

Dans la famille « mousses au chocolat »...

Hervé This

Ne pas confondre mousse au chocolat et mousse de chocolat. Réintroduisons à l'école des notions d'économie domestique, même si le nom de la chose semble désuet.

Les textes des « savants » du passé ont un charme un peu suranné, qui tient à des tournures, à des expressions. « Économie domestique » fait déjà partie de celles-ci ; elle n'est pas « sexy », car qui veut se serrer la ceinture, au fond ? Et puis, en ces temps de passage, de familles recomposées, « domestique » fait un peu « pantoufle », vieux jeu... Au total, l'économie domestique a disparu de l'école, du collège, du lycée...

L'humanité ayant le goût du nouveau (sans doute pour des raisons de biologie de l'évolution), il serait vain de vouloir revenir à d'anciennes lunes sans en changer le nom, et c'est notamment l'un des objectifs des *Ateliers expérimentaux du goût*, introduits en 2001 [1], ou celui des *Ateliers Science et Cuisine*, en prototypage actuellement dans l'Académie de Paris, que de réintroduire de la culture alimentaire dans l'enseignement. Toutefois, il ne s'agit pas seulement de revêtir une idée ancienne avec des habits neufs ; il est également question de changer le contenu, en liant la cuisine aux sciences et, notamment, à cette chimie que les lecteurs de *L'Actualité Chimique* aiment tant.

Contrairement à ce que proposait Marcellin Berthelot (1827-1907) dans un de ses accès de grandiloquence [2], la chimie ne doit pas supplanter l'art culinaire par des tablettes azotées, mais, au contraire, se mettre au service du citoyen qui mange ainsi qu'au service du citoyen qui cuisine ! Le rapport avec la mousse au chocolat, qui fait l'objet de cet article ? Nous verrons que la solution empiriquement trouvée par le monde culinaire – la classique mousse au chocolat – est insensée du point de vue de l'économie domestique.

La mousse classique

Inutile d'utiliser des recettes pour faire la cuisine : nous avons entre nos deux oreilles, et aussi dans nos *Vollhardt* [3] et autres *Atkins* [4], largement de quoi bien manger sans nous laisser aller à la paresse de la tradition. Mousse au chocolat ? Il s'agit donc de faire une mousse, puis de lui donner du goût de chocolat. Classiquement, du chocolat fondu a été ajouté soit à un « appareil moussieux » [5] fait de jaune d'œuf et de sirop de sucre chauffés et battus, soit à du blanc d'œuf battu en neige, soit à de la crème fouettée.

Toutefois, le chimiste sait aussi que le savon permet de stabiliser (relativement) des bulles d'air dans de l'eau. Plus généralement, les surfactants, qui sont composés de deux parties, respectivement hydrophile et hydrophobe, peuvent se placer à l'interface eau/air, autour des bulles introduites dans une solution aqueuse [6].

Évidemment, tous les surfactants ne conviennent pas pour réaliser des mousses alimentaires, et traditionnellement, c'est dans le lait, dans la crème ou dans l'œuf que les cuisiniers ont trouvé de quoi faire mousser des liquides. Dans ces produits alimentaires, l'analyse de la moussabilité est complexe, parce que ces produits sont eux-mêmes des mélanges complexes.

Nous ne reviendrons pas sur la composition de l'œuf, évoquée dans l'article précédent [7], mais nous nous contenterons d'observer que les films protéiques qui se forment lors du battage de blanc d'œuf stabilisent les bulles dispersées dans la solution aqueuse (par « stabilité », il faut entendre plutôt « métastabilité », comme on le verra plus loin). Le phénomène est thermodynamiquement favorable, en raison de l'exposition des segments hydrophobes des protéines à l'occasion du cisaillement qui accompagne généralement le battage [8] : ces segments se placent préférentiellement dans l'air, tandis que les segments hydrophiles demeurent en solution [9]. Cette répartition des protéines à l'interface air/solution aqueuse réduit la tension interfaciale [10-11].

