *refroidissement*. Dans ce modèle, l'imprégnation en huile dans un pore (unique, et ouvert) est couplée à un modèle de transport thermique et de matière (eau) *via* la pression totale de la phase vapeur. Aucune imprégnation n'est possible en cours de friture (hypothèse de travail tolérable). En revanche, les champs de température, de teneur en eau (liquide-vapeur) et de pression sont simulés sur l'ensemble du processus (friture puis refroidissement à l'air). Seule la partie thermique a fait l'objet d'une validation approfondie. De manière intéressante, une étude de sensibilité a été consacrée à la période initiale du refroidissement, pendant laquelle les forces de pression liée à la phase gazeuse dominant sur les forces de pression capillaire et empêchent l'entrée d'huile. La durée de cette période est déterminée majoritairement par deux facteurs : la résistance thermique de la croûte et du produit, et la taille des pores. Par la suite, les deux mécanismes coopèrent à l'imprégnation en huile, sans que la contribution relative des deux mécanismes à l'imprégnation en huile durant cette deuxième phase n'ait été quantifiée plus avant, probablement en raison d'une mauvaise connaissance de la structure poreuse du produit frit (taille des pores dans le modèle).

Une telle analyse théorique devrait être confrontée pour validation à des profils de concentration en huile et idéalement de pression. L'accès à des données expérimentales de pression –force motrice du transport d'huile au cours du refroidissement, est peu commun (Vitrac *et al.*, 2000), et n'est pas sans poser des problèmes d'instrumentation. La confrontation entre données d'imprégnation en huile simulées et expérimentales n'a fait l'objet que d'une seule tentative, tout récemment (Yamsaengsung *et al.*, 2002a; b). Toutefois, dans ce travail, seul le phénomène capillaire est pris en compte en cours de refroidissement et les simulations d'imprégnation en huile restent confrontées à des données *globales*, ce qui ne permet pas de discuter finement la physique du phénomène.

Soulignons par ailleurs que, malgré une littérature abondante sur le sujet, peu de profils de concentration en huile en cours de procédé sont disponibles. L'existence de données sur la répartition d'huile entre cœur et croûte (Moreira *et al.*, 1997 ; Bouchon *et al.*, 2003) mérite d'être mentionnée, bien que la résolution spatiale reste très grossière. Plus récemment, les efforts pour accéder à la distribution de la matière grasse se sont multipliés. Le recours à des techniques de microscopie confocale par fluorescence (Pedreschi *et al.*, 1999; Pedreschi *et al.*, 2002) ou de micro-spectroscopie infrarouge (Bouchon *et al.*, 2001) a permis d'affiner la résolution spatiale – 10-24µm. La répartition de l'huile entre milieux intra et extra cellulaires d'un tissu de pomme de terre a pu être ainsi caractérisée pour différents temps de friture (Pedreschi & Aguilera, 2002). Seuls Bouchon *et al.* (2001) offrent des données exploitables quantitativement et donc susceptibles à terme d'être confrontées aux simulations de modèles de connaissance. Néanmoins, ces données n'offrent qu'une information sur l'état *final*, résultat du processus complet de friture et de refroidissement. L'application d'une méthode IRM de suppression sélective de l'eau ou de la matière grasse a permis de suivre *en dynamique* la pénétration de l'huile au cours du refroidissement de produits frits (Horigane *et al.*, 2003), bien qu'à des résolutions spatiales plus faibles : 78×78µm sur une épaisseur de coupe de 1 mm (Figure 23). Néanmoins, ce travail n'a pas fait l'objet d'une exploitation *quantitative* des données. Il semble également que la résolution temporelle (5 à 20min) soit trop grande comparée à la durée caractéristique du phénomène –de l'ordre de 5 à 20s (Aguilera *et al.*, 2000; Bouchon & Pyle, 2005) ; ceci explique probablement pourquoi le film d'huile semble peu changer d'épaisseur au cours du refroidissement (Figure 23). Cette durée caractéristique semble être cohérente avec l'observation visuelle : à la sortie du bain de friture, le film d'huile se distingue très bien par son aspect brillant mais disparaît au bout de quelques secondes, laissant place à une apparence plus terne de la surface.

Enfin, afin d'éviter un ajustement dans le modèle d'un nombre trop important de paramètres, une caractérisation de la géométrie des pores serait nécessaire pour alimenter l'équation de transport d'origine capillaire, comme précédemment souligné (Bouchon & Pyle, 2005). Dans l'optique

d'une étude plus fondamentale de la contribution relative des deux mécanismes d'entrée de l'huile, il pourra être utile dans un premier temps d'avoir recours à un milieu poreux « modèle » dont la structure poreuse soit plus « maîtrisée ».

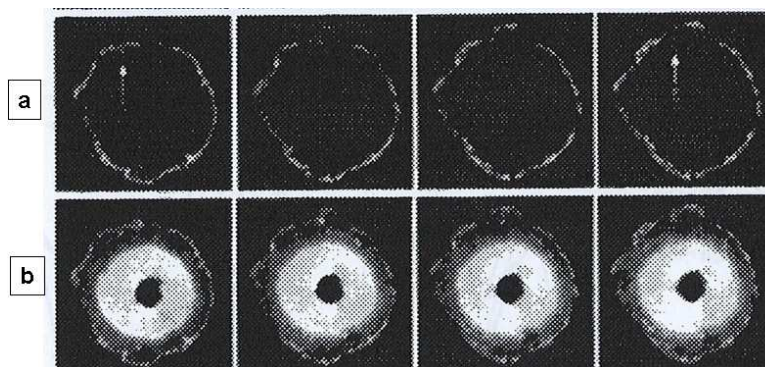


Figure 23. Images IRM de tempura en cours de refroidissement après friture (de gauche à droite : 5, 25, 45, 65min) (Horigane *et al.*, 2003). (a) séquence de sélection de la matière grasse ; (b) image reconstituée suite à une séquence de sélection et d'une séquence de suppression de la matière grasse.

6.3.2 Transport de petits solutés

Le transport des **solutés** (ions, petites protéines, saccharides, pigments, ...) reste très peu étudié alors qu'il implique une évolution des caractéristiques nutritionnelles –par exemple, 4%¹⁰ seulement des publications sur la réhydratation traitent du départ de solutés– ou/et sensorielles – par exemple, la co-migration de solutés et leur cristallisation à la surface du produit en cours de séchage (Aguilera & Stanley, 1999).

Le frein principal pour le suivi local de ces molécules reste certainement les *faibles* quantités en jeu. Néanmoins, les techniques de mesure évoluent offrant la possibilité d'exploration spatiale (Mills *et al.*, 2005). La microscopie par spectroscopie de masse en est un exemple (Figure 24) ; évidemment, les mesures en dynamique sont encore hors de portée et les protocoles de préparation des échantillons (déshydratés !) ne sont pas sans rajouter des biais expérimentaux difficilement contrôlables. Compte-tenu des évolutions technologiques actuelles, on peut néanmoins rester optimiste sur les marges d'évolution future.

Dans les opérations de salage et de confisage, de plus grandes quantités sont mises en œuvre en vue de stabiliser le produit mais aussi de développer de nouvelles fonctionnalités. Les profils de concentration en soluté –tous solutés confondus, restent traditionnellement peu étudiés (Lenart *et al.*, 1984; Raoult-Wack *et al.*, 1991; Bohuon, 1995; Salvatori *et al.*, 1998; Salvatori *et al.*, 1999; Nunak *et al.*, 2006) : au travail laborieux de découpe, déjà évoqué pour l'obtention de profils de teneur en eau, se rajoute la mise en œuvre de techniques d'analyse souvent lourdes pour mesurer la concentration en soluté dans chaque échantillon obtenu le long d'un profil.

Néanmoins comme pour les profils de teneur en eau, la caractérisation des profils en soluté peut bénéficier de méthodes non invasives de mesure par imagerie. L'application la plus étudiée reste l'opération de salage (cornichons, viandes, caillés de lait, ...), avec le développement de méthodes pour suivre la migration du sodium par RX (Froystein *et al.*, 1989) ou par IRM (Renou

¹⁰ interrogation sur Web of Science, sur la période 1990-2006.

et al., 1994; Foucat *et al.*, 1995; Guiheneuf *et al.*, 1997; Pel *et al.*, 2003; Vestergaard *et al.*, 2005) –voir aussi Figure 25 et Figure 26 respectivement.

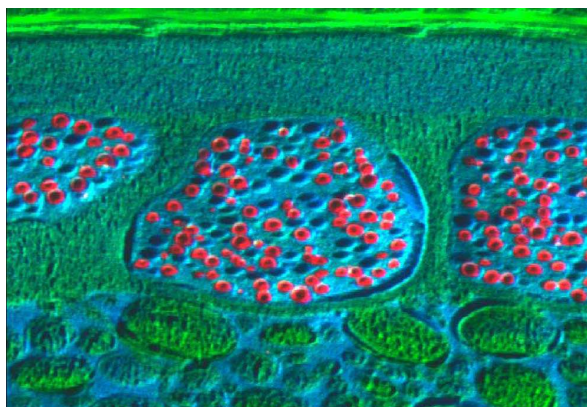


Figure 24. Cartographie (en fausses couleurs) par spectroscopie de masse des ions dans la couche à aleurone (épaisseur approx. 30 μm) du grain de blé (Mills *et al.*, 2005) : PO_4^- fixés par la phytine (rouge), C_2^- dans les polysaccharides (vert), CN^- dans les protéines (bleu). Une analyse complémentaire a confirmé la présence d'ions K^+ , Ca^+ , Mg^+ dans les phytines mais aussi, grâce à la sensibilité de cette technique, de Na^+ .

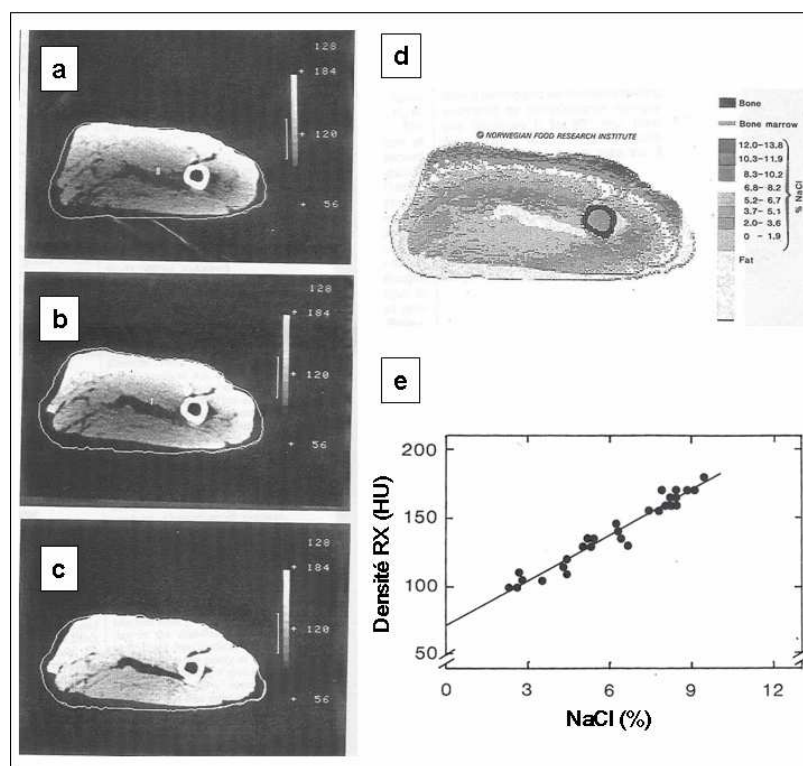


Figure 25. Suivi du salage de jambons (8.5kg) par rayons X (salage à sec pendant 17 jours puis par immersion dans une solution de NaCl concentrée à 21%) (Froystein *et al.*, 1989). Images en densité à (a) 17 jours, (b) 27 jours (c) 45 jours, acquises avec un Siemens somatom 2, épaisseur de coupe : 4mm, exposition : 125kV/230mAs, 360 projections, temps d'acquisition par scan : 5s. Image à 27 jours convertie en teneur en sel (d) à partir de la droite d'étalonnage présentée en (e).

Les faibles quantités de sodium mesurées en IRM nécessitent d'optimiser le rapport signal sur bruit *via* un nombre élevé d'accumulations du signal. De manière à ne pas rallonger le temps d'acquisition de manière prohibitive pour l'étude du processus (de quelques minutes à une dizaine de minutes pour un processus s'étalant sur plusieurs heures), l'acquisition d'un profil est souvent privilégiée à l'acquisition d'une image 2D (résolution de 200 à 1250 μm) et le signal de relaxation a rarement été acquis pour se restreindre à un seul temps d'écho. Sous ces conditions, le signal IRM peut néanmoins être directement corrélé à la concentration en NaCl, tel que validé après comparaison entre mesures IRM et mesures par une technique analytique (Guiheneuf *et al.*, 1997; Vestergaard *et al.*, 2005) (Figure 26a, b). Il est toutefois reconnu que la concentration en NaCl affecte la structure cellulaire et protéique (Offer *et al.*, 1983; Knight *et al.*, 1988; Graiver *et al.*, 2006). A faibles concentrations en NaCl, la myosine se dépolymérise et s'extrait partiellement de la structure fibrillaire, ce qui s'accompagne d'un gonflement du muscle (optimal pour 1M) et d'une capacité de rétention d'eau accrue. Pour des concentrations plus élevées, la perte en eau s'accompagne au contraire d'une rétraction des myofibrilles. Les courbes d'étalonnage entre signal IRM et concentration en NaCl intègrent inévitablement cet effet structure au travers d'une pondération T_2 , ou T_1 le cas échéant (Vestergaard *et al.*, 2005) mais elles supposent aussi –ce qui est rarement souligné– que le changement de structure est instantané et indépendant de la dynamique d'imprégnation imposée. Or le phénomène de gonflement peut s'étaler sur plusieurs minutes (Offer & Trinick, 1983). Ce point mériterait de plus amples explorations.

Bien que rarement approfondie, la mesure locale de coefficients de diffusion RMN par IRM semble prometteuse, en particulier après confrontation avec des concentrations locales en NaCl (Figure 26) (Foucat *et al.*, 1995; Vestergaard *et al.*, 2005). On peut par exemple espérer que ces coefficients de diffusion diffèrent de ceux attendus en solutions aqueuses concentrées e.g. (Robinson *et al.*, 1959) permettant ainsi d'étudier la contribution du changement de structure (moléculaire) au transport de matière.

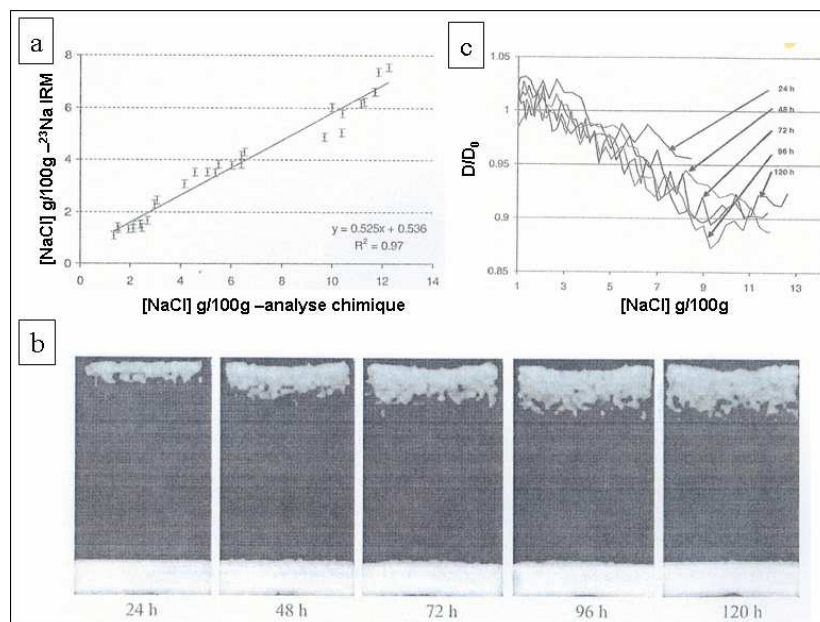


Figure 26. Suivi par IRM de la migration de ^{23}Na dans une viande de porc (Vestergaard *et al.*, 2005). **a**: concentrations en NaCl mesurées par IRM en fonction de celles mesurées par analyse chimique (titration des ions Cl^- , méthode 976.18, AOAC, 1995). **b**: images du ^{23}Na d'un cylindre de porc ($\varnothing = 40 \text{ mm}$, $L = 50 \text{ mm}$) mis en contact avec une solution de NaCl concentrée à 18.9g/100g de solution (3.5M) à 5°C (seuil de sensibilité de la mesure $>2.5 \text{ g/100 g}$ de viande b.h.). Bruker DBX 2.4T fonctionnant à 25.5MHz, séquence spin-echo : TE = 2.7ms, TR = 250ms, FOV = 80×80mm, matrice 64×64, épaisseur de coupe : 20mm, 32 accumulations, temps d'acquisition : 512s. **c**: coefficient de diffusion mesurée par IRM en fonction de la concentration locale en NaCl mesurée aussi par IRM le long d'un profil.

La confrontation de ces profils de concentration avec des modèles de transport est souvent peu rigoureuse, avec les limites précédemment évoquées en section 6.2. En particulier, ces modèles ne prennent, pour ainsi dire, jamais en compte l'interaction entre flux d'eau et de soluté –voir la formulation appliquée par Bohuon (1995)– et encore moins les interactions chimiques/physiques entre transport de matière et structure protéique. Dans d'autres domaines, comme en génie civil, l'analyse de profils de concentration en NaCl mesurés par IRM illustre parfaitement *comment une confrontation à des résultats théoriques attendus peuvent aboutir à une compréhension plus fine des mécanismes de transport sous jacents*. Des profils de concentrations en eau et en NaCl ont été mesurées par IRM en cours de séchage de briques imprégnées de solution saline et superposés sur un « diagramme de phase » sur lesquels étaient délimités les comportements attendus en transports purement advectif et purement diffusif (Pel *et al.*, 2003). En fin de séchage, le régime diffusionnel est prédominant (les données sont parfaitement superposées sur la limite correspondante du domaine) et les concentrations sont uniformément réparties, comme validé en IRM. En revanche, en début de séchage, le flux par advection l'emporte sur le flux diffusif, ceci même pour des dynamiques modérées de séchage : le soluté s'accumule sous la surface, comme validé par IRM, où il finit par cristalliser (concentration de saturation atteinte).

6.4. Transfert et transport thermique

Les traitements thermiques sont omniprésents dans les industries alimentaires, en vue d'une stabilisation des produits : pasteurisation, stérilisation, séchage, congélation. Ces traitements s'accompagnent de transport de matière (séchage) et/ou de réactions qui modifient de manière recherchée ou non le goût et la texture du produit (« cuisson »).

La caractérisation des transferts et transports thermiques au cours de ces traitements peut se reposer sur des approches théoriques (modèles) relativement fiables (Wang *et al.*, 2003) et une *relative* disponibilité de données ou de lois de paramétrage pour les propriétés thermo-physiques des matériaux alimentaires (Miles *et al.*, 1983; Sweat, 1986; Lewis, 1990) et les coefficients d'échange thermique (convectif, radiatif ou de contact). Le cas échéant, ces paramètres peuvent être identifiés à partir d'un ou de plusieurs jeux de suivi de la température au sein du produit (Wang & Sun, 2003).

Toutefois, les potentialités de ce type d'approches théoriques, et en particulier les hétérogénéités spatiales du processus thermique, ne sont pas toujours exploitées. En effet, le principal centre d'intérêt reste la cinétique de température au point le plus lent à se réchauffer (ou à se refroidir), ceci en lien avec l'arrêt des réactions de détérioration et la décontamination microbiologique. Dans ce contexte, des approches empiriques (barème de stérilisation par exemple) ou des solutions analytiques fortement simplificatrices (par exemple formule de Planck en congélation) peuvent être suffisantes en pratique.

Deux enjeux majeurs peuvent néanmoins relancer une étude plus fine du transport thermique :

a. le couplage entre transport thermique et réaction

Les qualités sanitaire, nutritionnelle et organoleptique (couleur, arômes, texture) du produit dépendent toutes de dénaturations de structures moléculaires d'origine thermique (voir section 6.5.2). Optimiser la qualité sanitaire jusqu'au cœur du produit se fait souvent au détriment des autres ; dans le cas d'un transport purement conductif, les qualités nutritionnelle et organoleptique sont particulièrement dégradées dans les régions périphériques qui sont le siège de sur-chauffe. La maîtrise des *gradients* thermiques est aussi au cœur du pilotage de la structuration du produit (création/modification de structure). Plusieurs exemples seront donnés en section 6.5.

Très peu d'approches théoriques ont été développées en GPA pour prendre en compte les couplages entre transfert thermique et réaction (bio)chimique, ou entre transfert thermique et transport d'eau en lien avec un changement de structure (Wang & Sun, 2003). Les degrés de pilotage des structures par le transport thermique mériteraient néanmoins d'être mieux caractérisés, en particulier d'un point de vue théorique (voir section 6.5.2). Y intégrer l'hétérogénéité spatiale (cinétique thermique variable avec la position) reste un véritable enjeu pour cette recherche. Faire varier en cours de procédé l'intensité des flux thermiques d'origine convective, combiner différents modes d'apport d'énergie (convection, micro-ondes ou chauffage ohmique, voir point (b) ci dessous), jouer avec les retards à l'équilibre des réactions (et donc mieux les caractériser, voir section 6.5.2), sont autant de degrés potentiels de liberté restant à explorer pour piloter localement ces réactions.

- b. la prise en compte des complexités de géométrie et de structure des produits et des modes d'apport d'énergie.

Les géométries 2D ou 3D non régulières restent peu étudiées alors qu'elles sont omniprésentes parmi les produits alimentaires e.g. (Cleland *et al.*, 1987). Les produits manufacturés peuvent être constitués d'éléments macroscopiques aux propriétés thermiques ou diélectriques relativement différentes : des lasagnes, une pizza, un filet de poisson et ses petits légumes, le tout enrobé de sauce, un dessert glacé sur base de biscuit, une salade de crudités... Alors que le marché dans ces plats préparés est en forte croissance, les transports thermiques dans les aliments composites sont encore une fois rarement étudiés dans la littérature e.g. (Nott *et al.*, 2005).

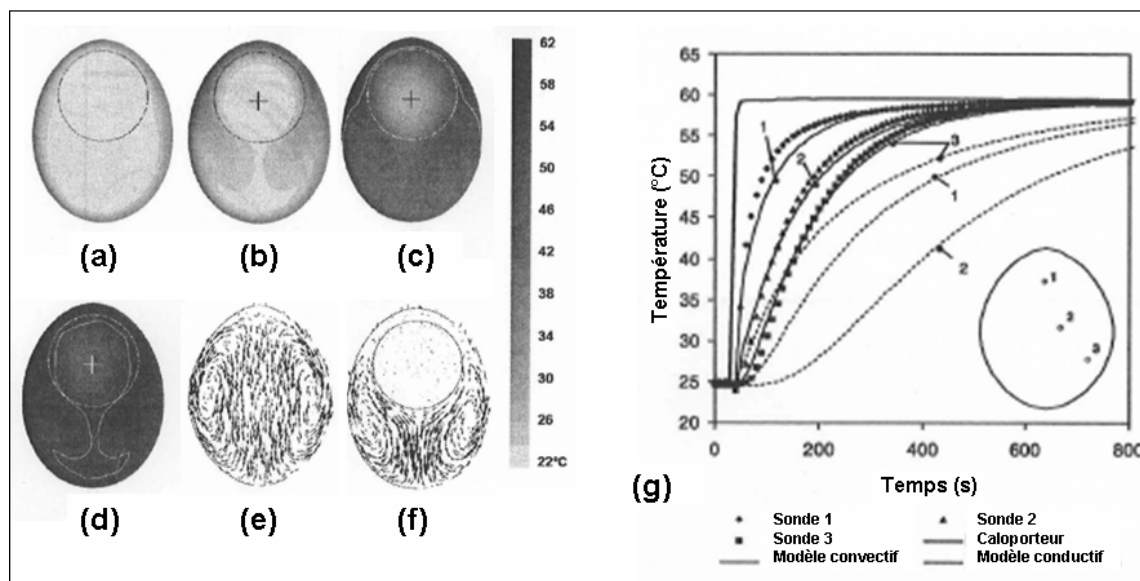


Figure 27. Cartes de température d'un œuf ($T_0=24.5^\circ\text{C}$) après 10s (a), 30s (b), 150s (c) et 300s (d) de pasteurisation à 59.4°C (Denys *et al.*, 2004). La ligne noire (puis blanche) délimite le jaune d'œuf, la ligne blanche supplémentaire représente l'isotherme de 53°C (pour les temps longs), la croix marque le point le plus froid. Les champs de vitesse sont donnés pour 30s en présence de jaune (e) ou en l'absence de jaune (f). Les cinétiques thermiques expérimentales et simulées par un modèle conductif pur ou convectif (en l'absence de jaune) sont comparées en (g) pour trois positions.

