

# Dans les bonbons de chocolat

Hervé This

Les émulsions sont des systèmes bien définis. Bien des systèmes alimentaires considérés comme tels n'en sont pas.



© Richard Villalon – Fotolia.com.

Les bonbons de chocolat sont délicieux... quand ils sont bien faits. Une coque suffisamment mince de chocolat « solide » doit enfermer un cœur tendre, souvent à base de chocolat parfumé, et la mode est aux parfums les plus étonnants : café, noisette, curry, lavande même... Ce cœur est une ganache, un système que les chocolatiers obtiennent en appliquant la « recette » suivante : dans un cul de poule (un grand récipient à fond bombé) ou une casserole, on fond du chocolat ; puis on y verse, au centre, de la crème que l'on a fait bouillir ; enfin, à l'aide d'une cuillère en bois, on « mélange » les deux masses en tournant la cuillère à la limite de la crème et du chocolat. La chose semble simple, mais il y a des écueils, tel le grainage, qui consiste à obtenir une préparation granuleuse.

De quelle nature physico-chimique est la ganache ? Sa compréhension permettrait-elle un perfectionnement de la recette ? Pourrait-on éviter le grainage ? Dans des articles précédents, nous avons considéré le formalisme CDS/NPOS, qui nous permettra d'y voir plus clair [1-2].

## La question du beurre

Chocolat, beurre, crème, fromage, foie gras, huiles... tous ces systèmes culinaires comportent des phases variées et sont donc des dispersions colloïdales. Les manuels de cuisine disent souvent que ce sont des émulsions, mais cela n'est pas exact et doit être réformé.

Partons donc du plus simple : l'émulsion. Le mot vient du latin *emulgere*, qui signifie « traire » : il a été introduit par Ambroise Paré, chirurgien du roi, qui voulait désigner ainsi des préparations pharmaceutiques blanches comme le lait, avec une petite « épaisseur », ou consistance. Aujourd'hui, on considère comme émulsion une dispersion de matière grasse liquide dans une solution aqueuse (émulsion de type O/W), ou l'inverse, une dispersion d'une solution aqueuse dans une phase hydrophobe (émulsion de type W/O).

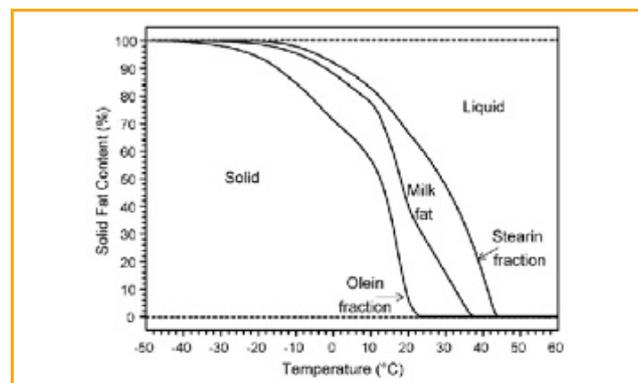
Le lait ? On dit souvent que c'est une émulsion, mais ce n'est pas vrai... alors même que, cette fois, ce sont des manuels de science des aliments qui sont inexacts. La preuve ? Le lait contient de la matière grasse, et cette matière grasse est celle du beurre. Or le beurre n'est pas liquide, comme l'huile, à la température ambiante : si l'on ne considère que la partie faite de triglycérides, il faut admettre qu'une partie est cristallisée,

et une partie solide. La preuve ? À la température d'environ -10 °C, toutes les fractions grasses du beurre sont solides... au point que la RMN du liquide ne « voit » rien. À 50 °C, tout le beurre est fondu, et là, il n'est pas nécessaire d'utiliser des appareils d'analyse complexe pour s'en rendre compte. Entre les deux bornes, l'application du théorème des valeurs intermédiaires nous dit qu'une proportion des triglycérides est cristallisée, et la fraction complémentaire sous la forme liquide. Bien sûr, il y a aussi de l'eau (ou du moins une solution aqueuse, avec comme solutés du lactose, des protéines, des ions minéraux variés) dans le beurre, et cette eau est dispersée dans la masse.

Tout cela ne fait pas une émulsion ! Comment décrire le beurre alors ? Si l'on fait l'hypothèse simpliste d'une transition linéaire entre les températures de début et de fin de fusion, on calcule une proportion de matière grasse liquide égale à 0,5 à 20 °C. Bien sûr, on peut faire mieux, notamment par calorimétrie différentielle, mais à quoi bon affiner à ce stade ? Restons avec l'idée que dans une plaquette de beurre, il y a environ la moitié de liquide et la moitié de solide. Comment les deux phases sont-elles organisées ? Je n'ai pas trouvé de bibliographie qui le dise, de sorte que trois possibilités existent, au vu de la proportion de solide et de liquide : (1) la phase liquide est dispersée dans la phase solide ( $D_1(O)/D_3(S)$ ) ; (2) la phase solide est dispersée dans la phase liquide ( $D_1(S)/D_3(O)$ ) ; (3) ou bien, comme pour les gels de gélatine, les deux phases sont interpénétrées ( $D_3(O)/D_3(S)$ ).