Cette dernière n'est d'ailleurs pas la seule caractéristique des interfaces présentes dans les mousses, et le physicien américain Josiah Willard Gibbs (1839-1903) a proposé de caractériser les interfaces par un module de dilatation interfaciale, égal à la variation de tension interfaciale lors d'une petite variation de l'aire interfaciale, à forme constante [12]. Ce module contient une partie élastique et une partie visqueuse, correspondant respectivement aux énergies récupérée et perdue pendant une déformation interfaciale. On peut aussi caractériser l'interface en examinant non pas



Émulsion de chocolat et chocolat Chantilly.

une augmentation de l'aire interfaciale, mais sa déformation sans changement d'aire [13].

Évidemment, les caractéristiques des films interfaciaux dépendent de nombreux facteurs : le type de protéines présentes, la présence de co-solutés, l'histoire thermique de la solution...

En définitive, le physico-chimiste, qui n'oublie pas qu'il n'est pas seulement physicien et que son cœur est en chimie, interprète ces phénomènes en termes d'interactions moléculaires : liaisons de van der Waals, toujours actives ; liaisons hydrogène, notamment en raison de la présence de groupes latéraux sur les protéines ; ponts disulfures, du fait de la présence de résidus de cystéines dans les protéines ; interactions électrostatiques, notamment parce que les protéines portent des groupes latéraux qui peuvent s'ioniser, quand le pH s'y prête [14].

De même, on devine – et de nombreuses études l'ont établi – que des protéines globulaires telles que la β -lactoglobuline, l'ovalbumine et le lysozyme font des films plus viscoélastiques que des protéines moins ordonnées comme la β -caséine [15]. On devine aussi que les interactions électrostatiques ont un rôle important dans l'adsorption des protéines aux interfaces : les propriétés moussantes sont optimales pour les protéines près de leur point isoélectrique (pI) [16-17].

Le sel ajouté à des pH différents du pI augmente l'adsorption, notamment parce qu'il écrante les charges électriques portées par les protéines. Il y a donc de la rationalité à ajouter un acide, tel le jus de citron, pour augmenter la moussabilité en diminuant le pH du blanc d'œuf (7-8,5 pour des œufs frais, 9,7 pour des œufs âgés) de sorte qu'il soit plus proche du pI des protéines de l'œuf [18]. Toutefois, les mesures ne montrent pas d'effet, en raison des incertitudes considérables qui les accompagnent : par exemple, le simple transvasement d'une mousse conduit à des variations de volume atteignant 20 % !

En revanche, il a été confirmé que de petites quantités de cations multivalents, tel le cuivre, peuvent augmenter notablement la viscoélasticité dilatationnelle des protéines adsorbées, par des interactions électrostatiques [19-20]. Fouetter des blancs d'œufs dans des bols en cuivre augmente la stabilité de la mousse, non pas en augmentant la stabilité de l'ovotransferrine contre la dénaturation, mais en augmentant l'élasticité dilatationnelle [21].

Puisque nous en arrivons à des questions de stabilité, signalons enfin que la gravité est la cause principale de déstabilisation des mousses de protéines [22] : elle agit directement en provoquant crémage et drainage, mais aussi indirectement par d'autres phénomènes – par exemple, des gradients de tension de surface dans les interfaces air/eau sont associés à l'effet Gibbs/Marangoni, qui maintient les films. Les mousses sont également sujettes à la coalescence des bulles voisines et au mûrissement d'Ostwald [23]. Les protéines limitent le drainage en augmentant la viscosité de la phase aqueuse, mais aussi en formant une couche adsorbée viscoélastique qui protège contre les ruptures de films, limitant la coalescence, et en retardant aussi le mûrissement d'Ostwald [24].