Bien que le transport de nature conductif soit appliqué de manière quasi systématique dans les travaux de modélisation, la conduction n'est pas toujours le mode principal d'apport de l'énergie au cœur du produit. D'une part, la convection peut participer au transport d'énergie au travers du produit e.g. convection naturelle du blanc d'œuf en cours de pasteurisation d'œufs entiers –voir

également Figure 27 (Denys *et al.*, 2004), migration de la phase gazeuse par différence de pression en cours de cuisson du pain (Lostie *et al.*, 2002a; Zhang *et al.*, 2005; Wagner *et al.*, 2007c), convection naturelle du liquide immergeant les produits en conserve (Datta *et al.*, 1988; Kumar *et al.*, 1991; Ghani *et al.*, 1999). La distinction des deux modes de transport était rarement faite jusqu'à récemment. D'autre part, le chauffage ohmique ou par micro-ondes est de plus en plus utilisé au niveau industriel. Minimiser les hétérogénéités spatiales (Figure 29) de même que prédire le point le plus froid restent des enjeux encore d'actualité pour le développement de ces techniques (Oliveira *et al.*, 2002). L'intérêt de ces techniques est aussi de modifier notablement la distribution spatiale des températures et de pouvoir envisager des gradients thermiques orientés autrement que de la surface vers le cœur comme c'est le cas en transport convectif/conductif pur (Figure 27). Là encore, les recherches dans ce domaine sous-tendent de pouvoir accéder à une information spatiale sur la température.

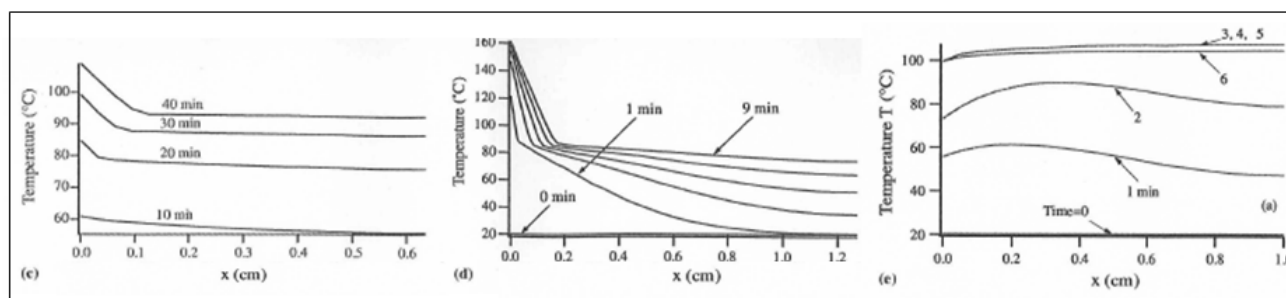


Figure 28. Effet du mode de chauffage sur l'allure des profils de température et des durées de traitement (données simulées). c : convectif/conductif (cuisson) ; d : convectif/conductif (friture) ; e : chauffage par micro-ondes (Datta, 2007a).

Enfin, les conditions aux limites, de nature convective ou par contact, sont souvent considérées comme uniformes à la surface du produit, alors qu'elles le sont rarement en pratique. Ceci ajoute encore à l'hétérogénéité spatiale du traitement thermique. Pendant la décongélation qui précède sa remise en œuvre (fermentation, cuisson), le pâton de pain est posé sur un filet (support solide) et placé dans une enceinte ventilée thermostatée : il décongèle plus rapidement en partie supérieure où le renouvellement d'air (vitesse d'air) est plus élevé qu'à proximité du support (Grenier, 2003) (voir Figure 2, page 20). Les bâtonnets de glace sont congelés par immersion du moule dans un fluide à basse température, la partie d'où ressort le bâtonnet restant en contact avec l'air (Cogné *et al.*, 2003). Dans le cas de la cuisson de steaks entre deux plaques de grill, les résistances thermiques de contact varient en fonction de la qualité du contact entre la plaque et le produit ; or, l'accumulation des sucs de cuisson en partie inférieure améliore le contact entre le steak et la plaque et diminue notablement la résistance thermique sur cette surface (Singh, 2000). Le soufflage par jet d'air directement sur le produit génère des coefficients d'échange thermique convectif élevés au niveau du soufflage, mais qui sont plus faibles ailleurs à la surface du produit (Anderson *et al.*, 2006). Les produits alimentaires peuvent être assemblés ou empilés pour former des milieux macroporeux (Verboven *et al.*, 2006). La circulation de l'air entre les éléments est généralement inégale et contribue à une hétérogénéité du traitement thermique entre les éléments. Par exemple, les flux thermiques varient d'une face à l'autre d'un réfrigérateur, entraînant des variations locales de température, et donc de densité, de l'air. L'air assujéti à une convection naturelle refroidit de manière inégale les aliments placés dans le réfrigérateur (James *et al.*, 1992; Laguerre *et al.*, 2005). De même, la vitesse de l'air insufflé sur une palette de produits n'est pas uniforme, ce qui entraîne des variations spatiales du coefficient d'échange thermique global entre les produits pouvant aller jusqu'à $\pm 30\%$ (Alvarez *et al.*, 1999a; b).

Relever ces deux enjeux (a+b) place l'hétérogénéité spatiale au centre des investigations. Pour y accéder et valider ainsi les approches théoriques sus citées, il faudra développer des méthodes expérimentales quantitatives *ad hoc*.

Bien qu'invasive, la mesure par thermocouples ou fibres optiques reste facile d'utilisation, relativement fiable et reste donc largement utilisée. Son principal inconvénient reste néanmoins sa faible résolution spatiale (on ne peut pas « truffer » le produit de capteurs !). Dans les applications sus citées, le positionnement des thermocouples nécessiterait en plus une connaissance *a priori* sur les directions privilégiées du transfert ou des hétérogénéités de traitement thermique.

Dans ce contexte, la technique d'imagerie IRM peut être avantageusement utilisée pour cette caractérisation 2D (Figure 29), voire 3D. En théorie, l'ensemble des paramètres IRM dépendent de la température mais la phase reste le paramètre IRM le plus usité pour la thermométrie car peu dépendant de la structure moléculaire. Ainsi, les méthodes basées sur la phase initialement développées pour le domaine médical (thermo-ablation de tumeurs) ont donné lieu à plusieurs applications alimentaires, dont les plus récentes étudient le chauffage ohmique ou micro-onde (Kantt *et al.*, 1997; Ruan *et al.*, 1999; Speller *et al.*, 1999; Nott *et al.*, 2000; Ye *et al.*, 2003; Grimault *et al.*, 2004; Ye *et al.*, 2004). Malheureusement, l'information spatiale n'est souvent pas exploitée dans sa totalité. Par exemple, la validation du modèle proposé par Ye *et al.* (2004) a été menée de manière qualitative sur les cartographies de température et de manière quantitative uniquement sur le point le plus froid du produit.

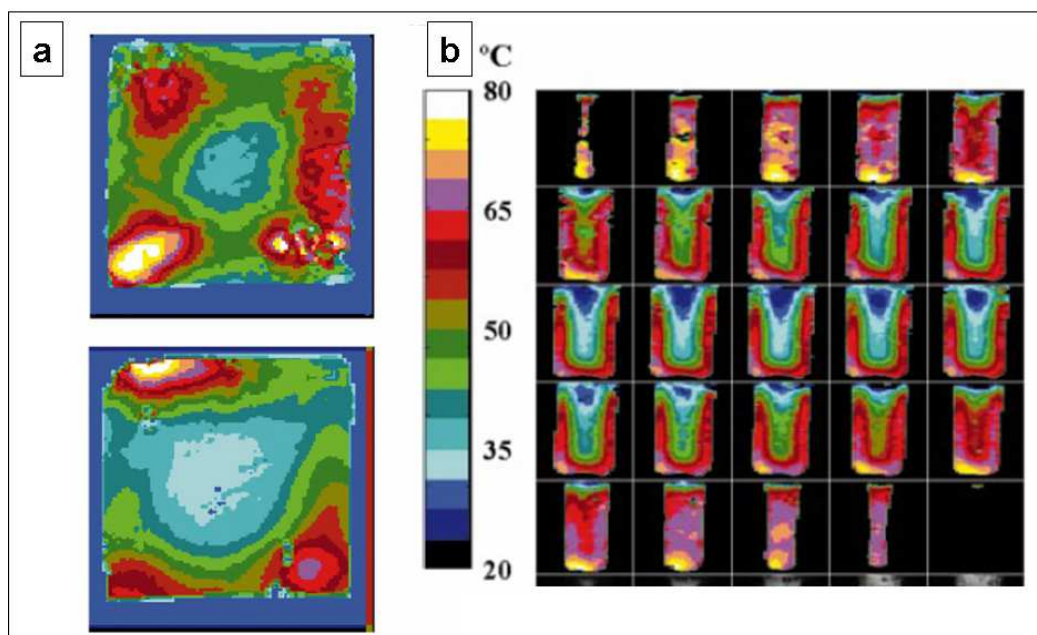


Figure 29. Cartographies IRM de température (Bows *et al.*, 2001). (a) dans un gel (deux répétitions) après interruption d'un chauffage micro-onde au bout d'une minute (Sanyo EM-2614, plateau tournant, puissance max. 650W). (b) dans une soupe comprenant des morceaux de viande, dont le contenant est immergé dans de l'eau à 98°C. Températures en fausses couleurs reportées sur la barre verticale associée. Une acquisition toutes les minutes.

Cette méthode de mesure de la température par la phase peut présenter des limites à la quantification, comme dans le cas de différences de susceptibilité magnétique entre phases (entre phase aqueuse et matière grasse ou phase gazeuse), d'inhomogénéités de champ magnétique (bas champ magnétique) ou de faibles rapports signal/bruit des produits à relaxation RMN rapide. Ces points pourraient néanmoins bénéficier de développements spécifiques à venir. En alternative, un paramètre IRM pondéré T_1 peut être utilisé pour la mesure de température. Ce paramètre a été

utilisé pour des applications où les changements de structure et de teneur en eau n'intervenaient pas ou peu conjointement aux changements de température (Kantt *et al.*, 1997; Hulbert *et al.*, 1998; Ruan *et al.*, 1998). Ceci nécessite un travail de calibration, plus ou moins laborieux si les changements de structure et de teneur en eau interviennent simultanément (deux paramètres IRM ou une combinaison IRM+autre capteur sont nécessaires) ou si le changement de structure ne peut pas être décrit seulement comme une fonction de la température (et de la teneur en eau) mais de la dynamique hydro-thermique.

Outre ces développements de méthode, la thermométrie IRM appliquée aux traitements thermiques alimentaires demandent de développer des équipements qui puissent reproduire *in situ* des conditions réalistes (raisonnables) de ces traitements et qui soient en conséquence bien caractérisés (Ye *et al.*, 2003; Nott & Hall, 2005 ; Wagner *et al.*, 2007a).

Enfin, l'information en surface est difficilement exploitable à partir des cartographies IRM en raison de volumes partiels. Cette information peut être obtenue par des mesures complémentaires, par infra-rouge (température de surface) et/ou par mesure de flux. Par ailleurs, la connaissance des couches limites –et donc des coefficients d'échange convectif, peut être affinée par une caractérisation des champs de vitesse, entre autres par vélocimétrie d'image de particules (PIV) valide pour tout fluide non opaque, par caméra à émission de positrons, par IRM (Mantle *et al.*, 2003), valide pour des fluides contenant des protons et de basses vitesses (Figure 30).

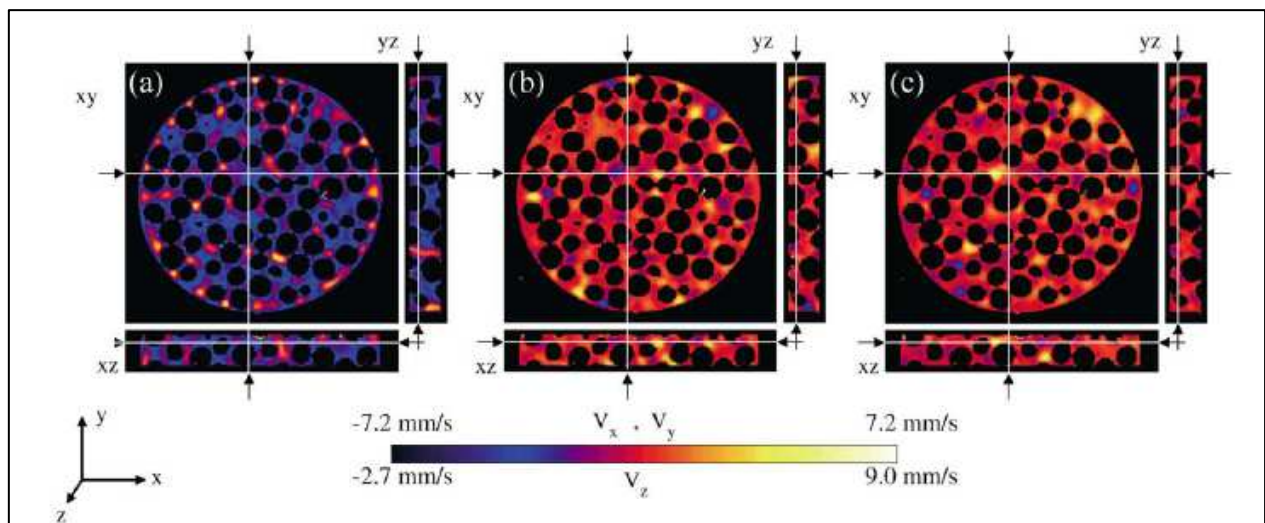


Figure 30. Vitesse à trois composantes, suivant z (a), x (b) et y (c) d'un écoulement d'eau dans un empilement de sphères pour les trois orientations de coupe : transversale (x,y), sagittale (yz) et coronale (xz) (Sederman *et al.*, 2001). Bruker Spectromètre DMX 200, 4.7 T. Spin-echo 3D, δ 3 ms, Δ 15ms, TR 800ms, FOV 50.0 × 50.0 × 6.25 mm, résolution voxellaire 195 μ m. Temps d'acquisition 3h.

6.5. Modifications (de structure) de la matière

La notion de structure comprend l'organisation d'éléments entre eux avec généralement plusieurs niveaux d'organisation imbriqués. Les éléments structurants d'une échelle d'observation donnée ont eux mêmes une structure et ce schéma peut se répéter à plusieurs niveaux (ou échelles), créant des structures hiérarchisées (Lakes, 1993). Dans le cas du pain, les bulles sont des éléments structurants intervenant à une échelle supérieure (10^2 - $10^4\mu$ m). La pâte qui sépare ces éléments structurants a elle-même une structure. Les protéines (gluten) y constituent un réseau (Bloksma, 1990b) qui confère une extensibilité à la pâte et contribue à la rétention des gaz. Dans

ce réseau sont enchevêtrés les grains d'amidon, les protéines de plus petite taille, les levures, etc. Les grains d'amidon sont eux-mêmes structurés sur plusieurs niveaux (Imberty *et al.*, 1991; Parker *et al.*, 2001). Par ailleurs, la répartition spatiale de ces éléments structurants est aussi source de structure (voir Figure 14, page 39). A mesure que les films de pâte sont étirés, devenant de plus en plus fins, leur structure change ; en particulier, les grains d'amidon en sont exclus (Mills *et al.*, 2003). Les bulles ne sont pas uniformément réparties ; certaines zones sont plus aérées que d'autres. Les chemins hydro-thermiques suivis par les couches superficielles du pain limitent certaines réactions prenant place dans la mie (gélatinisation des grains d'amidon) et en favorisent d'autres (réaction de Maillard). Les bulles y sont également moins présentes. Ces variations sont les déterminants d'une structure de croûte distincte de celle de la mie.

L'accent est mis dans cette section sur la modification des structures moléculaires dans la mesure où elle est souvent à l'origine des structures présentes à des échelles supérieures. Pour continuer sur l'exemple du pain, l'élévation de température favorise la vaporisation d'eau (1^{er} changement de structure) dans les bulles initialement présentes et l'augmentation de volume de ces dernières. Ceci reste vrai tant que les films de pâte séparant les bulles peuvent se déformer. Or l'élévation de température s'accompagne aussi d'une modification de la structure des grains d'amidon (gélatinisation) et des protéines (coagulation thermique) contenues dans la pâte (2^{ème} changement de structure). La viscosité de la pâte augmente, créant une résistance à l'expansion des bulles. Il est communément admis dans la littérature que le volume des bulles se stabilise après ce deuxième changement de structure.

Jusqu'ici, seules les réactions interagissant fortement avec le transport thermique (réactions endo ou exothermiques) ont été prises en compte de manière quasi systématique dans les modèles de connaissance, ce qui se restreint aux cas de la vaporisation et de la cristallisation de l'eau. Dans la mesure où les changements d'état de l'eau ont une place centrale dans la conservation des aliments mais aussi leur transformation, *une section particulière* en 6.5.1 leur est dédiée, en se focalisant toutefois sur les changements d'état du premier ordre.

Par ailleurs, les aliments sont le site de nombreuses réactions (bio)chimiques et enzymatiques qui à la base modifient la structure de molécules, voire la composition même du produit. Même si ce sujet reste moins exploré (peu de couplage avec des modèles de transport, peu de techniques apportant une information locale et dynamique), ce point fera aussi l'objet d'une section particulière (section 6.5.2) : ces modifications sont les déterminants de la qualité du produit alimentaire, d'un point de vue à la fois sanitaire, nutritionnel et organoleptique, et depuis quelques années, elles font l'objet d'un certain regain d'intérêt, sous la forte stimulation des appels à projets nationaux (ANR) et européens (6^{ème} programme cadre).

6.5.1 Changement d'état (du premier ordre) de l'eau

Le changement de structure de la matière en cours de transformation des aliments concerne d'abord les changements d'état de l'eau, sur lesquels reposent les principes même de stabilisation des aliments (congélation, séchage). Ces changements d'état modifient fortement le transport thermique (addition d'un terme d'accumulation dans l'équation de conservation de l'énergie, modification de la conductivité thermique,...). Ils peuvent également affecter le transport de matière : la fraction cristallisée peut être un frein au transport de soluté (en congélation par immersion par exemple), le transport de matière peut être facilité au travers d'une phase gazeuse développée en cours de séchage ou de cuisson. Enfin, ce changement d'état est à l'origine de déformations et de champs de contrainte. L'implication dans ces changements d'état dans la conservation de l'énergie reste de loin la mieux prise en compte dans les modèles de connaissance.

Ces changements de phase dépendent de la « disponibilité » de cette eau, autrement dit de ses interactions avec son environnement moléculaire. Les isothermes de sorption permettent de calculer à une température, une teneur en eau liquide et une pression totale données, la répartition de l'eau entre chaque phase (liquide/vapeur). Par la suite, on peut en déduire l'énergie de changement d'état et les propriétés de transport (*via* des modèles combinant les propriétés de transport des différentes phases) qui serviront à alimenter un modèle de transport thermique ou dimensionner un séchoir. Ces isothermes sont acquis sur produits complexes (donc difficilement extrapolables), pour des conditions supposées d'équilibre thermodynamique, et à des températures souvent proches de l'ambiance. La validité de ces données pour les dynamiques rencontrées en cours de process est discutable (Datta, 2007b). Des cinétiques thermiques (très) rapides peuvent affecter la conformation des molécules (voir section 6.5.2). Or la conformation moléculaire est l'hypothèse la plus couramment avancée pour expliquer le phénomène d'hystérésis entre les courbes de sorption et de désorption (Simatos, 2002) : lors de la déshydratation, les molécules seraient « piégées » dans une conformation correspondant à un minimum d'énergie libre local, et pourraient se réarranger par plastification à la réhydratation.

Jusqu'à présent, il n'était pas possible d'accéder à une mesure locale de la *répartition des phases* (fraction de glace ou de vapeur par rapport à une fraction liquide). L'adéquation des lois d'équilibre liquide/vapeur ou liquide/solide a ainsi souvent été évaluée sur la base d'une bonne reproduction des profils thermiques expérimentaux, sachant que l'ajustement d'un ou plusieurs paramètres du modèle pouvait masquer certaines inadéquations éventuelles... Les avancées récentes en imagerie permettent d'accéder à des profils de fraction de glace ou de gaz comme illustré dans les sections suivantes. Bien qu'on ait encore peu de recul sur la qualité de ces mesures (aucune incertitude de mesure n'a encore été calculée¹¹), on peut espérer que ces mesures permettront d'affiner ces lois d'équilibre et d'étudier le cas échéant des comportements hors équilibre.

Ces modifications de structure de l'eau sont génératrices ou destructrices de structure à des échelles supérieures dans le produit. Elles peuvent ainsi influencer sur les propriétés mécaniques (texture en bouche) et la stabilité du produit.

La taille des cristaux de glace est déterminante pour la qualité des produits congelés, qu'ils soient consommés à l'état congelé (texture en bouche des crèmes glacées) ou remis en œuvre après décongélation (texture dégradée par la croissance des cristaux de glace et la rupture des structures à l'échelle microscopique –parois cellulaires, réseau gélifié, ...). Le processus de cristallisation et de recristallisation dépend lui-même des constituants de la phase cryo-concentrée : agents dépresseurs de l'activité de l'eau (Hagiwara *et al.*, 1996), ajout de stabilisants ou de protéines s'adsorbant à l'interface eau/glace¹² (Regand *et al.*, 2006), mais aussi des conditions du procédé : vitesse de refroidissement (Caldwell *et al.*, 1992), température de stockage ou degré de fluctuations de température (Miller-Livney *et al.*, 1997).

L'évaluation sensorielle des produits céréaliers (pains, biscuits...) dépend fortement de la structure alvéolaire e.g. (Attenburrow *et al.*, 1989). Il a été montré par ailleurs que les valeurs de module d'Young et de force à la rupture obtenues sur différents produits céréaliers ne pouvaient pas être expliquées uniquement par les variations de densité du matériau (Warburton *et al.*, 1990; Zghal *et al.*, 2002 ; Babin, 2005). Cet écart au modèle prédéfini sur des solides alvéolaires non alimentaires (Gibson *et al.*, 1988) pourrait être relié à des hétérogénéités spatiales de la structure alvéolaire –fraction de parois manquantes (Zghal *et al.*, 2002), distribution en taille des bulles (Babin, 2005). La mise en place de cette structure alvéolaire reste encore mal connue, en raison des nombreuses étapes de transformation impliquées (pétrissage, fermentation, cuisson) et des

¹¹ Ce point sera abordé seulement de manière générale en section 6.6.2.2.

¹² « anti-freeze proteins » récemment renommées « ice-structuring proteins » en accord avec leurs mécanismes d'action supposés.

nombreux mécanismes en jeu (voir l'exemple développé en introduction à la section 6.5 dans le cas de la cuisson). La compréhension de ces mécanismes a aussi été limitée par le manque jusqu'ici d'outils expérimentaux pour l'observation *en dynamique* de ces structures.

En conclusion, l'étude des équilibres liquide/vapeur ou liquide/solide n'est plus guidée par l'unique objectif de stabiliser le produit en vue d'une conservation prolongée. L'objectif de le structurer/texturer peut y être adjoint. Ce changement d'objectif s'accompagne d'une diversification des descripteurs. La phase gazeuse ou solide n'est plus seulement caractérisée en termes de fraction volumique occupée, mais d'éléments structuraux (bulle/pore, cristal/réseau cristallin). La morphologie de ces éléments (distribution de taille) a fait l'objet de nombreuses études en microscopie, toutefois rarement en dynamique.

Dans les sections suivantes (6.5.1.1-6.5.1.2), on présentera les nouvelles avancées techniques pour caractériser *en dynamique* la répartition *spatiale* de différentes phases à *différentes échelles* (fraction volumique, taille des éléments structurants).

6.5.1.1 changement de phase liquide/solide

La RMN permet de distinguer très nettement le comportement des protons de molécules à l'état solide (dizaine de μ s) de celles à l'état liquide (de la milliseconde à la seconde) ; ceci en fait un capteur de choix pour suivre la cristallisation d'un certain nombre de molécules pourvues de protons, dont l'eau –et la matière grasse¹³. Par dérivation de cette méthode applicable principalement sur des échantillons de petite taille, l'IRM permet de suivre de la cristallisation dans des conditions de mise en œuvre des produits (produit de grande taille, présentant un gradient thermique).

La majorité des travaux IRM appliqués au suivi de la cristallisation de l'eau dans les aliments en cours de congélation est basée sur l'acquisition du signal sur un seul écho. Seul le signal des protons les plus mobiles (ceux de la phase cryo-concentrée) est visible. Ce signal est à la fois pondéré en densité et en relaxation (Lee *et al.*, 2002; Grenier *et al.*, 2007a). En effet, la relaxation des protons est d'autant plus rapide que la température s'abaisse et que les cristaux de glace se forment, concentrant la phase liquide restante. Le signal peut ainsi disparaître aux plus basses températures. La concomitance de ces deux mécanismes nécessite aussi d'étalonner le signal IRM sur des échantillons homogènes et de fractions de glace connues. La diminution du temps d'écho permet de s'affranchir partiellement de cette double pondération, tout en augmentant utilement la gamme de sensibilité de la mesure. Dans le même ordre d'idées, des séquences de type SPI ou SPRITE¹⁴ ont été testées sur produits congelés (Lee *et al.*, 2002; Borompichaichartkul *et al.*, 2005) mais les durées d'acquisition (plusieurs heures) ne permettent pas de suivi spatial en dynamique.