Ici, des réactions postées sur le blog de gastronomie moléculaire [3] me montrent qu'il faut prendre le temps d'expliquer la formalisation, pourtant simple :  $D_1$  désigne des structures « ponctuelles » (par rapport à la masse du beurre, telles des gouttelettes de matière grasse ou de petits cristaux solides), et  $D_3$  des volumes. De ce fait, une formule comme ( $D_1(S)/D_3(O)$ ) désigne de petits cristaux dispersés dans une phase liquide de taille macroscopique. On comprend alors la signification des deux autres formules.

Finalement, le beurre ? Aux trois possibilités précédentes, il faut ajouter la solution aqueuse, qui pourrait donc être soit incluse dans la phase liquide ( $(D_1(W)/(D_1(O))/D_3(S)$ ), soit dispersée dans cette phase ( $(D_1(W)/(D_1(O))/D_3(S)$ ), soit dispersée dans la phase solide avec la phase liquide ( $(D_1(W) + (D_1(O))/D_3(S)$ ). Dans le troisième cas, celui des phases grasses solides et solides interpénétrées, deux solutions existent à nouveau : ( $(D_1(W)/D_3(O)/D_3(S)$ ) et ( $(D_1(W)/D_3(S)/D_3(O)$ ).



Courbes de fusion de la matière grasse laitière et de ses fractions (d'après Lopez *et al.*, 2009).

Finalement, quelle est la structure du beurre ? Je l'ignore, et je me réjouis de l'ignorer, parce qu'une question ouverte est bien plus merveilleuse qu'un savoir... dont la science nous apprend à douter.

## Le chocolat, maintenant

Pour le chocolat, les choses sont à la fois plus compliquées et plus simples. Plus simples, parce que le chocolat ne contient pas d'eau, à l'exception d'une mince pellicule qui peut enrober les cristaux de sucre. Plus simples, aussi, parce que la composition en triglycérides du chocolat est plus homogène que celle du beurre : la chromatographie en phase liquide montre que 80 % du beurre de cacao est constitué par trois triglycérides, à savoir POP, POS et SOS (où P désigne l'acide palmitique, O l'acide oléique et S l'acide stéarique), le POS constituant à lui seul plus de 40 % de la masse. Plus compliquées, parce que la masse du chocolat contient également des cristaux de sucre et des particules de matières végétales. L'homogénéité supérieure de la composition en triglycérides a des conséquences, à savoir que la fusion de la masse solide se fait très différemment : le trajet de fusion évolue cette fois entre - 7 et 34 °C, mais 75 % du beurre de cacao fond entre 20 et 34 °C. Autrement dit, à 20 °C, un quart de la masse de matière grasse (beurre de cacao) est liquide.

De ce fait, la formule CDS/NPOS est ici plus simple :  $(D_1(O) + D_1(S_1) + D_1(S_2))/D_3(S_2)$ . Le premier solide serait le sucre (je devrais dire le saccharose, parce que je ne vois pas de raison pour que ce dernier accapare le nom de sucre, qui pourrait tout aussi légitimement revenir à du glucose ou à du fructose), le second solide serait la matière végétale, et le troisième doit être la matière grasse à l'état liquide, qui fait la matrice continue où le reste est dispersé.

Puisque j'ai évoqué les réactions postées sur le blog de gastronomie moléculaire, je voudrais faire ici une digression pédagogique appelant, je crois, une discussion qui aurait sa place dans une revue telle que *L'Actualité Chimique*. Puisque la formule du chocolat est « compliquée », on serait tenté, à des fins d'enseignement, de la « réduire » pour l'écrire seulement  $(D_1(O) + D_1(S_1))/D_1(S_2)$ . La simplification serait d'une nature analogue à celle qui consiste à admettre que la tension et l'intensité du courant électrique circulant dans un conducteur de résistance  $R$  sont liées par la relation bien connue  $U = RI$ . Cette loi d'Ohm est fautive, puisque le conducteur fond quand le courant est trop intense, et elle est également fautive quand on y regarde de près, ce qui a d'ailleurs valu un prix Nobel de physique à Klaus von Klitzing en 1985. Pourtant, devons-nous quand même enseigner la loi d'Ohm ? À quelle fin ? Une fin pratique, en raison du fait que, dans la majorité des cas, elle décrit suffisamment précisément les phénomènes ? Une fin pédagogique, en pensant que l'on doit d'abord montrer du simple avant de montrer du compliqué ? De même, pour nos formules qui décrivent des systèmes colloïdaux : pouvons-nous admettre de laisser penser que le chocolat soit une simple suspension solide  $D_1(S_1)/D_3(S_2)$ , alors qu'il est en réalité un système différent ? Ces questions sont un appel à discussion, je le répète.