La fraction de glace mesurée en dynamique par IRM (Figure 2, page 20) peut être associée à une mesure locale de la température. La comparaison de ce jeu de données avec un jeu acquis en conditions d'équilibre thermodynamique peut alors mettre en évidence d'éventuels écarts à l'équilibre. Des phénomènes de surfusion sont souvent rencontrés dans la pratique sur produits d'origine alimentaire, même s'il n'en est pas fait grand état dans la littérature (Pham, 1989; Lucas *et al.*, 1998; Molina-Garcia *et al.*, 2004). De manière similaire à la matière grasse (Simoneau *et al.*, 1991), le retard à la cristallisation peut être suivi en dynamique et localement dans le produit par IRM (Lucas *et al.*, 2005b).

¹³ La norme pour mesurer la fraction cristallisée (« taux de solide ») dans les matières grasses pures est basée sur la technique RMN (norme NF EN ISO 8292, 1995) et plusieurs papiers récents proposent des adaptations de méthode pour des systèmes complexes (Cartwright *et al.*, 2005; Ollivon *et al.*, 2005; Relkin *et al.*, 2005).

¹⁴ Single Point Imaging, Single Point Imaging with T₁ Enhancement

L'imagerie IRM donne accès à une fraction cristallisée dans un volume d'une dizaine de mm³. Toute résolution spatiale plus fine (pour observer la croissance des dendrites de glace par exemple) requiert des techniques de microscopie. Plusieurs travaux ont reporté des mesures de taille des cristaux de glace réalisées de manière destructive après prélèvement au sein d'un échantillon ; certains méritent d'être soulignés pour avoir relié *a posteriori* la taille des cristaux de glace à la cinétique locale de refroidissement (Bevilacqua *et al.*, 1979; Woinet *et al.*, 1998). L'évolution récente des techniques de microscopie, dont la disposition d'un environnement thermostaté, permet de suivre en continu la croissance des cristaux e.g. (Regand & Goff, 2006) – voir aussi Figure 31. Ce type d'information peut être confronté à une description plus fine des mécanismes dans les modèles de connaissance, comme par exemple la formation autour des dendrites de glace, de gradients de concentration simultanément aux gradients thermiques (Woinet *et al.*, 1998).

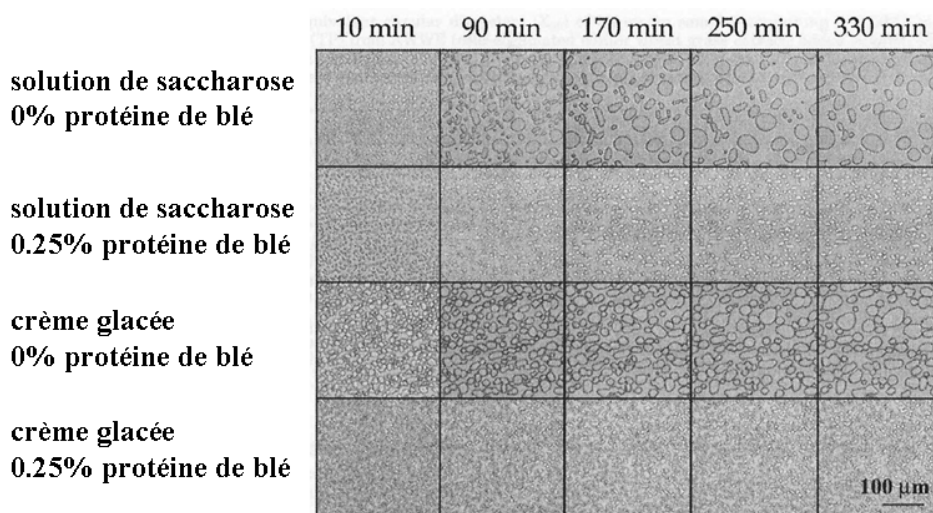


Figure 31. Suivi de la cristallisation de l'eau dans une solution de saccharose (formulation A) et une crème glacée (formulation B) contenant 0.25% d'extrait protéique de blé d'hiver (Regand & Goff, 2006)

6.5.1.2 changement de phase liquide/vapeur

L'expansion de la pâte à pain va servir de nouveau d'illustration. Ce cas de figure ne permet pas d'étudier directement les équilibres liquide/vapeur pour l'eau seule et l'évolution de la phase gazeuse relève d'une relative complexité (vaporisation concomitante d'autres molécules dont le CO₂, forces exercées par les parois des bulles/pores, ...). Néanmoins, la caractérisation *locale* et *dynamique* de la phase gazeuse ouvre, de manière générale, sur une description plus fine des transports (transport au travers de la phase gazeuse) et des déformations. C'est sur ce tournant majeur qu'elle représente que je souhaite insister au travers de cet exemple. Elle marque aussi une évolution majeure (bien qu'incomplète) par rapport à une littérature pauvre sur le sujet. Dans le cas du séchage par exemple, qui reste une opération largement étudiée, le développement de pores n'est caractérisé que globalement (porosité globale) à partir de l'écart à la linéarité de la relation entre volume et perte en eau. Dans le cadre de l'expansion des pâtes à pain, on illustrera la pauvreté des informations caractérisant jusqu'ici la phase gazeuse et les limites d'interprétation pour les rares données acquises localement. Ensuite, on détaillera les apports de techniques

d'imagerie (et leurs limites) et on insistera sur la nécessité de combiner les différentes échelles d'observation.

La pâte à pain est une structure fragile, facilement déformable qui n'autorise pas vraiment de mesures intrusives (au risque de créer un frein à l'expansion ou des fuites de gaz), et ne facilite pas non plus une interruption du processus (condensation des gaz au refroidissement, écrasement de la structure à la découpe). La caractérisation de la phase gazeuse a donc été réduite jusqu'ici à une mesure du volume global du pâton/pain et des pertes globales des gaz, moteurs de cette expansion. La structure poreuse a été analysée plus finement sur le produit fini uniquement (image numérique d'une section de pain ou coupes microscopiques). Bien qu'un certain nombre de connaissances aient pu être acquises à partir de ces observations, ces données ne sont pas d'une part sans biais –cf. erreur produite par exemple par l'analyse bidimensionnelle (à partir d'une section) d'une réalité tridimensionnelle (Campbell *et al.*, 1999). D'autre part, la reconstitution hypothétique du chemin suivi par le produit à partir du seul point d'arrivée reste hypothétique, ceci d'autant plus que les mécanismes contribuant à la mise en place de la structure alvéolaire diffèrent en nature d'une étape de transformation à l'autre, comme détaillé ci après. L'air est incorporé par mélange en cours du pétrissage (Campbell *et al.*, 1998) ; la fraction incorporée et la taille moyenne des bulles dépendent beaucoup du bras du pétrin, de l'énergie apportée à la pâte et de la formulation. Au cours de la fermentation, les petites bulles vont avoir tendance à disparaître en faveur des plus grosses (maturation d'Ostwald) (van Vliet, 1999). L'expansion volumique des bulles va dépendre de la dissolution du CO₂ produit par les levures et de la capacité de rétention de ces gaz par la pâte. La taille des bulles peut également augmenter par coalescence de bulles adjacentes (van Vliet, 1999). En cours de cuisson, l'augmentation de température va à la fois favoriser l'expansion volumique, par la formation de gaz, et la freiner, par la modification des propriétés mécaniques des films de pâte séparant les bulles. La structure alvéolaire peut légèrement s'affaïsser en cours de cuisson par des mécanismes encore peu explorés, provoquant ainsi une diminution de la hauteur totale du produit (Zanoni & Peri, 1993; Lostie *et al.*, 2002b). Cet affaïssement peut se poursuivre en cours de refroidissement e.g. (Lucas *et al.*, 2005e) ; rappelons qu'afin d'observer la structure alvéolaire, le produit ne peut être tranché qu'une fois refroidi, et que cette étape de transformation doit être aussi intégrée.

Très récemment, les phénomènes caractéristiques de l'échelle des bulles (10-10³ μm) peuvent être observés en dynamique à l'aide de techniques d'imagerie 2D ou 3D par RX ou par IRM (Figure 32). On peut ainsi suivre la croissance d'une bulle donnée, la disparition des bulles de plus petite taille, la rupture des films de pâte et la coalescence de bulles adjacentes en cours de fermentation (flèches sur la Figure 32a) ou en cours de cuisson. En pratique, ce niveau d'information ne peut être atteint qu'avec une haute résolution spatiale (quelques micromètres) et un recours à des algorithmes avancés de traitement d'images (Babin *et al.*, 2006). Cette exigence en résolution spatiale explique la portée relative des premiers travaux dans ce domaine (Whitworth & Alava, 1999 ; Takano *et al.*, 2002; van Duynhoven *et al.*, 2003; Rouille *et al.*, 2005)¹⁵, même si dans certains de ces travaux, la distribution en taille de bulles a pu être estimée à partir des images en contraste obtenues et reliée de manière intéressante avec les variables du process ou de formulation.

Les seules limites de ces méthodes sont la taille de l'échantillon étudié (effet des parois du contenant par exemple) et l'environnement de la mesure (contrôle de la température pour la cuisson par exemple) qui peuvent questionner sur le degré d'extrapolation des résultats. Ces techniques sont pour le moment appliquées majoritairement en fin de pétrissage et en fermentation (Babin *et al.*, 2006; Bellido *et al.*, 2006). Dans ce cas de figure, et sous réserve de

¹⁵ 0,7 à 3 mm d'épaisseur de coupe

contrôler les échanges de matière (et thermique pour la technique IRM) avec l'extérieur, l'interprétation du signal obtenu (y compris celui des films de pâte) ne pose pas de difficulté majeure (à l'effet près du volume partiel). Le rapport signal/bruit est faible et est compensé par un nombre élevé d'accumulations. Ceci induit souvent des temps d'acquisition en IRM relativement longs par rapport au processus étudié ; l'ordre de grandeur du temps d'acquisition est de 30s en microtomographie RX.

A court ou moyen terme, on peut imaginer que ces données soient confrontées avec un ou différents modèles de connaissance e.g. (Shah *et al.*, 1998) en fermentation ou (Fan *et al.*, 1999) en cuisson et que les mécanismes qui y sont décrits à l'échelle des bulles –et leurs paramétrages, puissent être ainsi affinés.

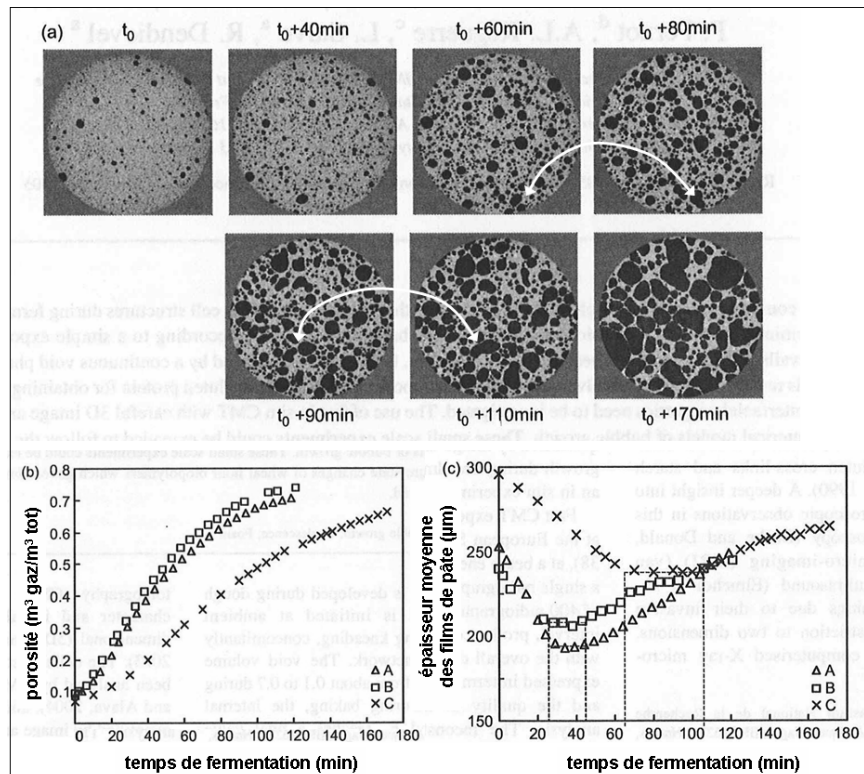


Figure 32. Croissance de bulles dans une pâte en cours de fermentation par rayons X au synchrotron de Grenoble (Babin *et al.*, 2006). a) section d'une image reconstituée en 3D à différents instants (résolution $15\mu\text{m}$). b) évolution de la porosité moyenne dans ces images (telle qu'on pourrait l'obtenir à partir d'un suivi du volume global du pâton). c) évolution en cours de fermentation de l'épaisseur moyenne des films de pâte séparant les bulles : elle diminue avec l'augmentation de volume des bulles puis ré-augmente suite à leur coalescence. A, B et C font référence à différentes formulations ou concentrations en levure.

En présence d'un champ non uniforme de température et/ou en présence de contrainte mécanique (point développé plus bas), les gaz peuvent être inégalement répartis au sein du produit. Ces évolutions de la structure alvéolaire nécessitent d'observer le produit dans son ensemble, avec une résolution pixellaire moindre –de l'ordre du millimètre ($0.7\text{-}1.6 \text{ mm}$)¹⁶. Les caractéristiques morphologiques des bulles et des films de pâte ne sont alors plus accessibles et seule la fraction volumique occupée par les gaz dans chaque pixel caractérise à cette échelle la structure alvéolaire (Whitworth & Alava, 1999; Takano *et al.*, 2002; Goetz *et al.*, 2003; Grenier *et al.*, 2003a; van Duynhoven *et al.*, 2003; Whitworth & Alava, 2004). Ces techniques d'imagerie –RX ou IRM, ont été appliquées aussi bien en fermentation qu'en cuisson. Ce dernier cas nécessite le

¹⁶ pour des épaisseurs de coupe allant de 3 à 12 mm

développement de méthodes pour découpler les différentes causes possibles de variation du signal (pour le moins teneur en eau et porosité).

Il a été montré dans la section 3 comment la mise en place de gradients thermiques, souvent accompagnés par des changements de structure moléculaire, pouvait générer à cette échelle des hétérogénéités dans la structure alvéolaire. La mise en évidence de l'effet de la vitesse de congélation sur la capacité à l'expansion des pâtes crues surgelées à partir de cartes de porosité mesurées par IRM (Figure 3, page 20) en est un exemple. La rétraction de la mie de pains précuits en cours de refroidissement en est un autre (section 3.3). D'un autre côté, la formation de contraintes peut différencier l'expansion de certaines zones du produit, comme :

- la ligne de façonnage, dont l'action est soulignée aussi bien en rayons X (Figure 33a) qu'en IRM, par une zone de pâte à développement *a priori* plus lent. L'effet de la vitesse de façonnage sur la distribution de la taille des bulles et l'anisotropie de l'expansion en cours de fermentation a ainsi pu être étudiée (van Duynhoven *et al.*, 2003).
- la présence d'obstacles rigides modifiant l'expansion. La formation plus ou moins précoce de la croûte est à l'origine de la compression de certaines zones en cours de cuisson (Wagner *et al.*, 2004 ; Wagner, 2005). La présence de couches denses a été également observée sous la surface du pâton en cours de fermentation et a pu être reliée à la mise en place d'un précurseur de la croûte –« peau » plus ou moins hydratée (Takano *et al.*, 2002). La Figure 33b illustre le développement du champ de porosité d'une pâte dans un mesureur de pousse pour lequel le couvercle appliqué en surface supérieure ne se meut pas librement et se bloque partiellement.
- les parois dans le cas d'une technologie en moule. Elles peuvent aussi bien favoriser la présence de grosses bulles en cours de fermentation (Grenier *et al.*, 2003a) que freiner localement l'expansion en cours de cuisson (Wagner, 2005).

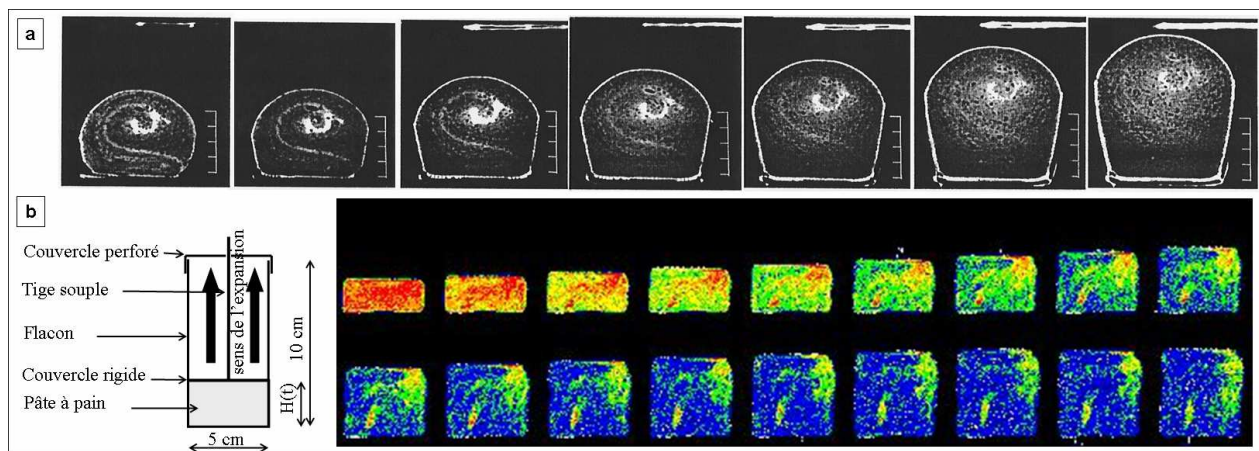


Figure 33. Effet de contraintes mécaniques sur la densification de la pâte en cours de fermentation. a) le long de la ligne de façonnage : sur ces images RX, les zones les plus denses apparaissent en surbrillance le long de l'enroulement du pâton (Whitworth & Alava, 1999). b) blocage d'un couvercle de mesureur de pousse : sur ces images IRM, le signal est directement à la densité de pâte ; les niveaux de gris –et la densité, sont élevés pour les couleurs chaudes et faibles pour les couleurs froides.

Qu'elles soient mises en place en cours de fermentation ou de cuisson, ces hétérogénéités contribuent à la structure alvéolaire finale de ces produits à une échelle mésoscopique. Par ailleurs, les contraintes exercées déterminent probablement également des orientations privilégiées des bulles, à une échelle microscopique cette fois : une bulle idéalement sphérique va pouvoir subir une elongation dans une ou plusieurs directions et présenter ainsi une forte anisotropie. Or ces orientations semblent expliquer une part importante du comportement mécanique de la mie de pain (Falcone *et al.*, 2005). Enfin, les observations microscopiques ne

peuvent pas par principe couvrir toute la distribution en taille des bulles et omettent ainsi une large fraction du volume qui peut contribuer notablement aux transports de matière dans le produit (Datta *et al.*, 2006).

Pour l'instant, peu de modèles prennent en compte ces *différentes* échelles de structuration de la phase gazeuse. Dans le cas d'une déformation couplée à des transports thermique et de matière simultanés, la phase gazeuse est le plus couramment décrite par une fraction volumique. Même à ce niveau de description, ces modèles ont encore été peu confrontés avec des données expérimentales locales e.g. (Wagner *et al.*, 2007b; Zhang *et al.*, 2007b). Ceci s'explique par la nouveauté de ces données. En étant optimiste, on peut espérer que cette validation se généralisera et qu'elle permettra d'affiner les mécanismes en jeu, ainsi que leur échelle de description.

6.5.2 Autres structures moléculaires

Un ensemble de réactions enzymatiques (lipolyse, protéolyse, amylolyse, brunissement par des enzymes naturellement présentes dans le produit ou rajoutées, ...) et biochimiques (oxydation, réaction de Maillard, ...) y compris celles faisant partie de métabolismes cellulaires (fermentation par levure, respiration, développement ou inactivation de micro-organismes, ...) ¹⁷ peuvent prendre place dans les aliments. A ceci se rajoutent les modifications de conformation des macromolécules (transition sol-gel, dénaturation, gélatinisation de l'amidon, ...). Les produits de ces réactions sont des éléments déterminants de la qualité du produit :

- qualité gustative, *via* la production d'arômes recherchés : réaction de Maillard en cuisson, amylolyse dans la fermentation panaière, glycolyse, protéolyse et lipolyse impliquées dans la maturation des fromages et des viandes séchées, ... ou non désirés : lipoxygénase
- qualité nutritionnelle *via* l'altération de nutriments ou vitamines (oxydation thermique de l'acide ascorbique, d'acides gras oméga 3-6, ...), l'amélioration de la digestibilité (gélatinisation de l'amidon), ...
- qualité sanitaire *via* le développement de micro-organismes et la production de substances toxiques (toxines produites par les micro-organismes, acrylamide coproduit dans la réaction de Maillard, ...)
- qualité visuelle *via* le développement de couleurs appréciées par le consommateur (réaction de Maillard, caramélisation, ...) ou non (brunissement enzymatique par des peroxydases, perte de couleur suite à la dénaturation de la chlorophylle ou d'anthocyanines, ...)
- texture en bouche : gélification du produit suite à un changement de conformation moléculaire d'une macromolécule (protéine ou polysaccharide), dénaturation et solubilisation du collagène en cours de cuisson des viandes, protéolyse au cours de la maturation des fromages, ...

Ces réactions peuvent parfois influencer en retour sur les transports thermiques ou de matière, ne serait-ce que par une modification des propriétés de transport *via* une modification notable de la structure (conductivité thermique, coefficient de diffusion ...). Ces réactions sont endo- ou exothermiques, et peuvent modifier le bilan d'énergie (fermentation entre autres). Néanmoins, les énergies en jeu dans la plupart de ces réactions sont négligeables et négligées devant celles impliquées par les changements d'état de l'eau. Enfin, ces réactions peuvent être à l'origine de transport d'eau. Par exemple, l'amidon gélatinisé a une capacité d'hydratation accrue et peut être à l'origine de gradients de teneur en eau et de rééquilibrages hydriques, à l'échelle microscopique. Si la gélatinisation de l'amidon n'est pas uniformément répartie, ces gradients

¹⁷ souvent présentées sous la forme mathématique d'une réaction.

peuvent être observés à une échelle supérieure (10^{-10} mm), comme mis en évidence par IRM (Yahata *et al.*, 2006).

La vitesse de ces réactions dépend fortement de la température et/ou de la teneur en eau locales. Elles peuvent aussi dépendre du pH e.g. dénaturation thermique des protéines du blanc d'œuf (Van der Plancken *et al.*, 2006), coagulation acide du lait (Mariette *et al.*, 1996), de la composition en ingrédients autres que l'eau (oxygène et sels pour les mécanismes d'oxydation), ... Ces réactions sont généralement étudiées sur des échantillons homogènes, dans un environnement contrôlé (température, activité de l'eau constantes). Elles sont rarement envisagées dans des conditions *variables* de température et de teneur en eau, telles qu'elles peuvent être rencontrées au sein d'un aliment en cours de transformation (Bruin *et al.*, 1980; Labuza *et al.*, 1983). Or, à mêmes points de départ et d'arrivée, c'est le chemin parcouru qui peut déterminer la structure finale. Les *vitesse*s d'augmentation et/ou de diminution de la *température* est un facteur déterminant, bien que peu étudié et souvent mal pris en compte (le niveau de température est souvent confondu avec le chemin parcouru pour atteindre cette température). Plusieurs études ont relevé cet effet sur les changements de conformation des macromolécules et ont souligné son impact sur la diversité des structures finales produites (Michon *et al.*, 1997; Hermansson *et al.*, 1998) – voir également Figure 34. L'influence de la dynamique semble être généralisable à d'autres facteurs influant les réactions. Par exemple, la structure des caséines en cours de coagulation est affectée par la *vitesse* de diminution du *pH* (Mariette & Marchal, 1996) – voir également Figure 35.

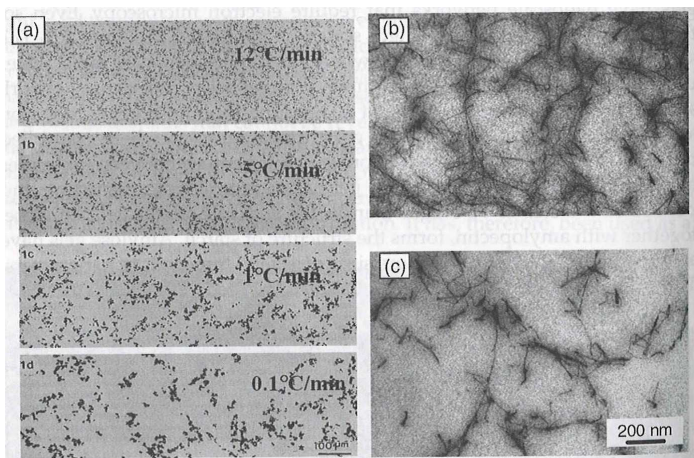


Figure 34. Effet de la vitesse de refroidissement sur la structure finale du réseau gélifié (Hermansson *et al.*, 2006).

Microscopie optique de gels de β -lactoglobuline (10%, pH 5.3), chauffés à 90°C et refroidis à différentes vitesses (a). Microscopie électronique en transmission (MET) de gels de 1% carraghénane-kappa (100 mM KCl, 200 mM NaCl) refroidis rapidement (b) et lentement (c).

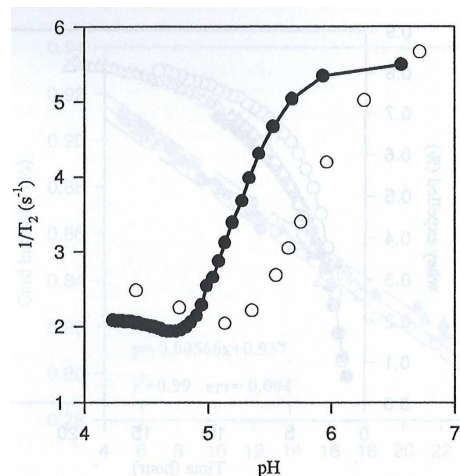


Figure 35. Vitesse de relaxation transversale RMN d'un lait écrémé en cours de coagulation acide (Mariette & Marchal, 1996). Le temps de relaxation transversale RMN (T_2) des protons de l'eau (monoexponentielle) peut être directement relié à la structure des caséines et permet de suivre le processus de coagulation acide des protéines.

Mesures RMN (Bruker, 20MHz, CPMG) réalisées *en dynamique* après ajout d'une quantité donnée de glucono- δ -lactone (●) ou réalisées *après stabilisation du pH* (24h) sur des laits additionnés de glucono- δ -lactone en quantité variable –pour obtenir un pH final variable (○).

Aussi surprenant que cela puisse paraître, la dynamique des réactions a été peu couplée à celle de transports thermiques et de matière –il est volontairement fait abstraction ici des travaux prenant en compte l’effet prédominant de ces réactions sur des propriétés physiques ou de transport. Les potentialités d’une telle démarche sont illustrées sur une sélection des travaux les plus aboutis de la littérature.

- Réaction et transport thermique.

L’inactivation de la peroxydase dans les produits végétaux a été couplée à un modèle de transport thermique en cours de blanchiment (Martens *et al.*, 2001). L’inactivation de l’enzyme est modélisée par une cinétique du premier ordre où la vitesse d’inactivation dépend de la température. Les auteurs ont simulé l’effet du couple durée d’immersion/température du bain sur le *gradient* de concentration en peroxydase *active* dans le produit (Figure 36). Quelques travaux avaient été entamés dans ce sens dans les années 1970-80, dans lesquels la température (éventuellement la teneur en eau) du produit est considérée comme *uniforme* mais *variable dans le temps* : fluctuations de température sur plusieurs réactions intervenant en cours de stockage d’aliments (Labuza & Kamman, 1983), transports thermiques et d’eau dans une gouttelette de lait en cours de séchage (Bruin & Luyben, 1980). Dans ce dernier travail, le chemin hydro-thermique simulé dépend fortement du degré de foisonnement (Figure 37b) et implique des degrés et vitesses *variables* d’inactivation de la phosphatase (Figure 37c).

- Réaction et transport de matière.

La diffusion d’ions OH^- au sein de pommes de terre en contact avec de la soude (pelage chimique) a été couplée avec une réaction de saponification dans la peau et d’hydrolyse de l’amidon dans la chair (Chavez *et al.*, 1997). L’objectif initial était de pouvoir mieux contrôler l’imprégnation en NaOH dans la peau et dans la chair. La diffusion d’ions Cu^{2+} dans une solution d’alginate de sodium a été couplée à une transition sol-gel de l’alginate (Trembl *et al.*, 2000). La diffusion des gaz (O_2 et CO_2) dans des produits végétaux stockés en atmosphère contrôlée a été couplée à des mécanismes respiratoires induisant la consommation d’ O_2 et la production de CO_2 (Lammertyn *et al.*, 2003a). L’effet de la température, prononcé sur la vitesse respiratoire, et plus faible sur la diffusivité des gaz, serait à l’origine de déficit en O_2 et d’excès en CO_2 à cœur du fruit, ce qui y expliquerait la présence de défauts –cœur brun (Lammertyn *et al.*, 2003b; Ho *et al.*, 2006). Dans le cas d’une cuisson à l’eau ($>100^\circ\text{C}$) de produits amylacés (grain de blé, de riz, ...), différents modèles de diffusion de l’eau (coefficient de diffusion variable, diffusion type II) ont été développés pour prendre en compte l’effet de la gélatinisation de l’amidon sur le transport d’eau (Suzuki *et al.*, 1976; Bakshi *et al.*, 1982; Stapley *et al.*, 1998).

Bien qu’avant-gardistes, ces démarches théoriques couplant transports et réaction restent timides. Sans vouloir pour autant négliger les difficultés pratiques, ces démarches mériteraient de gagner en ambition et, pour cela, elles devront lever, à mon sens, deux verrous majeurs : alimenter et confronter leurs modèles avec des données expérimentales, et développer une approche pluri-réactionnelle. Ces deux points sont développés ci après.

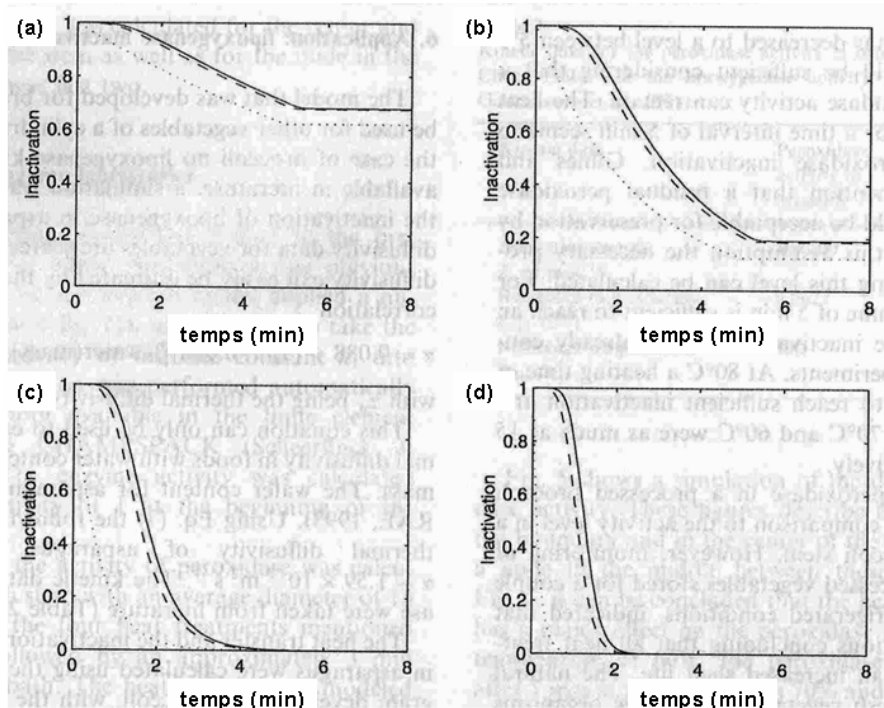


Figure 36. Inactivation de la peroxydase en fonction de la position (surface en trait pointillé, centre en trait plein et mi-épaisseur en trait haché) dans une asperge au cours d'une immersion dans l'eau à température variable pendant 5 minutes suivie d'un refroidissement a) 60°C, b) 70°C, c) 80°C, d) 90°C (Martens *et al.*, 2001). On notera l'hétérogénéité spatiale du traitement.

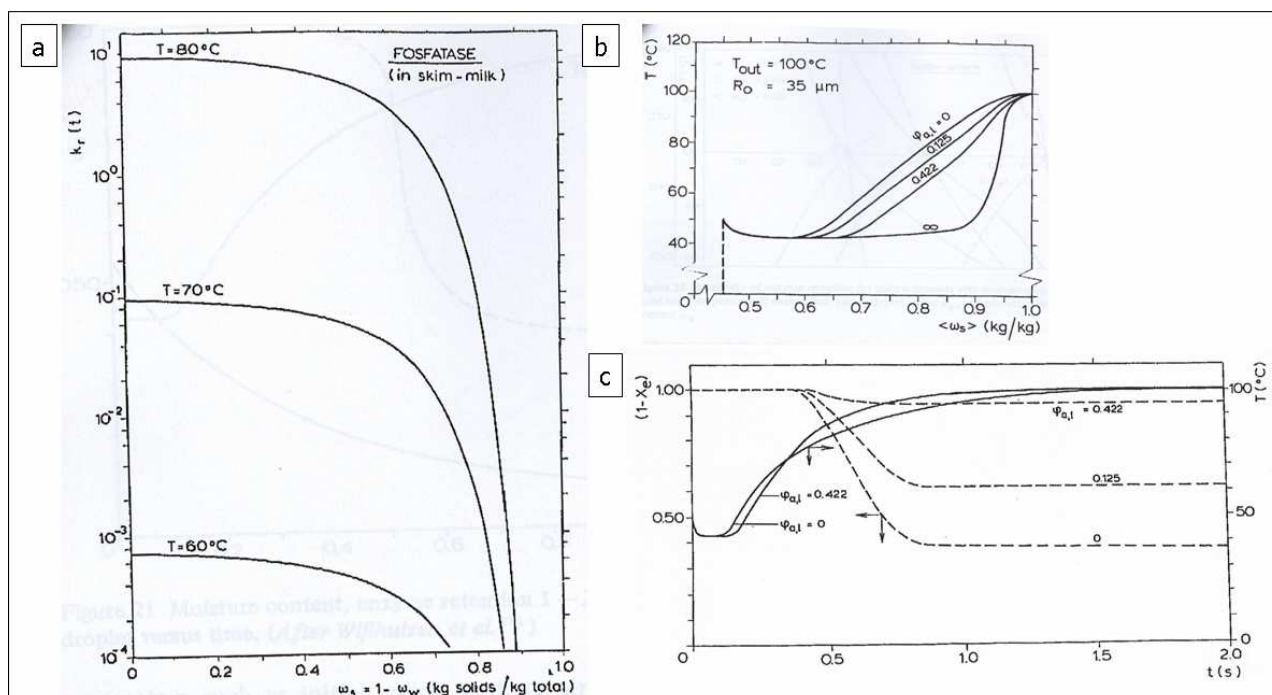


Figure 37. Inactivation de la phosphatase dans le lait écrémé (Bruin & Luyben, 1980). a: vitesse de réaction (k_r) en fonction de la teneur en eau ($1 - \omega_s$) et de la température (T). b: chemin hydro-thermique parcouru par une gouttelette de lait en cours de séchage ($T = 100^\circ\text{C}$) en fonction du degré de foisonnement, $\varphi_{a,l}$ (m^3 de gaz par m^3 tot). c: cinétique d'inactivation de l'enzyme ($1 - X_e$) en fonction de $\varphi_{a,l}$ –courbes en pointillé.

a) Alimenter en données dynamiques, si possible locales

Bien que la partie du modèle concernant le transport thermique soit souvent validée sur des données expérimentales, la partie réactionnelle (concentration moyenne en réactants et/ou produits de la réaction, profils de concentration, progression d'un front, etc.) reste, elle, invalidée ou très incomplète. Parmi les travaux mentionnés ci-dessus, seuls ceux de Stapley *et al.* (1998) font exception à la règle en confrontant des profils simulés de concentration en eau à des profils mesurés en IRM, de manière non continue toutefois.

Obtenir des données expérimentales pour alimenter ces modèles relève d'un véritable défi. Ceci peut poser de réels problèmes d'ordre technique et méthodologique et, lorsque des analyses chimiques sont possibles (peu biaisées), ceci représente encore à l'heure actuelle un travail lourd. Une priorité reste donc d'acquérir les paramètres de ces réactions sur des échantillons uniformes mais dans des conditions proches du procédé –en termes de cinétiques et d'interactions entre constituants en particulier (van Loey *et al.*, 2005).

Néanmoins, il serait souhaitable à terme de pouvoir aussi confronter les simulations du modèle couplant transport et réaction à des données expérimentales locales acquises en dynamique. Cette étape semble indispensable pour vérifier le bien-fondé de certaines hypothèses de travail, qui seront inévitablement posées (omission de certains composés présents, de réactions secondaires, ...). Elle pourra également servir en méthode inverse à identifier certains paramètres ou lois de paramétrage mal connus e.g. (Ho *et al.*, 2006). Les quelques travaux mettant en œuvre en dynamique des techniques d'imagerie pour visualiser une cartographie des réactions méritent d'être signalés, même si les méthodes de mesure associées nécessitent encore beaucoup de développements pour être quantitatives : mesure de la formation de gels par IRM (Potter *et al.*, 1994) ou par imagerie optique (Tremblé & Kohler, 2000) sous un gradient de matière (ions Cu^{2+}), mesure par IRM du gradient de dénaturation thermique de protéines du blanc d'œuf sous un gradient thermique (Lucas *et al.*, 2001b), mesure par IRM des gradients de glucose et d'eau suite à une double activité enzymatique et microbienne en cours de fermentation de pâtes à pain (Nagel *et al.*, 2002), suivi de la gélification de l'amidon en différentes régions du grain d'amidon par spectroscopie Raman (Celedon *et al.*, 2002) ...

En IRM, l'eau est utilisée comme marqueur des modifications de conformation des molécules environnantes ou des changements de composition. Plusieurs applications ont été reportées dans la littérature dans le cas d'une réaction dominante, par exemple la coagulation du blanc d'œuf (exemple développé en section 3.5.2.4, page 31) ou la gélification de l'alginate (Figure 38). L'enjeu majeur, pour cette technique comme pour beaucoup d'autres, sera de pouvoir aborder le cas de réactions simultanées. Il est fort probable que ce défi puisse être relevé en couplant des techniques d'analyse complémentaires.

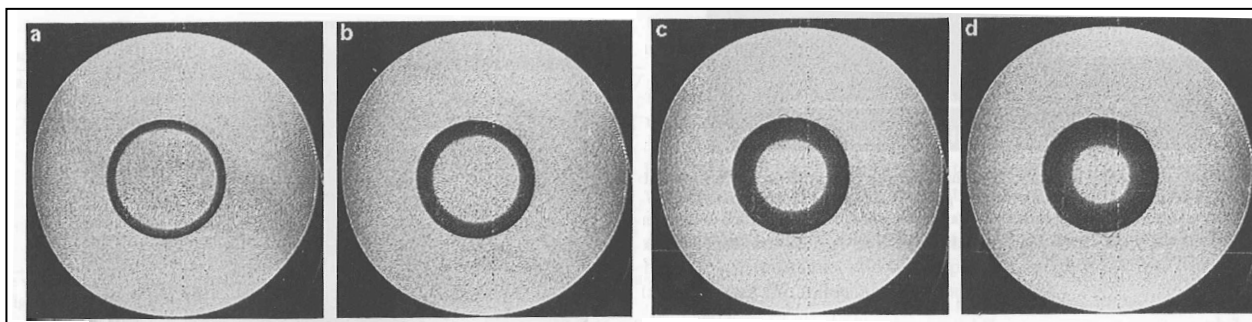


Figure 38. Gélification d'alginate de sodium (3%) au contact d'une solution de chlorure de calcium, 0.06 M (Potter *et al.*, 1994). L'anneau extérieur, de couleur claire, contient la solution de chlorure de calcium ; le sol, contenu dans un cylindre au centre, s'assombrit une fois gélifié. a) 41 min, b) 104 min, c) 167 min, d) 230 min. Spin-warp sequence (Biospec, 2T), TE 100ms, TR 5s, FOV 5cm, épaisseur de coupe 5mm, résolution pixellaire 200 μm , temps d'acquisition 21 min.

b) Développer une approche pluri-réactionnelle

Les exemples de modèles couplant transports et réaction n'intègrent pas plus d'une réaction à la fois. Piloter plusieurs réactions en parallèle est certes une difficulté supplémentaire, mais représente aussi une des originalités de la démarche. En effet, l'enjeu pourrait être de favoriser une réaction plutôt qu'une autre, ou les enchaîner successivement au choix. A cet effet, on pourrait s'appuyer sur l'existence de plages optimales de température pour ces réactions (Figure 39), mais aussi de plages optimales en pH, en activité de l'eau, en pression, ... Ceci nous amènerait à concevoir de nouveaux chemins (de température, de teneur en eau, de pression...) pour piloter ces réactions, si possible *localement*. Cette optique peut être envisagée aussi bien pour concevoir de nouveaux couples produits-procédés, que pour revisiter des procédés « traditionnels ». Par exemple, en pasteurisation/stérilisation, on pourrait imaginer prendre en compte tout le champ de température (et non plus seulement le point thermiquement le plus froid) et ajuster localement (en particulier en surface) les valeurs pasteurisatrices/stérilisatrices au mieux de la préservation des qualités nutritionnelles et texturales du produit fini. *Via* un contrôle des multiples transformations prenant place à différentes échelles d'observation, on pourrait espérer à plus ou moins long terme orienter « à souhait » les propriétés finales du produit et contribuer ainsi à l'objectif de « conception assistée (par ordinateur) des aliments » défini dans le cadre du Réseau de Recherche Technologique (Lalande *et al.*, 2001). Il existe des analogies entre un aliment et un réacteur chimique, et on pourra s'inspirer des démarches développées en génie chimique, même si la démarche à développer en GPA est complexifiée par un régime instationnaire (Agar, 1999) et par la diversité de composition des aliments.

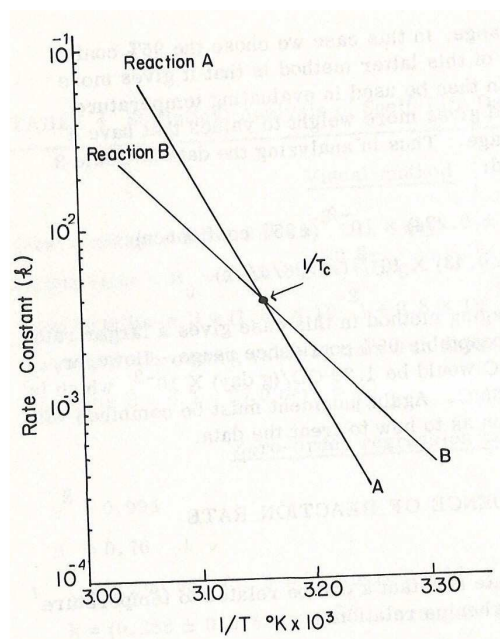


Figure 39. Constante de réaction en fonction de l'inverse de la température pour deux réactions A et B distinctes (Labuza & Kamman, 1983). Au dessus d'une température critique T_c , la réaction B devient plus rapide que la réaction A.

6.6. Une nécessaire évolution du travail de recherche ?

Dans les sections précédentes, j'ai montré que les moyens expérimentaux actuels peuvent nous fournir des informations multi-échelles sur les transports et les structures, et ce de façon de plus en plus dynamique. Même si souvent les méthodes présentées nécessitaient encore de (nombreuses) étapes de développement, les techniques évoluent vite et je suis sûre que ces informations feront bientôt partie intégrante de notre environnement de travail de recherche en GPA.

J'ai montré en adoptant différents angles d'approche (expérimentale) comment ces données devront être en phase avec des approches théoriques *élaborées*, considérant tant la multiplicité des mécanismes que les différentes échelles auxquelles ils interviennent (voir également section 6.6.1 qui suit). Dans l'ensemble, l'approche en GPA reste assez macroscopique –le système « produit alimentaire » est abordé dans sa globalité (voir introduction en section 6.1). Je me suis focalisée sur les quelques travaux qui avaient affiné le niveau de description des mécanismes en jeu, et ai montré que, pour le moment, ces modèles avaient été rarement validés autrement qu'avec des données globales. Ce champ d'investigation reste donc encore vierge.

Ce champ d'investigation présente également des intérêts scientifiques et socio-économiques (voir également section 6.6.5). Pour chacun des exemples retenus à titre illustratif dans les sections 6.2 à 6.5, j'ai souligné le besoin d'adapter l'échelle d'observation pour mieux comprendre et maîtriser le procédé étudié. De manière plus générale, s'intéresser aux qualités nutritionnelles et organoleptiques des produits alimentaires transformés passe inévitablement par une approche multi-échelle, allant de la molécule au procédé, en passant souvent par des niveaux de structure intermédiaires. D'un autre côté, une voie possible d'innovation en matière de produits alimentaires repose sur une approche « matériaux » pour lesquels de nouvelles propriétés ou associations de propriétés sont recherchées ; adopter cette approche passe aussi inévitablement par une approche multi-échelle (Glimm & Sharp, 1997). Enfin, d'un point de vue scientifique, ce champ d'investigation sera source à la fois de connaissances liées à l'application et de nouvelles méthodes pour gérer la complexité de ces approches (Glimm & Sharp, 1997).

L'obtention de données plus nombreuses et multi-échelles et leur confrontation à des approches théoriques cohérentes ne manquera pas de changer nos habitudes de travail en GPA. Malgré l'ambition apparente de l'intitulé de la présente section, l'objectif n'est pas de « réformer » le travail de recherche en GPA. Sans prétention aucune d'appréhender toutes les orientations actuelles de la Recherche, l'ambition de cette section serait plus modestement de dégager quelques éléments de réflexion sur ces changements d'habitude et de s'interroger sur les chances de réussite d'une telle entreprise.

6.6.1 Interactions expérience-modèle : tirer profit des enseignements des modèles de connaissance

La formalisation mathématique des processus de transformation des aliments est relativement limitée en nombre d'articles et/ou peu développée en termes de mécanismes intégrés. Il y a plusieurs raisons, pas forcément toujours dissociables, à cet état de faits : la complexité de l'objet d'étude (diversité de composition et de structure, mécanismes fortement couplés, ...), les capacités de calcul pour faire tourner les modèles prenant en compte cette complexité, le manque de données expérimentales dynamiques dont les échelles d'observation soient cohérentes avec

celles des structures en jeu dans ces modèles (ou « pourquoi s'ingénier à faire compliqué quand on n'a pas la possibilité de vérifier et de départager les différentes Écoles ? »), l'inclinaison des chercheurs de ce domaine pour les sciences expérimentales. Si l'objet d'étude –le produit alimentaire, n'a pas beaucoup changé de complexité, les moyens techniques expérimentaux ont, eux, considérablement évolué, comme j'ai pu l'illustrer dans les sections précédentes (6.2 à 6.5) et autorisent une description, à son tour plus fine, des processus de transformation.

Pour revenir sur la forte propension du chercheur en GPA à observer expérimentalement, on constate également que la démarche expérimentale est relativement découplée de l'approche théorique. On ne raisonne pas (alors qu'on devrait ?) une expérimentation après avoir formalisé un modèle de connaissance, mais un peu comme on va à la pêche : au petit bonheur, la chance ! Mon objectif n'est pas ici de rentrer dans la controverse pour statuer si c'est l'expérience ou plutôt la théorie qui est plus propice à la découverte (Kuhn, 1970). Néanmoins, une approche à dominante expérimentale présente plusieurs vices. D'une part, elle tend à minimiser l'effort pour formaliser /conceptualiser la connaissance tirée des observations, qui se réduit alors à quelques règles de conduite, souvent non extrapolables. Dans la même logique, n'étant pas conçues pour cet objectif, les données produites en grande partie ne sont pas exploitables pour la validation des modèles (ce point sera discuté plus avant en sections 6.6.2 et 6.6.4). D'autre part, en l'absence des cadres théoriques un tant soit peu complets, l'interprétation des observations peut rester sommaire, voire être faussée. Par exemple, le relargage du CO₂ en cours de cuisson de pâtes pré-fermentées a longtemps été interprété sans tenir compte de l'effet de la croûte sur le niveau de surpression. Ce dernier a été mis en évidence par simulation avec un modèle de cuisson (Zhang *et al.*, 2007b). Si on reprend les travaux de Daniels & Fisher (1976), le retard au relargage du CO₂ induit par l'ajout de matière grasse dans la recette peut être interprété au niveau des films de pâte (retard à la rupture) mais aussi au niveau de la croûte (retard au séchage des couches superficielles et plus grande déformabilité de la croûte). L'imprégnation en huile des produits frits a longtemps été attribuée à la phase de friture plutôt qu'à celle du refroidissement. On a montré en section 6.3.1 que la modélisation de ce transport et sa validation expérimentale avait été tardive. En l'absence de mécanismes clairement validés, l'effet de variables de procédé sur l'imprégnation en huile –par exemple, la température du bain d'huile, a fait l'objet de nombreuses études expérimentales, aux conclusions souvent contradictoires (Saguy & Dana, 2003), ce qui peut *a posteriori* s'expliquer au moins en partie par une négligence de l'étape de refroidissement.