## La ganache, enfin

Ayant ainsi considéré les ingrédients de la ganache, nous pouvons chercher sa nature physico-chimique. La crème, tout d'abord, n'est donc pas *stricto sensu* une émulsion, puisqu'elle contient des gouttelettes de matière grasse, lesquelles ont un cœur solide, ce qui correspond à la formule  $(D_1(S_1)@D_1(O))/D_3(S_2)$ . Toutefois, quand on chauffe la crème jusqu'à l'ébullition, les cœurs solides fondent et la crème devient véritablement l'émulsion souvent décrite dans les manuels :  $D_1(S_2)/D_3(O)$ . Le chocolat fondu ? Toute la matière grasse passe à l'état liquide, où sont alors dispersés des grains de sucre et des particules végétales : le chocolat fondu est, lui, une simple suspension, de formule  $D_1(S)/D_3(O)$ .

Quand on fait le « mélange » des deux, il y a deux possibilités : soit la crème vient dans le chocolat fondu, soit le chocolat fondu vient dans la crème. La tendreté des ganaches bien faites, et aussi les observations au microscope optique, semblent indiquer que c'est plutôt la seconde solution qui prévaut, et que la matière grasse fondue du chocolat vient s'émulsionner dans l'émulsion qu'est la crème fondue, tout comme l'huile vient s'ajouter dans la sauce mayonnaise et non l'inverse. Il y a d'ailleurs d'autres arguments importants, à savoir que les interfaces tensioactifs, dans la crème comme dans la mayonnaise d'ailleurs, sont incurvés de sorte que l'on ait plutôt une émulsion de type O/W que de type W/O.

Au total, dans cette hypothèse, tant que la température du mélange est supérieure à 50 °C, on obtient une dispersion colloïdale de particules solides (sucre, matière végétale) et de gouttelettes de matière grasse à l'état liquide dans une phase aqueuse apportée par la crème. Cette fois, il faut décrire le système par la formule  $(D_1(O) + D_1(S_1) + D_1(S_2))/D_3(W)$ . Lors du refroidissement, la phase « huile » cristallise en partie, mais il subsiste, comme on l'a vu, une partie liquide. Est-elle incluse ? Dispersée ? Je l'ignore, et je propose que l'on s'en réjouisse : des études passionnantes s'offrent à nous.

Terminons d'ailleurs avec deux autres questions ouvertes. La première concerne un simple carré de chocolat à croquer, que je vous invite à mettre dans un verre d'eau : pourriez-vous expliquer pourquoi il s'éclaircit ? La seconde concerne le « massage » du chocolat, qui est cette prise en masse soudaine survenant lorsque l'on met un peu d'eau dans du chocolat fondu (elle n'a pas lieu quand on émulsionne du chocolat dans de l'eau) : pourquoi ce phénomène ?

## Références

- [1] CDS : « complex disperse systems » ; NPOS : « non periodical organization of space », voir This H., Descriptions formelles pour penser et pour la formulation, *L'Act. Chim.*, **2008**, 322, p. 11.
- [2] This H., Dans la famille « mousses au chocolat »..., *L'Act. Chim.*, **2008**, 319, p. 10.
- [3] <http://gastronomie-moleculaire.blogspot.com>

## Bibliographie

- Pontillon J., La fabrication du chocolat, *Pour la Science*, **1995**, p. 118.
- Fincke H., *Handbuch der Kakaoerzeugnisse*, Springer, Berlin, **1965**.
- Russel Cook L., Meursing E., *Chocolat Production and Use*, Harcourt, Brace & Jovanovich, Inc., New York, **1982**.
- Ali A., Selamat J., Che Man Y.B., Suria A.M., Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate, *Food Chemistry*, **2001**, 72(4), p. 491.
- Choi Y.J., McCarthy K.L., McCarthy M.J., Oil migration in a chocolate confectionery system evaluated by magnetic resonance imaging, *Journal of Food Science*, **2005**, 70(5), p. E312.
- Lopez C., Ollivon M., Triglycerides obtained by dry fractionation of milk fat. 2. Thermal properties and polymorphic evolutions on heating, *Chemistry and Physics of Lipids*, **2009**, 159(1), p. 1.
- Lavigne F., Polymorphisme et transitions de phase des triglycérides. Applications aux propriétés thermiques et structurales de la matière grasse laitière anhydre et de ses fractions, thèse, Université Paris 7, Paris 11 et ENSIA, **1995**.
- Lopez C., Lesieur P., Keller G., Ollivon M., Thermal and structural behavior of milk fat. 1. Unstable species of cream, *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 229(1), p. 62.
- Hsu W.-D., Viola A., Order-disorder phase transformation of triacylglycerols: effect of the structure of the aliphatic chains, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113(4), p. 887.
- This H., Molecular gastronomy, a scientific look at cooking, *Accounts of Chemical Research*, **2009**, 42(5), p. 575.



Photo : L. Monier

### Hervé This

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

\* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 214, INRA/Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris.  
Courriel : [hervé.this@paris.inra.fr](mailto:hervé.this@paris.inra.fr)  
<http://sites.google.com/site/travauxdehervethis>