L'accès à une caractérisation locale et dynamique n'est pas sans relancer cette controverse, pour l'ensemble des raisons évoquées ci-après.

D'abord, la complexité générée par une approche multi-échelle et multi-disciplinaire des mécanismes rend une formalisation mentale quasi impossible du problème et risque de déboucher sur des interprétations partielles, donc erronées, ou sur des conceptions hasardeuses d'expérimentation. Une forte formalisation initiale (modèle) me semble être un passage obligé, seul garant d'un problème bien posé¹⁸.

Par ailleurs, une approche multidisciplinaire nécessite la construction de plateformes communes d'échange et de discussion entre experts de discipline différente et ces outils théoriques pourraient très bien en être le creuset (voir aussi section 6.6.4).

Enfin, l'approche expérimentale locale et dynamique telle que décrite précédemment ou telle qu'on pourrait l'imaginer à l'avenir, est lourde en investissements, aussi bien matériels (recours aux grands instruments auquel vient se rajouter la miniaturisation des procédés) qu'humains (large faisceau de compétences, multiplication du nombre d'expériences possibles avec la multiplicité des échelles d'observation et des approches disciplinaires, ...). Ceci risque donc

¹⁸ dans les limites des connaissances disponibles à l'époque.

d'être un frein au nombre d'expérimentations et d'exiger en amont un travail d'analyse poussée (*via* des simulateurs de procédé ?) en vue d'une présélection des idées à tester.

Dans ce contexte, il semblerait préférable que la caractérisation expérimentale locale et dynamique soit accompagnée, voire devancée, par une formalisation poussée et cohérente en termes d'échelles et de mécanismes. Ceci ne va pas sans remettre en cause l'inclinaison fortement expérimentale du chercheur dans ce domaine.

Dans cette logique, la réalité simulée par le modèle pourra être explorée « à volonté » en vue d'en comprendre les moindres rouages, puis on cherchera à valider expérimentalement certaines des observations virtuelles marquantes. Face à la richesse de cette réalité virtuelle, on cherchera inévitablement à mettre en évidence des régimes de fonctionnement pour lesquels certains mécanismes sont dominants et qui se différencieraient les uns des autres par un comportement spécifique/atypique d'une ou plusieurs variables-réponse. La description du modèle étant généralement plus fine que celle accessible à l'expérience, l'objectif sera souvent de mettre en évidence un/des comportement(s) qui soit représentatif à une échelle supérieure d'un mécanisme ou d'une combinaison de mécanismes intervenant à une échelle inférieure. Il va sans dire que le mode de représentation est un élément déterminant dans cette identification de comportement(s) singulier(s). Une fois ces comportements identifiés, et sous réserve qu'ils soient accessibles à l'expérience, on peut alors chercher à vérifier si tel comportement plutôt qu'un autre est observé. Ces comportements deviennent le point d'entrée d'une démonstration, preuve ou « signature » d'une combinaison bien particulière de mécanismes et/ou de gammes de valeurs pour les paramètres d'entrée. Il est entendu que le comportement peut/pourrait être le résultat de plusieurs combinaisons de mécanismes ; la « démonstration » reste donc valable jusqu'à preuve de l'existence d'autres combinaisons possibles.

La cinétique de teneur en eau moyenne dans un milieu poreux en cours de séchage est un exemple de variable *macroscopique* qui permet de séparer trois régimes de séchage différant par les mécanismes de transport en jeu (Nadeau *et al.*, 1995; Aguilera & Stanley, 1999). Ces mécanismes de transport peuvent aussi être analysés à partir de données locales comme les profils de concentration. La prédominance du transport d'eau liquide par succion capillaire dans les pores de mousses métalliques a pu être suggérée à partir de l'observation par IRM de profils de concentration en eau peu prononcés (profils « rectangulaires ») (Koptug *et al.*, 1998). Dans la même étude, une double succession de profils rectangulaires puis arrondis a pu être reliée à une structure imbriquée du milieu poreux, avec deux tailles majeures de pores (macro- et méso-pores).

Curieusement, les modèles construits en GPA sont rarement exploités en tant que tels et on se satisfait de pouvoir reproduire (éventuellement prédire) le comportement du produit tel qu'il serait accessible en ligne (cf. section introductive 6.1). Autrement dit, on conçoit rarement le simulateur pour une transformation/conception *fine* de la matière. Ceci va donc peut-être nécessiter un changement de mentalité.

Malgré une littérature croissante sur les approches multi-échelles, il n'y a pas de méthodologie générale et chaque analyse se fait au cas par cas (Li & Kwauk, 2003). Elle procède du couplage entre un inventaire des différentes structures impliquées et de leurs interactions d'une part, et de l'identification de mécanismes prédominants d'autre part. L'étude de sensibilité (classique, bien que rarement exploitée dans ce sens et encore moins reportée dans la littérature en GPA) peut contribuer grandement à l'identification de mécanismes prédominants. L'effet combiné de deux ou plusieurs paramètres devrait idéalement être abordé, un peu à l'instar des plans d'expérience – virtuelle dans le cas présent. Avec une approche complémentaire (Datta, 2007b), on peut également envisager de désosser progressivement le modèle, d'enlever un à un les mécanismes, d'observer les conséquences sur plusieurs variables réponse et d'analyser leur pertinence par rapport aux observations reportées dans la littérature.

6.6.2 Vers une explicitation plus concrète des besoins expérimentaux

En poursuivant la logique décrite en section précédente, la donnée –et l’expérience qui la produit, viennent se mettre au service du modèle. Le fait de pouvoir aller jusqu’à une confrontation numérique avec les données simulées implique des exigences supplémentaires pour les données expérimentales en termes de quantification (section 6.6.2.1) et d’incertitude (section 6.6.2.2).

Une démarche *quantitative* suppose qu’on se soit affranchi de toute erreur systématique sur la mesure. L’inadéquation du dispositif expérimental aux hypothèses de travail du modèle peut aussi être source de biais ; elle n’est pas développée ci-après, bien que les travaux en GPA font rarement preuve d’esprit critique quant aux limites des dispositifs expérimentaux utilisés.

La confrontation de données simulées et expérimentales supposerait de se donner un critère pour décider si oui ou non le modèle reproduit de manière satisfaisante la réalité expérimentale. Les travaux confrontant données simulées et expérimentales (rappelons encore une fois, qu’ils sont peu nombreux) se satisfont généralement si les tendances expérimentales sont « à peu près » reproduites. Cette mission est d’autant mieux remplie que les comparaisons portent sur des variables macroscopiques, moins sensibles à la finesse des mécanismes sous jacents et qu’il y a souvent (pour ne pas dire toujours) un coefficient à ajuster. Quelques rares travaux de modélisation en GPA ont fait l’effort de quantifier ces écarts, *a fortiori* sur des données locales, et méritent à ce titre d’être mentionnés (Stapley *et al.*, 1998; Bouchon & Pyle, 2005). Stapley *et al.* ont ainsi utilisé un paramètre de type ‘somme des carrés des écarts’ pour juger la plus ou moins bonne adéquation entre des profils de concentration en eau mesurés par IRM et simulés par des modèles utilisant différentes lois de transport. Idéalement, il faudrait comparer les deux fonctions de densité de probabilité associées aux données expérimentales et simulées respectivement. Sans aller jusqu’à la présentation d’une méthode statistique qui permettrait de les comparer et d’émettre –à un risque près– une décision, il peut être intéressant d’évaluer déjà la difficulté –et les efforts qu’il faudrait fournir– pour estimer ces deux fonctions de densité de probabilité. Rappelons que dans le cas des données simulées, l’incertitude provient de celles dont sont entachés les paramètres d’entrée du modèle et de leur amplification après propagation au travers du modèle.

La démarche complète (estimation des erreurs systématiques et aléatoires) s’applique aussi bien aux paramètres d’entrée qu’aux variables de sortie d’un modèle. Néanmoins, l’estimation des paramètres d’entrée et de leur incertitude est souvent négligée et une section à part entière lui a été dédiée (section 6.6.2.3).

Enfin, comme on pourra s’en rendre compte à la lecture des sections suivantes, remplir ces exigences demande d’y consacrer du temps supplémentaire. En contrepartie, on peut espérer une capitalisation accrue de ce travail de recherche, sous forme de bases de données utilisables sur un plus long terme. Ce point est repris en section 6.6.4.

6.6.2.1 Développer des méthodes quantitatives pour des données locales et dynamiques

On a montré dans les sections 6.2 à 6.5, que les données dynamiques étaient rarement locales et quand tel était le cas, elles n’étaient pas forcément quantitatives. La quantification doit être associée à une approche métrologique et demande donc les compétences *ad hoc*.

Appliquée traditionnellement aux mesures physiques, la métrologie¹⁹ est de plus en plus préconisée dans le développement de méthodes de mesure au sens large, comme en chimie par exemple (Bulska *et al.*, 2003). L'objectif premier est de 'décortiquer' le processus de mesure (traitement et modélisation des données compris) et ce faisant, de faire l'inventaire des facteurs d'influence. L'influence de chacun des facteurs doit être idéalement quantifiée, ce qui nécessite autant d'expérimentations dédiées. L'objectif ultime sera de circonvenir les erreurs systématiques (soit en appliquant des corrections, soit en modifiant le processus de mesure), et d'estimer les incertitudes finales encadrant les valeurs mesurées (voir section 6.6.2.2).

Pour revenir au premier objectif de l'approche métrologique, l'analyse est rarement méthodique et donc souvent incomplète. Ce point est illustré pour l'imagerie IRM ci après. Les autres techniques d'imagerie peuvent faire l'objet d'une analyse similaire ; voir par exemple (Pudney *et al.*, 2002) sur la spectroscopie confocale Raman. En imagerie IRM, la hiérarchisation des facteurs d'influence est appréciée de manière *qualitative* par un expert du domaine et rares sont les étapes de *quantification* de l'influence de chaque facteur. En *congélation*, le signal IRM s'atténue à la fois à cause d'une pondération en densité (immobilisation d'eau liquide sous forme de cristaux) et d'une pondération en relaxation (suite à la cryo-concentration de la phase liquide restante) –voir (Lucas *et al.*, 2005b) pour plus de détails sur les modes d'action. Si ces sources de variation du signal sont généralement très bien identifiées dans la littérature sur le sujet, elles sont rarement quantifiées (Kerr *et al.*, 1996; Kerr *et al.*, 1998; Lucas *et al.*, 2005b). Aussi, les images IRM sont présentées en l'état (en niveau de gris) dans la majorité de ces travaux, ce qui représente un apport minime de connaissances et remet potentiellement en cause l'essentiel des conclusions tirées. En *séchage* ou en *cuisson*, le signal IRM va varier localement avec la température, la teneur en eau et la modification des structures moléculaires (dénaturation thermique, cristallisation, ...). L'ensemble de ces facteurs est souvent pris en compte dans un étalonnage du signal IRM avec la teneur en eau sur plusieurs échantillons homogènes ; la température y est systématiquement constante et souvent unique. Cette courbe d'étalonnage peut être appliquée pour obtenir des cartes de teneur en eau à partir d'images IRM acquises en cours de séchage de produits présentant une température uniforme (Takeuchi *et al.*, 1997a; Mohoric *et al.*, 2004; Ruiz-Cabrera *et al.*, 2005). Les différences entre les cinétiques hydro-thermiques subies par les échantillons servant à l'étalonnage et celles aux différents points du produit étudié en dynamique ne sont jamais évaluées. Cet effet est rarement abordé et toujours négligé –en négligeant ainsi tout retard à l'équilibre ou tout effet du chemin parcouru sur la structure finale des molécules. Dans le cas de processus rapides comme la cuisson de grains de riz ou de blé, les mesures sont réalisées à température ambiante, après interruption de la cuisson *et refroidissement complet* (Stapley *et al.*, 1997; Takeuchi *et al.*, 1997b; Kasai *et al.*, 2005). Or le gradient de teneur en eau peut être largement modifié entre l'instant auquel le processus de cuisson est interrompu et celui auquel la mesure est réalisée. Cet effet n'est jamais abordé et les cartes de teneur en eau sont interprétées comme étant représentatives de l'instant de cuisson auquel les grains ont été prélevés !... Enfin, seuls les facteurs relatifs à la mesure elle-même ou au protocole d'acquisition ont été discutés ci dessus. La manipulation des informations locales, comme celles contenues dans les images, implique d'intégrer les techniques de traitement d'images, basiques ou de pointe. Si elles peuvent grandement faciliter la quantification, elles apportent aussi leur lot d'hypothèses de travail et de biais.

Ces compétences en métrologie ou traitement de données ne sont pas toujours présentes au sein de l'équipe de recherche, ou n'évoluent pas aussi vite que les besoins de l'activité de recherche.

¹⁹ La métrologie dans une entreprise gère la préparation et l'exécution des opérations de mesurage afin de garantir les résultats de mesure, leur traçabilité et leur incertitude. Elle permet notamment de choisir la méthode et l'instrument de mesurage appropriés au niveau d'incertitude recherché.

Si ce travail en amont apporte la rigueur indispensable et la crédibilité des résultats finaux, il n'en est pas moins gourmand en temps, à la fois pour le développement de méthodes à but quantitatif et pour les échanges renouvelés entre des disciplines ou métiers très différents.

6.6.2.2 Estimation des incertitudes

Peu de travaux en GPA présentent les incertitudes de leurs mesures expérimentales ; dans le meilleur des cas –et très peu de papiers sont concernés, l'écart-type de trois répétitions est présenté. Si la majorité convient facilement que trois valeurs sont difficilement représentatives de toute la variabilité possible de leurs données, elle n'en considère pas moins que la valeur calculée reste un bon estimateur. En toute rigueur, celle-ci devrait être corrigée (à l'augmentation !) du nombre de données utilisées pour le calcul (cas d'une loi normale par exemple). Ceci suppose l'accès dans les publications à la fois au nombre de répétitions et au mode de calcul de l'incertitude (simple écart-type, écart-type pondéré par un facteur d'élargissement, intervalle de confiance...), qui ne sont malheureusement pas toujours reportés. Par ailleurs, il n'est souvent pas clair à la lecture de la publication s'il s'agit d'une répétition de l'expérimentation dans des conditions de répétabilité ou de reproductibilité –jour différent, matière différente, opérateur différent, nouveaux réglages de l'appareil (ISO Guide 99, 1996).

Dans le cadre de mise au point de nouvelles méthodes de mesure locale et dynamique, l'estimation des incertitudes du processus de mesure peut être une aide précieuse au développement même de la méthode.

D'un côté, une analyse du processus au sens métrologique permet d'inventorier l'ensemble des sources d'erreur possibles et de mettre en évidence les erreurs de nature systématique. Ces dernières nécessitent, en vue d'améliorer la justesse de la mesure, l'application d'une correction en amont. Dans le cas contraire, la valeur même de la correction est considérée comme incertitude et augmente d'autant l'incertitude finale. A l'occasion du projet COST90 sur les propriétés physiques des aliments, la diffusivité de l'eau a été mesurée en appliquant un protocole expérimental (séchage d'un milieu poreux non hygroscopique) et un traitement des données identiques dans différents laboratoires (Moyne *et al.*, 1987). La diffusivité calculée à partir de 42 expériences réparties entre 6 laboratoires présentait une incertitude de $0.94 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ –pour une valeur moyenne de $1.84 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette incertitude élevée a été attribuée au contrôle imparfait des conditions d'ambiance et aux conditions d'acquisition des données. Un ensemble de méthodes correctives ont été émises à l'issue de ce travail.

D'un autre côté, les sources d'erreur contribuent à des degrés variables à l'incertitude finale, parce qu'il existe des différences quantitatives entre elles et surtout parce qu'elles sont différemment amplifiées par le processus de mesure. La principale source d'erreur mise en évidence suite à cette hiérarchisation peut faire l'objet prioritaire des efforts de développement de la méthode de mesure. Les solutions à apporter peuvent être aussi diverses que :

- modifier ou supprimer certaines portions du processus qui avaient été choisies pour des raisons purement pratiques (disponibilité d'équipements, compétences internes, durée de l'expérimentation, ...),
- orienter vers le choix de nouveaux appareils à meilleure précision, résolution, etc.,
- mettre en place des protocoles d'acquisition ou méthodes de traitement du signal pour diminuer le bruit électronique...

Une programmation informatique de la propagation des incertitudes au travers du processus de mesure permet avantageusement de tester plusieurs scénarii et de proposer différentes alternatives de développement de la méthode de mesure.

6.6.2.3 Estimation des paramètres d'entrée du modèle et de leur incertitude

On peut regretter que trop peu de travaux théoriques en GPA présentent un aperçu critique des valeurs numériques choisies pour les paramètres en entrée de leur modèle. On peut néanmoins noter quelques publications exemplaires (Toupin & Le Maguer, 1989a; Yao *et al.*, 1997).

De même, la part de données réellement acquises dans les conditions expérimentales étudiées (non tirées de la littérature) reste très faible ; voir par exemple (Lammertyn *et al.*, 2001a; Lammertyn *et al.*, 2001b; Lucas *et al.*, 2001a; Lammertyn *et al.*, 2003a). Pour l'estimation des propriétés de transport du modèle de congélation par immersion développé par Lucas *et al.* (2001a), les simulations en transfert thermique seul (imperméabilité de l'interface aux transferts de matière) et en transfert de matière seul (régime isotherme) ont été chacune comparées à un jeu de données expérimentales acquis spécifiquement dans ces mêmes conditions. Dans chaque cas, seul le modèle pour le coefficient de transport (diffusivité de l'eau, conductivité thermique) a fait l'objet d'un ajustement, les autres paramètres ayant été évalués expérimentalement ou pris dans la littérature dans des conditions cohérentes avec l'expérimentation. Dans cet exemple, les différents mécanismes en jeu (matière/thermique) ont pu être isolés afin d'identifier séparément les paramètres les moins bien connus. Sans avoir forcément à recourir à cet extrême, ces paramètres d'entrée peuvent être optimisés sur la base d'un jeu-test de données, un deuxième jeu de données étant réservé pour valider la qualité de l'optimisation précédente (Lostie *et al.*, 2002a).

L'adoption d'une démarche rigoureuse est d'autant plus justifiée que la description des mécanismes s'affine, multipliant ainsi le nombre de mécanismes à prendre en compte et donc de paramètres en entrée. Cette démarche est d'autant plus gourmande en temps que (i) le nombre de mécanismes intégrés est élevé, (ii) la description est fine en termes de structure (distinguer les compartiments cellulaires, accéder à la taille des pores, etc.) et/ou de lois de paramétrage (par exemple courbes de sorption en fonction de la température), et (iii) les matières premières et les produits manufacturés couvrent une large gamme de structure et de composition. Ceci étant, le recours à des lois empiriques ou phénoménologiques implique d'en évaluer les coefficients (de transport...) pour chaque nouvelle condition opératoire, en particulier dès qu'un nouveau produit est testé ou que les points de fonctionnement du procédé changent. L'ampleur de ce travail est, quant à lui, rarement souligné...

Le travail nécessaire à l'acquisition de données pour les paramètres d'entrée des modèles ne doit pas non plus être sous-estimé dans la mesure où cette démarche est peu ancrée dans les pratiques en GPA. Le manque de données pour les paramètres d'entrée des modèles est souvent décrié (Scott *et al.*, 1997; Singh, 2000; Datta, 2007a). De manière surprenante, ce besoin n'est pas comblé pour autant. Le fait que les modèles soient trop souvent empiriques ou phénoménologiques et que leurs paramètres ne puissent pas être interprétés physiquement et donc ne possèdent pas de caractère générique, n'encourage peut-être pas à capitaliser et à construire une base de données pour ces paramètres. On peut espérer qu'une formalisation plus approfondie des mécanismes physiques et chimiques qui gouvernent la transformation des aliments à différentes échelles viendra donner un cadre reconnu par la communauté scientifique (voir section 6.6.4) et dans lequel tout travail en amont visant à acquérir des données pour les paramètres d'entrée des modèles pourra être valorisé et pérennisé.

L'incertitude associée à chaque paramètre d'entrée sert à évaluer après propagation au travers du modèle, l'incertitude sur les variables de sortie *simulées*. Comme développé en section 6.6.2.2, cette incertitude peut être évaluée après un inventaire des différentes sources d'incertitude liées au processus de mesure (traitement et modélisation des données compris).

Le paramètre d'entrée d'un modèle est souvent estimé après ajustement d'un *modèle*, étape qui est source *et* amplificateur d'incertitudes. Ce point a fait l'objet d'une discussion remarquable par Labuza & Kamman (1983) dans le cas des constantes de réaction, paramètres ajustés sur des données fortement bruitées et potentiellement biaisées en fonction des méthodes d'analyse utilisées.

Une bonne estimation de l'incertitude sur un paramètre optimisé par une méthode inverse (tel qu'un coefficient de transport ou une constante de réaction) demande généralement un nombre important de répétitions. Cette incertitude peut être aussi avantageusement estimée en générant plusieurs jeux de données virtuelles, tirées aléatoirement dans des fonctions de distribution aux incertitudes préalablement établies et sur lesquels le modèle retenu est ajusté. On obtient ainsi différentes valeurs du/des coefficients, et donc sa/leur fonction de densité de probabilité (qu'on peut résumer à une valeur moyenne et un écart-type associé). Cette démarche a été appliquée pour estimer la justesse et l'incertitude par exemple d'un coefficient d'échange thermique convectif (h) identifié par méthode inverse à partir d'une cinétique de température au sein du produit (Anderson & Singh, 2006) ou d'un coefficient de diffusion identifié à partir d'un jeu de profils de concentration pris à différentes temps de traitement (Lucas & Bohuon, 2005a ; Bohuon & Lucas, 2007).

L'incertitude finale sur le/les paramètre(s) identifiés dépend aussi du nombre de points échantillonnés –par exemple différentes résolutions spatiale et temporelle pour des profils de concentration (Lucas & Bohuon, 2005a), et ce point peut faire l'objet d'une étude de sensibilité à part entière visant à orienter par la suite la démarche expérimentale (Lucas & Bohuon, 2005a). On a pu ainsi montrer qu'une méthode confrontant densités de flux calculés aux gradients de concentration, calculés sur des données de concentration connues à 5% près, peut identifier une diffusivité (variable avec la concentration) avec le même degré d'incertitude que pour une bonne résolution spatiale et temporelle –40 points par profil et 20 profils de concentration respectivement (Bohuon & Lucas, 2007).

6.6.3 Un travail au sein d'une équipe multi-compétences

Une démarche multi-échelle a recours à plusieurs disciplines ou corps de métiers et est d'autant mieux réussie que ces compétences sont associées précocement, au sein d'une équipe projet (Lerou *et al.*, 1996).

Le premier niveau de couplage entre compétences se situe entre les métiers de l'expérimentation (à l'interface entre physique-chimie et méthodes expérimentales) et de modélisation (à l'interface entre physique-chimie et méthodes numériques). Par affinité à l'une ou l'autre des disciplines, il est rare qu'une même personne développe la double compétence.

Dans la mesure où les données produites doivent servir aux modèles, les protocoles doivent dans une certaine mesure se plier aux contraintes du modèle (hypothèses de travail, nature des variables, etc.). Inversement, de manière à éviter les écueils, les modèles doivent intégrer dès leur conception les contraintes expérimentales (ce qui est techniquement réalisable et ce qui ne l'est pas), ce qui peut amener à modifier certaines hypothèses de travail du modèle. Pour obtenir rapidement et efficacement à un cahier des charges commun, ces compétences doivent idéalement être mises en œuvre en parallèle (et non pas en série), au travers par exemple de réunions préparatoires communes et d'interactions fréquentes en cours de développement du sujet de recherche. Au stade des « négociations » entre corps de métier, il ne faut pas négliger l'importance de la motivation des individus au sein du groupe dans les chances de succès de l'entreprise. Ces motivations peuvent être aussi diverses que l'ambition scientifique du projet, le charisme du chef de projet pour souder le groupe autour de l'objectif, les relations amicales entre individus, etc. Il faut également être conscient que les critères d'évaluation doivent évoluer pour

mieux considérer ce type de travail –les résultats du travail d’une équipe de projet est rarement morcelable pour être attribué à chaque individu (Gibbons *et al.*, 1994). A l’inverse, une évaluation des résultats d’une équipe (au sens institutionnel) qui rassemblerait l’ensemble des compétences nécessaires pose des problèmes d’animation scientifique au quotidien, chaque individu ayant tendance à être isolé de sa discipline d’origine.

A un deuxième niveau, pour faire face à la diversité des techniques de mesure qui peuvent être mises en œuvre pour couvrir les différents aspects du problème, l’expérimentateur va devoir s’appuyer sur un personnel technique compétent en métrologie et en analyse du signal. Par ailleurs, le développement de dispositifs expérimentaux, souvent miniaturisés au vu des grandes lignes détaillées ci dessus, et fortement instrumentés, nécessite des compétences techniques en mécanique, électronique, etc. Alors que l’ingéniosité d’un dispositif peut être le cœur d’une recherche, il est regrettable de voir que ces services d’appui à la recherche sont de plus en plus rares au sein des centres de recherche.

6.6.4 Capitalisation et mutualisation des efforts entre équipes de recherche

Une approche multi-échelle d’un problème multiplie le nombre de mécanismes et surtout leur nature, touchant ainsi à différentes disciplines. Ceci nous a amené à considérer un rôle central pour l’approche théorique, comme creuset pour recueillir et confronter ces différentes connaissances (section 6.6.1). D’un côté, le modèle s’avère être un outil indispensable pour manipuler des niveaux de couplage difficilement appréhendables mentalement et ainsi proposer une interprétation cohérente entre observations multi-variables, multi-échelles. D’un autre côté, il se présente en amont comme un outil de dialogue entre disciplines et d’assemblage des différentes connaissances nécessaires à la formalisation du problème.

Enfin, comme déjà précisé en introduction, rappelons que cette approche se justifie à la fois par une demande amont (répondre aux problématiques industrielles et sociétales actuelles nécessite de se placer aux interfaces entre disciplines et/ou d’aborder des processus à différentes échelles) et par une demande aval (on peut observer les prémisses de recherches allant dans ce sens) (Glimm & Sharp, 1997). Ce besoin a par ailleurs bien été identifié par la politique publique. Ainsi, la mise au point d’outils génériques de conception était un des objectifs visés à plus ou moins long terme des projets de recherche du réseau RARE-Canal (Réseau de Recherche Technologique - Conception Assistée des Aliments, 2002-2005).

Face à l’ampleur du travail requis par la finesse de description de tels modèles, il serait souhaitable que les codes de calcul soient mis à disposition de la communauté scientifique, d’une manière ou d’une autre (voir plus bas). Chaque opération unitaire pourrait ainsi être formalisée mais ceci pourrait également prendre la forme d’une boîte à outils dans laquelle on choisirait parmi différents mécanismes, on les appliquerait à une géométrie si possible prédéfinie (maillage compris) pour laquelle il ne resterait plus qu’à définir les conditions aux limites.

Cette plateforme logicielle pourrait être commerciale, comme c’est le cas dans d’autres domaines, en mécanique des fluides (Phoenix, Fluent, CFX) ou en génie chimique (Labview). Même s’il demande encore du développement, le logiciel Comsol Multi-Physics (anciennement Femlab) se présente comme un bon candidat potentiel pour aborder un grand nombre des problèmes posés en procédés alimentaires. L’initiative pourrait également venir de la communauté scientifique elle-même, avec la mise à disposition d’outils au travers d’internet et un partage des efforts de développement entre plusieurs équipes de recherche, chacune apportant sa contribution à l’édifice. L’élaboration de modèles en GPA est le résultat d’un travail encore très individuel (pour les objectifs de recherche propres au chercheur), mais les mentalités semblent changer, comme le suggère la position récemment affichée par une des équipes leader en modélisation de

procédés alimentaires pour mettre à disposition ses propres codes de calcul (Datta, 2007b). Il ne faut toutefois pas oublier que ce type de démarche s'apparente à du génie logiciel, et qu'il faut s'allier les compétences nécessaires, soit temporairement pour la mise au point du produit (assurer la convivialité du programme, développer l'interface graphique, anticiper les mauvaises utilisations, ...), soit de manière permanente pour la maintenance et les évolutions du produit. Le chercheur à l'origine du code n'est pas forcément formé à cette démarche ; ce travail ne vient pas forcément non plus alimenter ses missions principales et pose donc à court terme un problème d'évaluation. On peut également envisager une solution intermédiaire alliant un cœur commercial avec des contributions commerciales et publiques.

On a également suggéré que la validation de ces modèles nécessiterait un travail minutieux et laborieux en termes de développement d'équipements, de méthodes quantitatives de mesure et d'estimation des incertitudes (section 6.6.2). La capitalisation des données produites semble donc, là aussi, incontournable. La donnée se mettant au service du modèle, ce dernier devrait être un facteur fortement structurant (structuration de la base de données) et assurer ainsi une certaine pérennité de la base de données. Une telle démarche a déjà fait l'objet d'un projet COST *Physical properties of foods* (coefficients de diffusion, propriétés thermiques, propriétés diélectriques, propriétés optiques) entre 1984 et 1986 (Kent *et al.*, 1984; Jowitt *et al.*, 1987). Malheureusement, la courte période du projet au regard de l'ampleur du sujet et de la dispersion géographique des participants n'a permis d'atteindre que très partiellement les objectifs initiaux du projet. M. Roques, coordinateur des tâches relatives aux coefficients de diffusion (eau et NaCl) au sein de ce projet, a insisté en bilan sur le besoin d'appliquer un cadre théorique rigoureux et de concevoir une expérimentation en accord avec ce cadre (Roques, 1987).

6.6.5 Rester en accord avec les enjeux industriels ou sociétaux...

Compte-tenu des interactions fortes entre Science et Société aujourd'hui (Gibbons *et al.*, 1994), une approche multi-échelle pose plusieurs questions : ne risque t'on pas de se perdre dans les détails ? comment conserver une approche d'ingénierie, propre au *génie* des procédés ? pourra-t-on utiliser les connaissances produites pour soutenir une production industrielle ou aider à la conception de nouveaux produits ? dans quelle approche cette démarche contribuera-t-elle à une meilleure santé et sécurité du consommateur ?

Rappelons encore une fois que cette approche multi-échelle est en partie justifiée par les réponses qu'elle apportera aux besoins sociétaux et industriels actuels (Glimm & Sharp, 1997). En cherchant à mieux appréhender la complexité structurale du produit en cours de transformation, cette recherche place l'aliment et toutes ses propriétés au cœur de l'étude. Elle devrait donc permettre d'orienter au mieux la transformation du produit, à la fois pour le plaisir du consommateur (préservation ou création de textures et de saveurs) et pour sa santé (apport nutritionnel, sécurité alimentaire). D'un autre côté, la connaissance *et les outils* (principalement logiciels), qui seront développés à long terme par cette recherche, devraient permettre d'explorer de nouvelles combinaisons de transformations menant à de nouveaux champs de propriétés et donc contribuer à des couples procédés/produits innovants.

Le transfert de ces connaissances vers l'industrie pourra prendre différentes formes, en fonction du contexte économique et de la taille de l'entreprise (Scott & Richardson, 1997) : i) l'entreprise loue les services des centres de recherche qui ont développé ces compétences, ii) l'entreprise internalise les compétences nécessaires à l'utilisation des logiciels et à l'interprétation des données issues des simulations. La convivialité de l'outil logiciel et l'utilisation d'une

terminologie propre à la profession des industries alimentaires est une condition *sine qua none* de réussite dans ce deuxième cas de figure. De manière générale, les images produites (représentations 2D de l'information locale, simulée ou expérimentale) seront des outils de communication utiles, voire indispensables, à ce transfert de connaissance. Elles pourront être montées en films pour reproduire la dynamique des processus.

Ces transferts de connaissance font rarement l'objet de publication, alors que ces dernières contribueraient grandement à créer l'état d'esprit d'une science au service de besoins sociétaux et/ou industriels. La confidentialité qui entoure ces domaines d'application rend souvent une large diffusion inconcevable ; cette diffusion pourrait néanmoins se faire à retardement, ou/et de manière sélective (une partie des résultats est souvent de moindre importance stratégique). La publication de Singh (2000) est exemplaire en ce sens et illustre très bien comment, à partir d'une étude de sensibilité sur un modèle relativement sophistiqué, on peut élaborer des *règles de conduite* à suivre pour la conduite d'un procédé. A partir d'un modèle de transport thermique au sein d'un steak haché initialement congelé et placé entre les plaques d'un grill, l'auteur a analysé la sensibilité de la température à cœur du produit aux différentes variables ajustables par l'opérateur (température des plaques du grill, entrefer entre les plaques du grill, etc.). Cette analyse a permis d'estimer des incertitudes maximales sur ces variables, en dessous desquelles la température atteinte à cœur était suffisante pour désactiver la flore microbienne (*E. Coli*) éventuellement présente. Ces valeurs d'incertitude peuvent ainsi alimenter un cahier des charges destiné à l'équipementier (*incertitudes* sur la température des plaques du grill, sur l'entrefer du grill, etc.). L'auteur précise en conclusion que moyennant une validation expérimentale en amont du modèle, cette façon de procéder permet de s'affranchir de toute mesure de température à l'utilisation...

Une des étapes dans la modélisation telle que préconisée dans ce mémoire est de *hiérarchiser* les mécanismes, ouvrant ainsi la possibilité de les réduire aux mécanismes prédominants – *a posteriori* et non plus *a priori*. Cette hiérarchisation est indispensable dès qu'on souhaite intégrer un grand nombre d'échelles, et donc en particulier dès qu'on souhaite considérer un procédé à un niveau industriel – ou « scaling up » (Li & Kwauk, 2003). La démarche de « scaling-down » ayant été tout juste initiée en GPA, il peut sembler présomptueux de parler déjà de la démarche inverse (scaling up). Néanmoins, il est encourageant de constater que cette préoccupation a toujours été au cœur des travaux de modélisation *les plus aboutis* dans ce domaine. Ceci se traduit par l'élaboration de modèles simplifiés, souvent de forme analytique ou en régime stationnaire, plus facilement manipulables par l'utilisateur (étudiant, industriel) et surtout mettant clairement en avant les facteurs influants, par exemple en déshydratation osmotique (Yao & Le Maguer, 1998), en cuisson (Lostie *et al.*, 2004) ou en congélation par immersion (Lucas *et al.*, 1999b).

6.7. Conclusion

A l'issue de ce chapitre 6, la disponibilité de données locales et dynamiques a été illustrée sur la base de plusieurs techniques d'imagerie, appliquées à l'alimentaire ou dans un domaine proche. Ces données couvrent aussi bien des champs de concentration, de température au sein d'une phase, que la répartition spatiale des phases en présence. Seule la caractérisation dynamique des structures moléculaires est encore aujourd'hui peu développée, nécessitant toujours un travail analytique laborieux et impliquant souvent un constat *a posteriori*. On peut espérer que ce secteur bénéficie de progrès à l'avenir.

Par un raffinement de l'échelle d'observation, ces données forcent immanquablement à s'intéresser aux structures en place et à décrire les mécanismes de transport en cohérence avec ces structures. Ces structures sont affectées en retour par ces transports (température locale, teneurs en eau ou en ions locales, voire le chemin hydro-thermique parcouru). Cette interdépendance se traduit par de nombreux couplages et une complexité accrue.

Aborder cette « complexité » m'a amené à insister sur une démarche pluridisciplinaire : bien que largement prônée, elle reste peu mise en pratique. Conjointement, ceci m'a amené à ébaucher une approche multi-échelle, sans pour autant avoir exploré tout ce qu'elle sous-tend. Néanmoins, du constat fait en génie chimique qui s'y est confronté depuis plusieurs années, il ne ressort pas encore de véritable méthodologie pour aborder ces problèmes multi-échelles (Li & Kwauk, 2003). Un inventaire des structures en place et des mécanismes afférents en est la base, mais l'étape de hiérarchisation qui lui succède relève du cas par cas.

Compte-tenu des niveaux de couplage impliqués par une approche multi-échelle, les modèles mathématiques se présentent comme des outils indispensables pour valider une interprétation des données locales. Ils pourraient être un creuset où les différentes disciplines viendraient interfacer leurs connaissances. Développer de tels modèles représente un enjeu à la fois scientifique et humain (pour générer les synergies). Pour valider ces modèles, la démarche expérimentale à mettre en place est plus lourde et se veut plus astucieuse afin d'étudier les différents mécanismes en jeu, si possible séparément, et d'accéder aux différents paramètres d'entrée du modèle.

Malgré ces avancées récentes, les données locales acquises en dynamique restent encore très peu utilisées en GPA, qui leur préfère des données plus macroscopiques, aussi plus faciles d'accès. A l'exception de quelques rares cas, les modèles de connaissance sont construits en cohérence avec cette approche expérimentale.

Pourtant, déplacer notre champ d'investigation vers l'évolution des structures me semble être approprié à la fois :

- dans le cadre d'une recherche académique : le cœur de la discipline est d'étudier la *dynamique* des processus de transformation des aliments,
- dans le cadre d'une recherche appliquée : l'étude en cours de process des structures moléculaires, en lien avec les structures d'échelle supérieure, contribuera à l'amélioration des qualités nutritionnelles et de la sécurité alimentaire, alors que l'étude en cours de process de la structure des phases, en lien avec les structures moléculaires, contribuera à des innovations de produits (en lien avec de nouvelles textures en bouche ou une stabilité accrue au stockage).

C'est clairement dans une approche multi-échelle que je souhaite inscrire ma recherche future et le développement de mon partenariat. La cuisson du pain sera au cœur de mes recherches dans les années à venir, dans la logique de mes sujets de recherche passés, et aussi avec la garantie d'un financement pour au moins trois ans (projet européen du 6^{ème} programme-cadre, STREP). Deux structures m'intéressent particulièrement :

- i) la croûte, qui se distingue de la mie, certes par une teneur en eau plus faible, mais aussi par des éléments structuraux distincts (phase gazeuse plus dense, grains d'amidon partiellement gélatinisés). La dynamique des processus et des structures dans cette zone mérite d'être étudiée à la fois pour mieux comprendre la mise en place des déterminants de la qualité d'une croûte (sur produit refroidi) et pour mieux évaluer la contrainte mécanique exercée par cette croûte sur l'expansion de la mie.
- ii) la bulle comme élément structurant. L'étude des mécanismes d'expansion d'une bulle doit prendre en compte la cinétique de vaporisation des gaz (force motrice) et les modifications biochimiques (gélatinisation de l'amidon, coagulation des protéines) du film de pâte qui l'entoure (force résistante).

A la base de ce travail, les tomographies rayons X à synchrotron et IRM seront combinées, de manière à pouvoir suivre la dynamique de la phase gazeuse, des changements de structure moléculaire et si possible de teneur en eau dans la pâte. La démarche expérimentale reposera aussi sur le développement parallèle de dispositifs expérimentaux instrumentés en mesures physiques (température, pression ?), miniaturisés et pour lesquels on puisse reproduire des cinétiques réalistes de celles subies par les produits agroalimentaires dans des conditions artisanales et industrielles.

Références

A

- Achanta, S., & Okos, M.R. (1996). Predicting the quality of dehydrated foods and biopolymers -Research needs and opportunities. *Drying Technology*. 14(6), 1329-1368.
- Ade-Omowaye, B.I.O., Angersbach, A., Taiwo, K.A., & Knorr, D. (2001). Use of pulsed electric field pre-treatment to improve dehydration characteristics of plant based foods. *Trends in Food Science & Technology*. 12(8), 285-295.
- Agar, D.W. (1999). Multifunctional reactors: Old preconceptions and new dimensions. *Chemical Engineering Science*. 54(10), 1299-1305.
- Aguilera, J.M., & Karel, M. (1997). Preservation of biological materials under desiccation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 37(3), 287-309.
- Aguilera, J.M., & Stanley, D.W. (1999). Simultaneous heat and mass transfer: dehydration. in J.M. Aguilera, D.W. Stanley (Eds.), *Microstrutural principles of food processing and engineering* (pp. 373-411). Maryland: an aspen publisher, Inc.
- Aguilera, J.M., & Gloria-Hernandez, H. (2000). Oil absorption during frying of frozen parfried potatoes. *Journal of Food Science*. 65(3), 476-479.
- Aguilera, J.M. (2005). Why food microstructure? *Journal of Food Engineering*. 67(1-2), 3-11.
- Alvarez, G., & Flick, D. (1999a). Analysis of heterogeneous cooling of agricultural products inside bins Part I: Aerodynamic study. *Journal of Food Engineering*. 39(3), 227-237.
- Alvarez, G., & Flick, D. (1999b). Analysis of heterogeneous cooling of agricultural products inside bins Part II: Thermal study. *Journal of Food Engineering*. 39(3), 239-245.
- Anderson, B.A., & Singh, R.P. (2006). Effective heat transfer coefficient measurement during air impingement thawing using an inverse method. *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid*. 29(2), 281-293.
- Attenburrow, G.E., Goodband, R.M., Taylor, L.J., & Lillford, P.J. (1989). Structure, mechanics and texture of a food sponge. *Journal of Cereal Science*. 9(1), 61-70.

B

- Babin, P. (2005). Matériaux alvéolaires à base de bio-polymères : structure et propriétés mécaniques. *Science et Génie des Matériaux* (pp. 153). Grenoble, Fr: Ecole doctorale "Matériaux et Génie des Procédés" de l'INPG.
- Babin, P., Della Valle, G., Chiron, H., Cloetens, P., Hoszowska, J., Pernot, P., Reguerre, A.L., Salvo, L., & Dendievel, R. (2006). Fast X-ray tomography analysis of bubble growth and foam setting during breadmaking. *Journal of Cereal Science*. 43(3), 393-397.
- Bakshi, A.S., & Singh, R.P. (1982). Modelling rice parboiling process. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*. 15, 89.
- Bellido, G.G., Scanlon, M.G., Page, J.H., & Hallgrimsson, B. (2006). The bubble size distribution in wheat flour dough. *Food Research International*. 39(10), 1058-1066.
- Bevilacqua, A., Zaritzky, N.E., & Calvelo, A. (1979). Histological measurements of ice in frozen beef. *Journal of Food Technology*. 14, 237-251.
- Bloksma, A.H. (1990a). Rheology of the breadmaking process. *Cereal Foods World*. 35(2), 228-236; 959-960.
- Bloksma, A.H. (1990b). Dough structure, dough rheology and baking quality. *Cereal Foods World*. 35(2), 237-244.

- Bohuon, P. (1995). Déshydratation-imprégnation par Immersion en solutions ternaires: étude des transports d'eau et de solutés sur gel et produits d'origine animale. (pp. 216) Université Montpellier II.
- Bohuon, P., & Lucas, T. (2007). Model-free estimation of mass fluxes based on concentration profiles. II. Effect of noise on the concentration profile and the time resolution. *Journal of Food Engineering*. 80(3), 754-762.
- Bonny, J.M., Rouille, J., Della Valle, G., Devaux, M.F., Douliez, J.P., & Renou, J.P. (2004). Dynamic magnetic resonance microscopy of flour dough fermentation. *Magnetic Resonance Imaging*. 22(3), 395-401.
- Borompichaichartkul, C., Moran, G., Srzednicki, G., & Price, W.S. (2005). Nuclear magnetic resonance (NMR) and magnetic resonance imaging (MRI) studies of corn at subzero temperatures. *Journal of Food Engineering*. 69(2), 199-205.
- Bouchon, P., Hollins, P., Pearson, M., Pyle, D.L., & Tobin, M.J. (2001). Oil distribution in fried potatoes monitored by infrared microspectroscopy. *Journal of Food Science*. 66(7), 918-923.
- Bouchon, P., Aguilera, J.M., & Pyle, D.L. (2003). Structure oil-absorption relationships during deep-fat frying. *Journal of Food Science*. 68(9), 2711-2716.
- Bouchon, P., & Pyle, D.L. (2005). Modelling oil absorption during post-frying cooling - II: Solution of the mathematical model, model testing and simulations. *Food and Bioprocesses Processing*. 83(C4), 261-272.
- Bows, J.R., Patrick, M.L., Nott, K.P., & Hall, L.D. (2001). Three-dimensional MRI mapping of minimum temperatures achieved in microwave and conventional food processing. *International Journal of Food Science and Technology*. 36(3), 243-252.
- Bruin, S., & Luyben, K.C. (1980). Drying of food materials: a review of recent developments. in A.S. Mujumdar (Eds.), *Advances in drying* (pp. 155-215). New York: Hemisphere.
- Bulska, E., & Taylor, P. (2003). Do we need education in metrology in chemistry? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 377, 588-589.

C

- Caldwell, K.B., Goff, H.D., & Stanley, D.W. (1992). A low-temperature scanning electron microscopy study of ice cream. II. influence of selected ingredients and processes. *Food Structure*. 11, 11-23.
- Campbell, G.M., Rielly, C.D., Fryer, P.J., & Sadd, P.A. (1998). Aeration of bread dough during mixing: effect of mixing dough at reduced pressure. *Cereal Foods World*. 43(3), 163-167.
- Campbell, G.M., Rielly, C.D., Fryer, P.J., & Sadd, P.A. (1999). Reconstruction of bubble size distributions from slices. in G.M. Campbell, C. Webb, S.S. Pandiella, K. Niranjana (Eds.), *Bubbles in Food* (pp. 207-220). St Paul: Eds Eagan.
- Cartwright, G., McManus, B.H., Leffler, T.P., & Moser, C.R. (2005). Rapid determination of moisture/solids and fat in dairy products by microwave and nuclear magnetic resonance analysis. *Journal of Aoac International*. 88(1), 107-120.
- Celedon, A., & Aguilera, J.M. (2002). Applications of microprobe Raman spectroscopy in food science. *Food Science and Technology International*. 8(2), 101-108.
- Charpentier, J.C., & Trambouze, P. (1998). Process engineering and problems encountered by chemical and related industries in the near future. Revolution or continuity? *Chemical Engineering and Processing*. 37(6), 559-565.
- Chavez, M.S., Luna, J.A., & Garrote, R.L. (1997). A mathematical model to describe potato chemical (NaOH) peeling. *Journal of Food Engineering*. 32, 209-223.
- Cleland, A.C. (1990). *Food refrigeration processes: analysis, design and simulation* (pp. 284). London: Elsevier Applied Science.
- Cleland, D.J., Cleland, A.C., Earle, R.L., & Byrne, S.J. (1987). Experimental data for freezing and thawing of multi-dimensional objects. *International Journal of Refrigeration*. 10, 22-31.
- Cogné, C., Laurent, P., Andrieu, J., & Ferrand, J. (2003). Experimental data and modelling of ice cream freezing. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. 81(A9), 1129-1135.
- Cornillon, P., & Salim, L.C. (2000). Characterization of water mobility and distribution in low and intermediate moisture food systems. *Magnetic Resonance Imaging*. 18, 335-341.
- Crapiste, G.H., Whitaker, S., & Rostein, E. (1988a). Drying of cellular material. I. A mass transfer theory. *Chemical Engineering Science*. 43(11), 2919-2928.

Crapiste, G.H., Whitaker, S., & Rostein, E. (1988b). Drying of cellular material. II. Experimental and numerical results. *Chemical Engineering Science*. 43(11), 2929-2936.

D

- Daniels, D.G.H., & Fisher, N. (1976). Release of carbon dioxide from dough during baking. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 27, 351-357.
- Datta, A.K., & Teixeira, A.A. (1988). Numerically predicted transient temperature and velocity profiles during natural convection heating of canned liquid foods. *Journal of Food Science*. 53(1), 191-195.
- Datta, A.K., Sahin, S., Sumnu, G., & Keskin, S.O. (2006). Porous media characterisation of breads baked using novel heating modes. *Journal of Food Engineering*. 79, 106-116.
- Datta, A.K. (2007a). Porous media approaches to studying simultaneous heat and mass transfer in food processes. II: Property data and representative results. *Journal of Food Engineering*. 80(1), 96-110.
- Datta, A.K. (2007b). Porous media approaches to studying simultaneous heat and mass transfer in food processes. I: Problem formulations. *Journal of Food Engineering*. 80(1), 80-95.
- Davenel, A., Schuck, P., & Marchal, p. (1997a). Cinétiques de réhydratation et capacités de rétention d'eau de poudres mesurées par relaxométrie RMN. *Analisis*. 25(1), 21-23.
- Davenel, A., Schuck, P., & Marchal, P. (1997b). A NMR relaxometry method for determining the reconstitutability and the water-holding capacity of protein-rich milk powders. *Milchwissenschaft*. 52, 35-39.
- Davenel, A., Schuck, P., Mariette, F., & Brûlé, G. (1999). NMR assesment of water dynamics during the rehydration of native casein powder with varying mineral salt environment (in French). In *XIè Rencontres Scientifiques et Technologiques des Industries Alimentaires*, Nantes, FR, 319-324.
- De Poorter, J., De Wagter, C., De Deene, Y., Thomsen, C., Stahlberg, F., & Achten, E. (1995). The proton-resonance-frequency shift method compared with molecular diffusion for quantitative measurement of two-dimensional time-dependent temperature distribution in a phantom. *Journal of Magnetic Resonance*. 103, 234-241.
- de Vries, U., Sluimer, P., & Bloksma, A.H. (1989). A quantitative model for heat transport in dough and crumb during baking. *Cereal Sci. Tech. Sw.*, 174-188.
- Denys, S., Pieters, J.G., & Dewettinck, K. (2004). Computational fluid dynamics analysis of combined conductive and convective heat transfer in model eggs. *Journal of Food Engineering*. 63(3), 281-290.

E-F

- Evans, S., & Hall, L. (2005). Evaluation of a range of MRI-active pH indicators using a multiple-sample method. *Aiche Journal*. 51(5), 1541-1547.
- Falcone, P.M., Baiano, A., Zanini, F., Mancini, L., Tromba, G., Montanari, F., & Del Nobile, M.A. (2004). A novel approach to the study of bread porous structure: Phase-contrast X-ray microtomography (Reprinted). *Journal of Food Science*. 69(5).
- Falcone, P.M., Baiano, A., Zanini, F., Mancini, L., Tromba, G., Dreossi, D., Montanari, F., Scuor, N., & Del Nobile, M.A. (2005). Three-dimensional quantitative analysis of bread crumb by X-ray microtomography. *Journal of Food Science*. 70(4), E265-E272.
- Fan, J., Mitchell, J.R., & Blanshard, J.M.V. (1999). A model for the oven rise of dough during baking. *Journal of Food Engineering*. 41, 69-77.
- Ferrando, M., & Spiess, W.E.L. (2001). Cellular response of plant tissue during the osmotic treatment with sucrose, maltose, and trehalose solutions. *Journal of Food Engineering*. 49(2-3), 115-127.
- Ferrando, M., & Spiess, W.E.L. (2002). Transmembrane mass transfer in carrot protoplasts during osmotic treatment. *Journal of Food Science*. 67(7), 2673-2680.
- Ferrando, M., & Spiess, W.E.L. (2003a). Mass transfer in strawberry tissue during osmotic treatment II: Structure-function relationships. *Journal of Food Science*. 68(4), 1356-1364.
- Ferrando, M., & Spiess, W.E.L. (2003b). Mass transfer in strawberry tissue during osmotic treatment I: Microstructural changes. *Journal of Food Science*. 68(4), 1347-1355.
- Ferrier, J.M., & Dainty, J. (1977). Water flow in *Beta vulgaris* storage tissue. *Plant Physiology*. 60, 662-665.

- Foucat, L., Benderbous, S., Bielicki, G., Zanca, M., & Renou, J.-P. (1995). Effect of brine injection on water dynamics in postmortem muscle: Study of T2 and diffusion coefficients by MR microscopy. *Magnetic Resonance Imaging*. 13(2), 259-267.
- Froystein, T., Sorheim, O., Berg, S.A., & Dalen, K. (1989). Salt distribution in dry cured hams studied by X-ray tomography. *Fleischwirtschaft*. 69(2), 220-222.

G

- Gamble, G.R. (1994). Non-invasive determination of freezing effects in blueberry fruit tissue by MRI. *Journal of Food Science*. 59(3), 571-573,610.
- Gélinas, P., Lagimodière, M., & Dubord, C. (1993). Baker's yeast sampling and frozen dough stability. *Cereal Chemistry*. 70(2), 219-225.
- Ghani, A.G.A., Farid, M.M., Chen, X.D., & Richards, P. (1999). Numerical simulation of natural convection heating of canned food by computational fluid dynamics. *Journal of Food Engineering*. 41(1), 55-64.
- Gibbons, M., Limoges, C., Nowotny, H., Schwartzman, S., Scott, P., & Trow, M. (1994). *The new production of knowledge. The dynamics of science and research in contemporary societies* (pp. 179). London: SAGE Publications.
- Gibson, L.J., & Ashby, M.F. (1988). *Cellular solids*. Oxford: Pergamon Press.
- Glimm, J., & Sharp, D.H. (1997). Multi-scale science: a challenge for the twenty-first century. *SIAM news*. 30(8), 1-7.
- Goetz, J., Grob, D., & Koehler, P. (2003). On-line observation of dough fermentation by magnetic resonance imaging and volumetric measurements. *European Food Research and Technology*. 217(6), 504-511.
- Graiver, N., Pinotti, A., Califano, A., & Zaritzky, N. (2006). Diffusion of sodium chloride in pork tissue. *Journal of Food Engineering*. 77(4), 910-918.
- Grenier, A. (2003). Caractérisation par IRM et Modélisation de transferts thermiques dans une matrice à structure alvéolée évolutive. Application à la congélation, décongélation – pousse d'un pâton de pain (in French). *École doctorale MÉCANIQUE, THERMIQUE ET GÉNIE CIVIL* (pp. University of Nantes).
- Grenier, A., Lucas, T., Collewet, G., & Le Bail, A. (2003a). Assessment by MRI of Local Porosity in Dough During Proving. Theoretical Considerations and Experimental validation Using a Spin-Echo Sequence. *Magnetic Resonance Imaging*. 21(9), 1071-1086.
- Grenier, A., Lucas, T., Davenel, A., Collewet, G., & Le Bail, A. (2003b). Comparison of two sequences: spin-echo and gradient echo for the assessment of dough porosity during proving. in P.S. Belton, A.M. Gil, G.A. Webb, D. Rutledge (Eds.), *Magnetic resonance in food science* (pp. 136-143). London: The Royal Society of London.
- Grenier, A., Lucas, T., Davenel, A., Cambert, M., Le Bail, A., & Mariette, F. (2007a). Assessment of NMR relaxation times and ice fraction in frozen dough. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. submitted.
- Grenier, A., Lucas, T., Hayert, M., Davenel, A., & Le Bail, A. (2007b). Thawing of frozen dough cylinders with spatially-varying boundary conditions: modelling and experimental validation with MRI data. *Journal of Food Engineering*. submitted.
- Grimault, S., Lucas, T., Quéllec, S., & Mariette, F. (2004). Quantitative measurement of temperature by proton resonance frequency shift at low field. A general method to correct non-linear spatial and temporal phase deformations. *Journal of Magnetic Resonance*. 170(1), 79-87.
- Guiheneuf, T.M., Gibbs, S.J., & Hall, L.D. (1997). Measurement of the inter-diffusion of sodium ions during pork brining by one-dimensional Na23 magnetic resonance imaging (MRI). *Journal of Food Engineering*. 31(4), 457-471.
- Guillard, V., Broyart, B., Bonazzi, C., Guilbert, S., & Gontard, N. (2003). Moisture diffusivity in sponge-cake as related to porous structure evaluation and moisture content. *Journal of Food Science*. 68(2), 555-562.

H

- Hagiwara, T., & Hartel, R.W. (1996). Effect of sweetener, stabiliser and storage temperature on recrystallisation in ice cream. *Journal of Dairy Science*. 79, 735-744.

- Havet, M., Mankai, M., & Le Bail, A. (2000). Influence of freezing conditions on the baking performances of french frozen dough. *Journal of Food Engineering*. 45, 139-145.
- He, H., & Hoseney, R.C. (1991). Gas retention in bread dough during baking. *Cereal Chem.* 68(5), 521-525.
- Hermansson, A.M., Altskär, A., & Jordansson, E. (1998). Phase-separated mixed gelatin-milk protein systems. in G.O. Philips, P.A. Williams, D.J. Weldlock (Eds.), *Gums and stabilisers for the food industry* (pp. 107-116). Oxford: IRL Press.
- Hermansson, A.M., Loren, N., & Nyden, M. (2006). The effect of microstructure on solvent and solute diffusion on the micro- and nano-length scales. in M. del Pilar Buera, J. Welti-Chanes, P.J. Lillford, H.R. Corti (Eds.), *Water properties of Food, pharmaceutical and biological materials* (pp. 79-100). Boca Raton: CRC Press.
- Hills, B.P., & Duce, S.L. (1990). The influence of chemical and diffusive exchange on water proton transverse relaxation in plant tissues. *Magnetic Resonance Imaging*. 8, 321-331.
- Hills, B.P., & Remigereau, B. (1997). NMR studies of changes in subcellular water compartmentation in parenchyma apple tissue during drying and freezing. *International Journal of Food Science and Technology*. 32(1), 51-61.
- Ho, Q.T., Verlinden, B.E., Verboven, P., & Nicolai, B.A. (2006). Gas diffusion properties at different positions in the pear. *Postharvest Biology and Technology*. 41(2), 113-120.
- Horigane, A.K., Motoi, H., Irie, K., & Yoshida, M. (2003). Observation of the structure, moisture distribution, and oil distribution in the coating of tempura by NMR micro imaging. *Journal of Food Science*. 68(6), 2034-2039.
- Hsien, Y.L., & Regenstien, J.M. (1992). Modelling gelation of egg albumen and ovalbumin. *Journal of Food Science*. 57(4), 856-861.
- Hulbert, G.J., Litchfield, J.B., & Schmidt, S.J. (1998). Determination of convective heat transfer coefficients using 2D MRI temperature mapping and finite element modeling. *Journal of Food Engineering*. 34, 193-201.

I-J-K

- Imberty, A., Buléon, A., Tran, V., & Perez, S. (1991). Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch*. 43(10), 375-384.
- Inoue, Y., & Bushuk, W. (1991). Studies on Frozen doughs. I. Effects of frozen storage and freeze-thaw cycles on baking quality and rheological properties. *Cereal Chemistry*. 68(6), 627-631.
- ISO Guide 99 (1996). *International vocabulary of basic and general terms in metrology (VIM)* (pp. 50). Genève: International Organisation of Standardization.
- Isse, M.G., & Schubert, H. (1991). Osmotic dehydration of mango: mass transfer between mango and syrup. In *Proceedings of IVth world congress of chemical engineering*, Karlsruhe, Germany, 738-745.
- James, S.J., & Evans, J. (1992). The temperature performance of domestic refrigerators. *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid*. 15(5), 313-319.
- Jen, J.J., Mudahar, G.S., & Toledo, R.T. (1989). Chemistry and processing of high-quality dehydrated products. In *ACS symposium Series "Quality factors of fruits and vegetables"*, 239-249.
- Jowitt, R., Escher, F., Kent, M., Mc Kenna, B., & Roques, M. (1987). *Physical properties of foods - 2. Cost 90bis* (pp. 564). London: Elsevier Applied Science.
- Kantt, C.A., Webb, A.G., & Litchfield, J.B. (1997). Temperature measurement of foods using chemical shift magnetic resonance imaging as compared with T1-weighted temperature mapping. *Journal of Food Science*. 65, 5.
- Kasai, M., LEWIS, A.J., Marica, F., Ayabe, S., Hatae, K., & Fyfe, C.A. (2005). NMR imaging investigation of rice cooking. *Food Research International*. 38, 403-410.
- Keller, C., Escher, F., & Solms, J. (1986). A method for localizing fat distribution in deep-fat fried potato products. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie Food Science and Technology*. 19, 346-348.
- Kent, M., Christiansen, K., Haneghem, I.A.V., Holtz, E., Morley, M.J., Nesvadba, P., & Poulsen, K.P. (1984). Cost 90 Collaborative measurements of thermal properties of foods. *Journal of Food Engineering*. 3, 117-150.

- Kerr, W., Kauten, R.J., Mc Carthy, M.J., & Reid, D.S. (1998). Monitoring the formation of ice during food freezing by magnetic resonance imaging. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*. 31(3), 215-220.
- Kerr, W.L., Kauten, R.J., Ozilgen, M., Mc Carthy, M.J., & Reid, D.S. (1996). NMR imaging, calorimetric, and mathematical modeling studies of food freezing. *Journal of Food Process Engineering*. 19(4), 363-384.
- Knight, P., & Parsons, N. (1988). Action of NaCl and polyphosphates in meat processing: responses of myofibrils to concentrated salt solutions. *Meat Science*. 24, 275-300.
- Koptiyug, I.V., Fenelonov, V.B., Khitrina, L.Y., Sagdeev, R.Z., & Parmon, V.N. (1998). *In situ* NMR imaging studies of the drying kinetics of porous catalyst support pellets. *Journal of Physical Chemistry B*. 102(17), 3090-3098.
- Kuhn, T.S. (1970). *La structure des révolutions scientifiques*. Paris: Flammarion.
- Kumar, A., & Bhattacharya, M. (1991). Transient Temperature and Velocity Profiles in a Canned Non-Newtonian Liquid Food During Sterilization in a Still-Cook Retort. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 34(4-5), 1083-1096.

L

- Labuza, T., & Kamman, J.F. (1983). Reaction kinetics and accelerated tests simulation as a function of temperature. in I. Saguy (Eds.), *Computer-aided techniques in Food Technology* (pp. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Laguerre, O., Ben Amara, S., & Flick, D. (2005). Experimental study of heat transfer by natural convection in a closed cavity: application in a domestic refrigerator. *Journal of Food Engineering*. 70(4), 523-537.
- Lakes, R. (1993). Materials with Structural Hierarchy. *Nature*. 361(6412), 511-515.
- Lalande, M., Raoult-Wack, A.L., Marchal, P., Majou, D., Colonna, P., & Trystram, G. (2001). *Réseau de recherche Technologique. Conception assistée des Aliments -CANAL*
- Lammertyn, J., Franck, C., Verlinden, B.E., & Nicolai, B.M. (2001a). Comparative study of O₂, CO₂ and temperature effect on respiration between 'Conference' pear cell protoplasts in suspension and intact pears. *Journal of Experimental Botany*. 52(362), 1769-1777.
- Lammertyn, J., Scheerlinck, N., Verlinden, B.E., Schotsmans, W., & Nicolai, B.M. (2001b). Simultaneous determination of oxygen diffusivity and respiration in pear skin and tissue. *Postharvest Biology and Technology*. 23, 93-104.
- Lammertyn, J., Scheerlinck, N., Jancsok, P., Verlinden, B.E., & Nicolai, B.M. (2003a). A respiration-diffusion model for 'Conference' pears I: model development and validation. *Postharvest Biology and Technology*. 30(1), 29-42.
- Lammertyn, J., Scheerlinck, N., Jancsok, P., Verlinden, B.E., & Nicolai, B.M. (2003b). A respiration-diffusion model for 'Conference' pears II. Simulations and relation to core breakdown. *Postharvest Biology and Technology*. 30(1), 43-55.
- Le Bail, A., Monteau, J.Y., Lucas, T., Chargelègue, A., & Reverdy, Y. (2005). Impact of selected process parameters on crust flaking of frozen part-baked bread. *Journal of Food Engineering*. 69(4), 503-509.
- Le Maguer, M., & Yao, Z. (1995). Mass transfer during osmotic dehydration at the cellular level. in G.V. Barbosa-Canovas, J. Welte-Chanes (Eds.), *Food preservation by moisture control. Fundamentals and application*. Lancaster: Technomic Publ. Co. Inc.
- Lee, S., Cornillon, P., & Kim, Y.R. (2002). Spatial investigation of the non-frozen water distribution in frozen foods using NMR SPRITE. *Journal of Food Science*. 67(6), 2251-2255.
- Lenart, A., & Flink, J.M. (1984). Osmotic concentration of potato. II. Spatial distribution of the osmotic effect. *Journal of Food Technology*. 19, 65-89.
- Lerou, J.J., & Ng, M. (1996). Chemical reaction engineering: a multi-scale approach to a multi-objective task. *Chemical Engineering Science*. 51(10), 1595-1614.
- Lewis, M.J. (1990). *Physical properties of foods and processing systems*. Chichester: Ellis Horwood Limited.
- Li, J.H., & Kwauk, M. (2003). Exploring complex systems in chemical engineering - the multi-scale methodology. *Chemical Engineering Science*. 58(3-6), 521-535.

- Lorient, D., & Tainturier, G. (2002). Rôle de l'eau dans les réactions d'altération des aliments. in M. Le Meste, D. Lorient, D. Simatos (Eds.), *L'eau dans les aliments* (pp. 112-131). Paris: Lavoisier.
- Lostie, M., Peczalski, R., Andrieu, J., & Laurent, M. (2002a). Study of sponge cake batter baking process. II: Modeling and parameter estimation. *Journal of Food Engineering*. 55(4), 349-357.
- Lostie, M., Peczalski, R., Andrieu, J., & Laurent, M. (2002b). Study of sponge cake batter baking process. I: Experimental data. *Journal of Food Engineering*. 51(2), 131-137.
- Lostie, M., Peczalski, R., & Andrieu, J. (2004). Lumped model for sponge cake baking during the "crust and crumb" period. *Journal of Food Engineering*. 65, 281-286.
- Lucas, T., & Raoult-Wack, A.L. (1996). Immersion chilling and freezing: phase change and mass transfer in model food. *Journal of Food Science*. 61(1), 127-131.
- Lucas, T., Francois, J., & Raoult-Wack, A.L. (1998). Transport phenomena in immersion-cooled apples. *International Journal of Food Science and Technology*. 33, 489-499.
- Lucas, T., Flick, D., & Raoult-Wack, A.L. (1999a). Mass and thermal behaviour of the food surface during immersion freezing. *Journal of Food Engineering*. 41(1), 23-32.
- Lucas, T., Francois, J., Bohuon, P., & Raoult-Wack, A.L. (1999b). Factors influencing solute impregnation during immersion cold storage of apples in NaCl/sucrose solutions. *Lebensmittel-Wissenschaft u Technologie*. 32, 327-332.
- Lucas, T., Favier, C., Chourot, J.M., Guilpart, J., Raoult-Wack, A.L., & Aim, R.B. (2000). Immersion chilling and freezing of a porous medium. *International Journal of Food Science and Technology*. 35, 583-598.
- Lucas, T., Chourot, J.M., Bohuon, P., & Flick, D. (2001a). Freezing of a porous medium in contact with a concentrated aqueous freezant: numerical modelling of coupled heat and mass transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 44, 2093-2106.
- Lucas, T., Rodrique, M., Grimault, S., Cambert, M., & Mariette, F. (2001b). Suivi par IRM d'un changement de structure lié à un transfert thermique dans un produit alimentaire - Application à la coagulation du blanc d'oeuf. In *Visualisation Image Modélisation (VIM)*, Nancy, France, 363-368.
- Lucas, T., & Le Jan, G. (2004a). Processus de mesure par IRM de la teneur en eau et de la porosité dans le pain en cours de cuisson. Evaluation des incertitudes associées. (pp. 45). Rapport interne Cemagref, sous contrat avec le Laboratoire National des Essais.
- Lucas, T., Mariette, F., Dominiawsyk, S., & Le Ray, D. (2004b). Water, Ice and Sucrose behaviour in frozen sucrose-protein solutions as studied by ¹H NMR. *Food Chemistry*. 84(1), 77-89.
- Lucas, T., & Bohuon, P. (2005a). Model-free estimation of mass fluxes based on concentration profiles. I. Presentation of the method and of a sensitivity analysis. *Journal of Food Engineering*. 70(2), 129-137.
- Lucas, T., Grenier, A., Quellec, S., Le Bail, A., & Davenel, A. (2005b). MRI quantification of ice gradients in dough during freezing or thawing processes. *Journal of Food Engineering*. 71(1), 98-108.
- Lucas, T., Le Ray, D., Barey, P., & Mariette, F. (2005c). NMR assessment of mix and ice creams. Effect of formulation on on liquid and solid fat. *International Dairy Journal*. 15(12), 1225-1233.
- Lucas, T., Le Ray, D., & Davenel, A. (2005d). Chilling and freezing of part-baked breads. I. An MRI signal analysis. *Journal of Food Engineering*. 70(2), 139-149.
- Lucas, T., Quellec, S., Le Bail, A., & Davenel, A. (2005e). Chilling and freezing of part-baked breads. II. Experimental assessment of water phase changes and of structure collapse. *Journal of Food Engineering*. 70(2), 151-164.
- Lucas, T., Wagener, M., Barey, P., & Mariette, F. (2005f). NMR assessment of mix and ice creams. Effect of formulation on liquid water and ice. *International Dairy Journal*. 15(10), 1064-1073.
- Lucas, T., Le Ray, D., & Mariette, F. (2007a). NMR assessment of water absorption during soaking of breakfast cereals. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. submitted.
- Lucas, T., Le Ray, D., & Mariette, F. (2007b). Kinetics of water absorption and solute leaching during soaking of breakfast cereals. *Journal of Food Engineering*. 80(2), 377-384.
- Lucas, T., Le Ray, D., Peu, P., Wagner, M., & Picard, S. (2007c). A new method for continuous assessment of CO₂ released from dough baked in ventilated ovens *Journal of Food Engineering*. 81(1), 1-11.

M

- Mantle, M.D., & Sederman, A.J. (2003). Dynamic MRI in chemical process and reaction engineering. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 43(1-2), 3-60.
- Marcos, A. (1993). Water activity in cheese in relation to composition, stability and safety. in P.F. Fox (Eds.), *Cheese: chemistry, physics and microbiology* (pp. 439-469). London: Chapman & Hall.
- Marcotte, M., & Le Maguer, M. (1991). Repartition of water in plant tissues subjected to osmotic processes. *Journal of Food Process Engineering*. 13, 297-320.
- Mariette, F., & Marchal, P. (1996). NMR relaxation studies of dairy processes. *Journal of Magnetic Resonance Analysis*. 290-296.
- Mariette, F., Rodriguez, S., Lucas, T., & Marchal, P. (1999). Influence de la déshydratation sur la répartition cellulaire de l'eau étudiée par relaxométrie RMN. In *XI^e Rencontres Scientifiques et Technologiques des Industries Alimentaires*, Nantes, Fr, 417-422.
- Mariette, F. (2003). NMR relaxometry and MRI for food quality control: application to dairy products and processes. in P.S. Belton, A.M. Gil, G.A. Webb, D.N. Rutledge (Eds.), *Magnetic Resonance in Food Science. Latest developments*. (pp. 209-222). Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Mariette, F. (2004). NMR relaxometry and MRI techniques: a powerful association in food science. *Comptes Rendus Chimie*. 7(3-4), 221-232.
- Martens, M., Scheerlinck, N., De Belie, N., & De Baerdemaeker, J. (2001). Numerical model for the combined simulation of heat transfer and enzyme inactivation kinetics in cylindrical vegetables. *Journal of Food Engineering*. 47, 185-193.
- Mellema, M. (2003). Mechanism and reduction of fat uptake in deep-fat fried foods. *Trends in Food Science & Technology*. 14(9), 364-373.
- Michon, C., Cuvelier, G., Relkin, P., & Launay, B. (1997). Some more evidence of the influence of thermal history on the stability of gelatin gels. *International Journal of Biological Macromolecules*. 20(4), 259.
- Miles, C.A., Beek, G.v., & Veerkamp, C.H. (1983). Calculation of thermophysical properties of foods. in R. Jowitt (Eds.), *Physical properties of food* (pp. 269-313). London: Applied Science Publishers.
- Miller-Livney, T., & Hartel, R.W. (1997). Ice recrystallisation in ice cream : interactions between sweeteners and stabilizers. *Journal of Dairy Science*. 80(3), 447-456.
- Mills, E.N.C., Wilde, P.J., Salt, L.J., & Skeggs, P. (2003). Bubble formation and stabilization in bread dough. *Food and Bioprocess Processing*. 81(C3), 189-193.
- Mills, E.N.C., Parker, M.L., Wellner, N., Toole, G., Feeney, K., & Shewry, P.R. (2005). Chemical imaging: the distribution of ions and molecules in developing and mature wheat grain. *Journal of Cereal Science*. 41(2), 193-201.
- Mohoric, A., Vergeldt, F., Gerkema, E., de Jager, A., van Duynhoven, J., van Dalen, G., & Van As, H. (2004). Magnetic resonance imaging of single rice kernels during cooking. *Journal of Magnetic Resonance*. 171(1), 157-162.
- Molina-Garcia, A.D., Otero, L., Martino, M.N., Zaritzky, N.E., Arabas, J., Szczepek, J., & Sanz, P.D. (2004). Ice VI freezing of meat: supercooling and ultrastructural studies. *Meat Science*. 66(3), 709-718.
- Montejano, J.G., Hamann, D.D., Jr, H.R.B., & Lanier, T.C. (1984). Thermally induced gelation of native and modified egg white rheological changes during processing; final strengths and microstructures. *Journal of Food Science*. 49, 1249-1257.
- Moreira, R.G., Sun, X., & Chen, Y. (1997). Factors affecting oil uptake in tortilla chips in deep-fat frying. *Journal of Food Engineering*. 31(4), 485-498.
- Moyne, C., Roques, M., & Wolf, W. (1987). A collaborative experiment on drying beds of glass spheres. in R. Jowitt, F. Escher, M. Kent, B. McKenna, M. Roques (Eds.), *Physical properties of foods - 2. Cost 90bis* (pp. 27-54). London: Elsevier Applied Science.

N

- Nadeau, J.P., & Puiggali, J.R. (1995). *Séchage. Des processus physiques aux procédés industriels* (pp. 62-66). Paris: Lavoisier -Tec&Doc.
- Nagel, F.J., Van As, H., Tramper, J., & Rinzema, A. (2002). Water and glucose gradients in the substrate measured with NMR imaging during solid-state fermentation with *Aspergillus oryzae*. *Biotechnology and Bioengineering*. 79(6), 653-663.

- Naito, S., Ishida, N., Takano, H., Koizumi, M., & H.Kano (2003). Routine evaluation of the grain structures of baked breads by MRI. *Food Science and Technology Research*. 9(2), 155-161.
- Ni, H., & Datta, A.K. (1999). Moisture, oil and energy transport during deep-fat frying of food materials. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. 77(C3), 194-204.
- norme NF EN 13005 (1999). *Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM)* (pp. 115). Paris: AFNOR.
- norme NF EN ISO 8292 (1995). *Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination de la teneur en corps gras solides - Méthode par résonance magnétique nucléaire pulsée*. Genève: International Organisation of Standardization.
- Nott, K.P., Hall, L.D., Bows, J.R., Hale, M., & Patrick, M.L. (2000). MRI phase mapping of temperature distributions induced in food by microwave heating. *Magnetic Resonance Imaging*. 18, 69-79.
- Nott, K.R., & Hall, L.D. (2005). Heating of foods studied by magnetic resonance imaging. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 83(1), 78-82.
- Nunak, N., & Schleining, G. (2006). A rapid blade-cutting method for the evaluation of osmotic dehydration of apples and potatoes. *Journal of Texture Studies*. 37(1), 80-93.

O-P-Q

- Offer, G., & Trinick, J. (1983). On the mechanism of water holding in meat: the swelling and shrinking of myofibrils. *Meat Science*. 8, 245-281.
- Okos, M.R., Narsimham, G., Singh, R.K., & Weitnauer, A.C. (1992). Food dehydration. in D.R. Heldman, D.B. Lund (Eds.), *Handbook of food engineering* (pp. 437-562). New York: Marcel Dekker.
- Oliveira, M.E.C., & Franca, A.S. (2002). Microwave heating of foodstuffs. *Journal of Food Engineering*. 53(4), 347-359.
- Ollivon, M., Relkin, P., Michon, C., Kalnin, D., & Mariette, F. (2005). Crystallisation of anhydrous milk fat: Influence of polymorphism and emulsifiers. *Sciences Des Aliments*. 25(5-6), 397-411.
- Parker, R., & Ring, G. (2001). Aspects of the physical chemistry of starch. *Journal of Cereal Science*. 34, 1-17.
- Pedreschi, F., Aguilera, J.M., & Arbildua, J.J. (1999). CLSM study of oil location in fried potato slices. *Microscopy analysis*. 37, 21-22.
- Pedreschi, F., & Aguilera, J.M. (2002). Some changes in potato chips during frying observed by confocal laser scanning microscopy (CLSM). *Food Science and Technology International*. 8(4), 197-201.
- Pel, L., Huinink, H., & Kopinga, K. (2003). Salt transport and crystallisation in porous building materials. *Magnetic Resonance Imaging*. 21, 317-320.
- Pham, Q.T. (1989). Effect of supercooling on freezing time due to dendritic growth of ice crystals. *International Journal of Refrigeration*. 12, 295-300.
- Pitt, R.E. (1992). Viscoelastic properties of fruit and vegetables. in M.A. Rao, J.F. Steffe (Eds.), *Viscoelastic properties of foods* (pp. 49-56). London: Elsevier.
- Potter, K., Balcom, B.J., Carpenter, T.A., & Hall, L.D. (1994). The gelation of sodium alginate with calcium ions studied by magnetic resonance imaging (MRI). *Carbohydrate Research*. 257, 117-126.
- Pudney, P.D.A., Hancewicz, T.M., & Cunningham, D.G. (2002). The use of confocal Raman spectroscopy to characterise the microstructure of complex biomaterials: foods. *Spectroscopy*. 16, 217-225.

R

- Raoult-Wack, A.L., Botz, O., Guilbert, S., & Rios, G. (1991). Simultaneous water and solute transport in shrinking media .3. A tentative analysis of spatial-distribution of impregnating solute in model gel. *Drying Technology*. 9(3), 631-641.
- Räsänen, J., Laurikainen, T., & Autio, K. (1997). Fermentation stability and pore size distribution of frozen prefermented lean wheat doughs. *Cereal Chemistry*. 74(1), 56-62.
- Regand, A., & Goff, H.D. (2006). Ice recrystallization inhibition in ice cream as affected by ice structuring proteins from winter wheat grass. *Journal of Dairy Science*. 89(1), 49-57.
- Reid, D.S., McCarthy, M.J., & Kerr, W.L. (1995). The use of MRI and calorimetry to follow the freezing process in real food systems. *XIXth International Congress of Refrigeration, The Hague, NL*. 1, 260-265.

- Relkin, P., Mariette, F., Kalnin, D., Michon, C., & Ollivon, M. (2005). Evolution of fat crystallinity in anhydrous milk fat-in-water emulsion, as studied by different physical combined techniques. *Sciences Des Aliments*. 25(5-6), 413-425.
- Renou, J.P., Benderbous, S., Bielicki, G., Foucat, L., & Donnat, J.P. (1994). ^{23}Na magnetic resonance imaging: distribution of brine in muscle. *Magnetic Resonance Imaging*. 12(1), 131-137.
- Robinson, R.A., & Stockes, R.H. (1959). *Electrolyte solutions* (pp. 559). London: Butterworth & Co.
- Roques, M. (1987). Diffusion in foods: the work of COST90bis subgroup. in R. Jowitt, F. Escher, M. Kent, B. Mc Kenna, M. Roques (Eds.), *Physical properties of foods - 2. Cost 90bis* (pp. 13-25). London: Elsevier Applied Science.
- Rouille, J., Bonny, J.M., Della Valle, G., Devaux, A.F., & Renou, J.P. (2005). Effect of flour minor components on bubble growth in bread dough during proofing assessed by magnetic resonance imaging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53(10), 3986-3994.
- Ruan, R., Chen, P., Chang, K., Kim, H.J., & Taub, I.A. (1999). Rapid food particle temperature mapping during ohmic heating using FLASH MRI. *Journal of Food Science*. 64(6), 1024-1026.
- Ruan, R.R., Chang, K., Chen, P.L., & Ning, A. (1998). Simultaneous heat and moisture transfer in cheddar cheese during cooling. II. MRI temperature mapping. *Drying technology*. 16(7), 1459-1470.
- Ruiz-Cabrera, M.A., Foucat, L., Bonny, J.M., Renou, J.P., & Daudin, J.D. (2005). Assessment of water diffusivity in gelatine gel from moisture profiles. I--Non-destructive measurement of 1D moisture profiles during drying from 2D nuclear magnetic resonance images. *Journal of Food Engineering*. 68(2), 209-219.

S

- Sablani, S., Rahman, S., & Al-Habsi, N. (2000). Moisture diffusivity in foods - an overreview. in A.S. Mujumdar (Eds.), *Drying Technology in Agriculture and Food Sciences* (pp. 35-59). Enfield: Science Publishers Inc.
- Saguy, I.S., & Dana, D. (2003). Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. *Journal of Food Engineering*. 56(2-3), 143-152.
- Salvatori, D., Andres, A., Albors, A., Chiralt, A., & Fito, P. (1998). Structural and compositional profiles in osmotically dehydrated apple. *Journal of Food Science*. 63(4), 606-610.
- Salvatori, D., Andres, A., Chiralt, A., & Fito, P. (1999). Osmotic dehydration progression in apple tissue. I: spatial distribution of solutes and moisture content. *Journal of Food Engineering*. 42, 125-132.
- Saurel, R., Raoultwack, A.L., Rios, G., & Guilbert, S. (1994). Mass-Transfer Phenomena During Osmotic Dehydration of Apple .1. Fresh Plant-Tissue. *International Journal of Food Science and Technology*. 29(5), 531-542.
- Scott, G., & Richardson, P. (1997). The application of computational fluid dynamics in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*. 8(4), 119-124.
- Sederman, A.J., & Gladden, L.F. (2001). Magnetic resonance visualisation of single- and two-phase flow in porous media. *Magnetic Resonance Imaging*. 19(3-4), 339-343.
- Shah, P., Campbell, G.M., Mc Kee, S.L., & Rielly, C.D. (1998). Proving of bread dough: modelling the growth of individual bubbles. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. 76(C), 73-79.
- Shi, J., & Le Maguer, M. (2002). Analogical cellular structure changes in solid-liquid contacting operations. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology*. 35(5), 444-451.
- Shi, J., & Le Maguer, M. (2003). Mass transfer in cellular material at solid-liquid contacting interface. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology*. 36(1), 3-11.
- Simatos, D. (2002). Propriétés de l'eau dans les produits alimentaires : activité de l'eau, diagrammes de phases et d'états. in M. Le Meste, D. Lorient, D. Simatos (Eds.), *L'eau dans les aliments* (pp. 49-83). Paris: Lavoisier.
- Simoneau, C., McCarthy, M.J., Kauten, R.J., & German, J.B. (1991). Crystallization Dynamics in Model Emulsions from Magnetic-Resonance-Imaging. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 68(7), 481-487.
- Singh, R.P. (2000). Moving boundaries in food engineering. *Food Technology*. 54(2), 44+.
- Snaar, J.E.M., & Van As, H. (1992). Probing water compartments and membrane permeability in plant cells by H NMR relaxation measurements. *Biophysical Journal*. 63, 1654-1658.

- Speller, M.N., Litchfield, J.B., & Webb, A. (1999). Temperature mapping during ohmic heating using proton resonance frequency magnetic resonance imaging. *Transactions of the ASAE*.
- Spiazzi, E., & Mascheroni, R. (1997). Mass transfer model for osmotic dehydration of fruits and vegetables - I. Development of the simulation model. *Journal of Food Engineering*. 34(4), 387-410.
- Stapley, A.G.F., Hyde, T.M., Gladden, L.F., & Fryer, P.J. (1997). NMR imaging of the wheat grain cooking process. *International Journal of Food Science and Technology*. 32, 355-375.
- Stapley, A.G.F., Fryer, P.J., & Gladden, L.F. (1998). Diffusion and reaction in whole wheat grains during boiling. *Aiche Journal*. 44(8), 1777-1789.
- Suzuki, K., Kubota, K., Omichi, M., & Hosaka, H. (1976). Kinetic studies on cooking of rice. *Journal of Food Science*. 41(5), 1180-1183.
- Sweat, V.E. (1986). Thermal properties of foods. in M.A. Rao, S.S.H. Rizvi (Eds.), *Engineering properties of foods* (pp. 49-87). New York: Marcel DEKKER INC.

T

- Takano, H., Ishida, N., Koizumi, M., & H.Kano (2002). Imaging of the fermentation process of bread dough and the grain structure of baked breads by magnetic resonance imaging. *Journal of Food Science*. 67(1), 244-250.
- Takeuchi, S., Fukuoka, M., Gomi, Y., Maeda, M., & Watanabe, H. (1997a). An application of magnetic resonance imaging to the real time measurement of the change of moisture profile in a rice grain during boiling. *Journal of Food Engineering*. 33(1-2), 181-192.
- Takeuchi, S., Maeda, M., Gomi, Y.-I., Fukuoka, M., & Watanabe, H. (1997b). The change of moisture distribution in a rice grain during boiling as observed by NMR imaging. *Journal of Food Engineering*. 33, 281-297.
- Thorvaldsson, K., & Skjöldebrand, C. (1998). Water Diffusion in Bread During Baking. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*. 31, 658-663.
- Tijssens, E., & De Baerdemaeker, J. (2004). Mathematical modelling of syneresis of cheese curd. *Mathematics and Computers in Simulation*. 65(1-2), 165-175.
- Tomos, D. (2000). The plant cell pressure probe. *Biotechnology Letters*. 22(6), 437-442.
- Toupin, C.J., & Le Maguer, M. (1989a). Osmotically induced mass transfer in plant storage tissues: a mathematical model - part 2. *Journal of Food Process Engineering*. 10, 97-121.
- Toupin, C.J., Marcotte, M., & Le Maguer, M. (1989b). Osmotically induced mass transfer in plant storage tissues: a mathematical model - part 1. *Journal of Food Process Engineering*. 10, 13-38.
- Treml, H., & Kohler, H.H. (2000). Coupling of diffusion and reaction in the process of capillary formation in alginate gel. *Chemical Physics*. 252(1-2), 199-208.
- Tyree, M.T. (1970). The symplast concept. A general theory of symplastic transport according to the thermodynamics of irreversible processes. *J. Theor. Biol.* 26, 181-214.

U-V

- Ufheil, G., & Escher, F. (1996). Dynamics of oil uptake during deep-fat frying of potato slices. *Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*. 29(7), 640-644.
- Van der Plancken, L., Van Loey, A., & Hendrickx, M.E. (2006). Effect of heat-treatment on the physico-chemical properties of egg white proteins: A kinetic study. *Journal of Food Engineering*. 75(3), 316-326.
- van der Weerd, L., Claessens, M.M.A.E., Ruttink, T., Vergeldt, F.J., Schaafsma, T.J., & Van As, H. (2001). Quantitative NMR microscopy of osmotic stress responses in maize and pearl millet. *Journal of Experimental Botany*. 52(365), 2333-2343.
- van der Weerd, L., Claessens, M.M.A.E., Efte, C., & Van As, H. (2002). Nuclear magnetic resonance imaging of membrane permeability changes in plants during osmotic stress. *Plant Cell and Environment*. 25(11), 1539-1549.
- van Duynhoven, J.P.M., van Kempen, G.M.P., van Sluis, R., Rieger, B., Weegels, P., van Vliet, L.J., & Nicolay, K. (2003). Quantitative assessment of gas cell development during the proofing of dough by magnetic resonance imaging and image analysis. *Cereal Chemistry*. 80(4), 390-395.
- van Vliet, T. (1999). Physical factors determining gas cell stability in a dough during breadmaking. in G.M. Campbell, C. Webb, S.S. Pandiella, K. Niranjana (Eds.), *Bubbles in Food* (pp. 121-127). St Paul, Minnesota, USA: Eagan Press.

- van den Bijgaart, H.J.C.M. (1988). Syneresis of rennet-induced milk gels as influenced by cheesemaking parameters. (pp. 141) University of Wageningen.
- van Dijk, H.J.M., & Walstra, P. (1986). Syneresis of curd. 1. One-dimensionnal syneresis of rennet curd. *Neth. Milk Dairy Journal*. 40, 3-30.
- van Loey, A., Smout, C., Indrawati, & Hendrickx, M. (2005). Kinetic data for biochemical and microbiological processes during thermal processing. in M.A. Rao, S.S.H. Rizvi, A.K. Datta (Eds.), *Engineering properties of foods* (pp. 611-643). New York: Marcel Dekker.
- Verboven, P., Flick, D., Nicolai, B.M., & Alvarez, G. (2006). Modelling transport phenomena in refrigerated food bulks, packages and stacks: basics and advances. *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid*. 29(6), 985-997.
- Vestergaard, C., Risum, J., & Adler-Nissen, J. (2005). ²³Na-MRI quantification of sodium and water mobility in pork during brine curing. *Meat Science*. 69(4), 663-672.
- Vitrac, O., Trystram, G., & Raoult-Wack, A.L. (2000). Deep-fat frying of food: heat and mass transfer, transformations and reactions inside the frying material. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 102(8-9), 529-538.

W

- Wagner, M. (2005). Suivi local et dynamique par IRM de la cuisson du pain et étude des mécanismes contrôlant la mise en place de la structure alvéolaire. Paris: Ecole Doctorale ABIES.
- Wagner, M.J., Lucas, T., Davenel, A., Broyart, B., Collewet, G., & Trystram, G. (2004). Study of bread baking process: MRI experimental data. In *Proceedings ICEF9*, Montpellier, Fr, 496-501.
- Wagner, M.J., Lucas, T., Le Ray, D., & Trystram, G. (2006). Water transport in bread during baking. *Journal of Food Engineering*. 78(4), 1167-1173.
- Wagner, M.J., Loubat, M., Sommier, A., Le Ray, D., Collewet, G., Broyart, B., Quintard, H., Davenel, A., Trystram, G., & Lucas, T. (2007a). MRI study of bread baking: experimental device and MRI signal analysis. *International Journal of Food Science and Technology*. in press.
- Wagner, M.J., Lucas, T., Doursat, C., Flick, D., & Trystram, G. (2007b). Numerical modelling of heat and mass transport and expansion during bread baking. II. Experimental validation. *AIChE Journal*. submitted.
- Wagner, M.J., Lucas, T., Doursat, C., Flick, D., & Trystram, G. (2007c). Numerical modelling of heat and mass transport and expansion during bread baking. I. Conceptual and mathematical model. *AIChE Journal*. submitted to.
- Wagner, M.J., Quéllec, S., Trystram, G., & Lucas, T. (2007d). MRI assessment of local expansion in bread crumb during baking. *Journal of Cereal Science*. submitted to.
- Walker, N.A., & Pitman, M.G. (1976). Measurement of fluxes across membranes. in U. Lüttge, M.G. Pitman (Eds.), *Transport in plants II. Part A. Cells* (pp. 93-128). New York, USA: Academic Press, Springer-Verlag.
- Walstra, P., van Dijk, H.J.M., & Geurts, T.J. (1985). The syneresis of curd. 1. General considerations and literature review. *Neth. Milk Dairy Journal*. 39, 209-246.
- Walstra, P. (1993). The syneresis of curd. in P.F. Fox (Eds.), *Cheese: chemistry, physics and microbiology* (pp. 141-192). London: Chapman & Hall.
- Wang, L.J., & Sun, D.W. (2003). Recent developments in numerical modelling of heating and cooling processes in the food industry - a review. *Trends in Food Science & Technology*. 14(10), 408-423.
- Warburton, S.C., Donald, A.M., & Smith, A.C. (1990). The deformation of brittle starch foams. *Journal of Materials Science*. 25, 4001-4007.
- Weber, F. (1976). Etude de l'égouttage des coagulums de lait et composition des lactosérums. (pp. 285) Université de Caen.
- Whitworth, M.B., & Alava, J.M. (1999). The imaging and measurement of bubbles in bread doughs. in Campbell, G. M., Webb, C., Pandiella, S. S., Niranjana, K. (Eds.), *Bubbles in Food* (pp. 221-232). St Paul: Eagan Press
- Whitworth, M.B., & Alava, J.M. (2004). Non-destructive imaging of bread and cake structure during baking. In *12th ICC Cereal & Bread Congress*, Harrogate (UK),
- Woinet, B., Andrieu, J., Laurent, M., & Min, S.G. (1998). Experimental and theoretical study of model food freezing. Part II. Characterization and modelling of the ice crystal size. *Journal of Food Engineering*. 35(4), 395-407.

Y-Z

- Yahata, Y., Fukuoka, M., Mihori, T., & Watanabe, H. (2006). Water can be made to diffuse against the water content gradient in starchy foods. *Journal of Food Engineering*. 76(4), 490-499.
- Yamsaengsung, R., & Moreira, R.G. (2002a). Modeling the transport phenomena and structural changes during deep fat frying - Part I: model development. *Journal of Food Engineering*. 53(1), 1-10.
- Yamsaengsung, R., & Moreira, R.G. (2002b). Modeling the transport phenomena and structural changes during deep fat frying - Part II: model solution & validation. *Journal of Food Engineering*. 53(1), 11-25.
- Yao, Z., & Maguer, M.L. (1997). Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part II: simulation and model verification. *Journal of Food Engineering*. 32, 21-32.
- Yao, Z., & Le Maguer, M. (1998). Possibility of using pseudo-diffusion approach to model mass transfer in osmotic dehydration. *Transactions of the Asae*. 41(2), 409-414.
- Ye, X., Ruan, R., Chen, P., Doona, C., & Taub, I.A. (2003). MRI temperature mapping and determination of liquid-particulate heat transfer coefficient in an ohmically heated food system. *Journal of Food Science*. 68(4), 1341-1346.
- Ye, X.F., Ruan, R., Chen, P., & Doona, C. (2004). Simulation and verification of ohmic heating in static heater using MRI temperature mapping. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology*. 37(1), 49-58.
- Zanoni, B., & Peri, C. (1993). A study of the bread-baking process. I: A phenomenological model. *Journal of Food Engineering*. 19(4), 389-398.
- Zanoni, B., Peri, C., & Gianotti, R. (1995). Determination of the thermal diffusivity of bread as a function of porosity. *J. Food Eng.* 26(4), 497-510.
- Zghal, M.C., Scanlon, M.G., & Sapirstein, H.D. (2002). Cellular structure of bread crumb and its influence on mechanical properties. *Journal of Cereal Science*. 36(2), 167-176.
- Zhang, J., Datta, A.K., & Mukherjee, S. (2005). Transport processes and large deformation during baking of bread. *Aiche Journal*. 51(9), 2569-2580.
- Zhang, L., Doursat, C., Flick, D., & Lucas, T. (2007a). Relating water loss, crust formation and porosity during dough baking. *Journal of Food Process Engineering*. submitted.
- Zhang, L., Lucas, T., Doursat, C., Flick, D., & Wagner, M. (2007b). Effect of crust constraints on local expansion in bread and CO₂ release. *Journal of Food Engineering*. 80(4), 1302-1311.
- Zimmermann, U., & Steudle, E. (1974). The pressure-dependence of the hydraulic conductivity, the membrane resistance and membrane potential during turgor pressure regulation in *Valonia utricularis*. *Journal of Membrane Biology*. 16, 331-352.

Annexe 1 –liste des stagiaires et sujets de stage

DOMINIAWSYK Sandra	Étude par relaxation RMN de produits congelés	1999	IUP Chimie-Biologie, Nantes
WAGENER Mélanie	Formulation et procédés de fabrication des crèmes glacées : conséquences sur l'état physique de l'eau et de la matière grasse par RMN	2000	ENITIAA, Nantes
RODRIQUE Marie	Caractérisation par IRM de la coagulation thermique du blanc d'œuf	2000	ENSGTI, Pau
LIPPENS Vincent	Mesure de gradient en eau par IRM	2000	Université Joseph Fourier, Grenoble
ALBISTUR Aurélie	Étude du phénomène de réhydratation sur farine et céréales par RMN	2001	IUP Chimie-Biologie, Nantes
RAGUENES Virginie	Suivi par IRM des gradients de teneur en eau au cours d'un procédé de déshydratation par immersion appliquée au gel laitier	2001	IUP Chimie-Biologie, Nantes
LIGAON Alban	Traitement d'images de fraction de glace et de porosité de pâtons	2002	INSA Rennes
LE LANN Patrick	Caractérisation RMN et IRM d'une pâte sans bulle en cours de cuisson	2002	UBO Brest
CADORET Elodie	Étude du phénomène de réhydratation sur farine et céréale par RMN	2002	Université de Rennes
RETIERE Julie	Caractérisation par IRM de la congélation et la fermentation des pâtes crues surgelées	2003	IUP Chimie-Biologie, Nantes
QUINTARD Honoré	Cartographie de porosité en IRM à basse résolution. Comparaison avec des cartographies de distribution de bulles (scanner)	2004	ENSSAT, Lannion
LE JAN Guylaine	Propagation des incertitudes pour la mesure de teneur en eau par IRM	2004	INSA Rennes

Annexe 2 –sélection d'articles de rang A et communications à comité de lecture

Lucas, T., Flick, D., & Raoult-Wack, A.L. (1999). Mass and thermal behaviour of the food surface during immersion freezing. *Journal of Food Engineering*. 41(1), 23-32.

Lucas, T., Chourot, J.M., Bohuon, P., & Flick, D. (2001). Freezing of a porous medium in contact with a concentrated aqueous freezant: numerical modelling of coupled heat and mass transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 44, 2093-2106.

Wagner, M.J., Zhang, L., Quéllec, S., Doursat, C., Flick, D., Trystram, G., & Lucas, T. (2006). Role of the crust formation on local expansion during bread baking. in G. Campbell, M. Scanlon, L. Pyle (Eds.), *IId International Congress on "Bubble in Food"* (pp. in press). Windmere, UK.

Bohuon, P., & Lucas, T. (2007). Model-free estimation of mass fluxes based on concentration profiles. II. Effect of noise on the concentration profile and the time resolution. *Journal of Food Engineering*. 80(3), 754-762.

Grenier, A., Lucas, T., Collewet, G., & Le Bail, A. (2003). Assessment by MRI of Local Porosity in Dough During Proving. Theoretical Considerations and Experimental validation Using a Spin-Echo Sequence. *Magnetic Resonance Imaging*. 21(9), 1071-1086.

Grimault, S., Lucas, T., Quéllec, S., & Mariette, F. (2004). Quantitative measurement of temperature by proton resonance frequency shift at low field. A general method to correct non-linear spatial and temporal phase deformations. *Journal of Magnetic Resonance*. 170(1), 79-87.

Lucas, T., Grenier, A., Quéllec, S., Le Bail, A., & Davenel, A. (2005). MRI quantification of ice gradients in dough during freezing or thawing processes. *Journal of Food Engineering*. 71(1), 98-108.

Lucas, T., Le Ray, D., & Davenel, A. (2005). Chilling and freezing of part-baked breads. I. An MRI signal analysis. *Journal of Food Engineering*. 70(2), 139-149.

Lucas, T., Quéllec, S., Le Bail, A., & Davenel, A. (2005). Chilling and freezing of part-baked breads. II. Experimental assessment of water phase changes and of structure collapse. *Journal of Food Engineering*. 70(2), 151-164.