Mais au fond, tout cela concerne bien peu celui qui stocke au frais les mousses au chocolat qu'il confectionne ! En effet, le chocolat est une dispersion de particules de sucre et de cacao dans une matrice de beurre de cacao [25]. Pour 100 g de chocolat, il faut compter environ 5 g de protéines, 60 g de glucides (surtout du saccharose), 30 g de lipides... Et aux températures d'un réfrigérateur, la matière

grasse cristallise, formant un ciment qui lie les particules dispersées [26]. Lors de la confection de la mousse, c'est du chocolat chauffé que l'on ajoute, si possible à la limite de la cristallisation, afin de ne pas déstabiliser la mousse de blancs d'œuf, mais rapidement, la cristallisation stabilise la totalité de la préparation.

Combien d'œufs pour huit personnes ?

Le chimiste gourmand fait évidemment sienne cette déclaration de Jean-Anthelme Brillat-Savarin : « *La rareté la plus savoureuse perd de son influence quand elle n'est pas en proportion exubérante.* » D'où la question : puisque les œufs font le volume et le chocolat le goût, combien d'œufs faut-il utiliser pour une mousse raisonnable, pour huit personnes (« *plus que les Grâces, moins que les Muses* ») ?

La science a mesuré que la moussabilité d'une solution de protéines dépend du procédé utilisé pour le foisonnement [25]. En cuisine, on fouette, mais dans les systèmes expérimentaux, on a étudié des dispositifs où l'on injecte des bulles d'air par un fritté, à la base d'une colonne. Pour des blancs d'œufs, on obtient des taux de foisonnement de 500 à 1 700 %, selon le pH, les co-solutés, etc. [16, 19, 26-31]. Toutefois, pourquoi si peu de mousse ? Les blancs en neige sont composés d'air, d'eau et de protéines. Si le volume n'augmente plus après un certain temps de battage, c'est que l'un des trois ingrédients fait défaut. Pas l'air, qui est en excès. Alors, l'eau ou les protéines ? Si l'on suppose toutes les bulles d'air de la même taille, avec un empilement compact, la densité volumique maximale est égale à $\pi/(3\sqrt{2})$, soit environ 0,74, ce qui conduit à un volume de mousse de près de 115 mL. Naturellement, l'hypothèse est fautive : d'une part, un petit microscope suffit pour montrer que toutes les bulles d'air n'ont pas le même rayon, et, d'autre part, on voit que les bulles sont déformées quand la mousse est bien battue. Avec une densité volumique atteignant 0,95, on trouve plutôt un volume de 600 mL, ce qui est cette fois bien supérieur à ce que l'expérience indique.

Les volumes habituels – de l'ordre de 100 à 200 mL – seraient-ils limités par la quantité de protéines présentes ? Faisons d'abord l'expérience simple de battre un blanc d'œuf et d'ajouter de l'eau, cuillerée par cuillerée, à mesure que l'on fouette. À Montréal, lors d'une formation de cuisiniers, nous avons ainsi obtenu un volume supérieur à 25 litres de mousse ; c'est bien la preuve que les protéines ne sont pas en cause.

Peut-on calculer le volume maximal accessible avec les protéines du blanc d'œuf ? Je vous laisse faire le calcul détaillé en vous livrant les données utiles : pour un blanc de 30 g environ, il y a 3 g de protéines, qui ont une masse molaire voisine de $55\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quelle aire de l'interface est-elle couverte par les protéines ? Si l'on imagine que celles-ci sont constituées de 300 résidus d'acides aminés (355 pour l'ovalbumine), on calcule que la longueur d'une protéine entièrement déroulée atteindrait environ 50 nanomètres. En revanche, si l'on suppose un repliement parfait de la protéine sur elle-même, en pelote absolument compacte (dans cette recherche d'une borne inférieure, on ne tient évidemment pas compte d'éventuelles répulsions, ni d'encombrement stérique des groupes latéraux), on peut se représenter la protéine comme une sorte de chaîne d'arpenteur qui occupe les mailles d'un réseau cubique, et l'on calcule alors que le cube composé a environ trois maillons de côté, soit une longueur de 0,3 nanomètres. Ces deux nombres permettent alors de calculer qu'avec des

bulles de même taille, le volume total accessible est compris entre 0,1 et 100 litres !

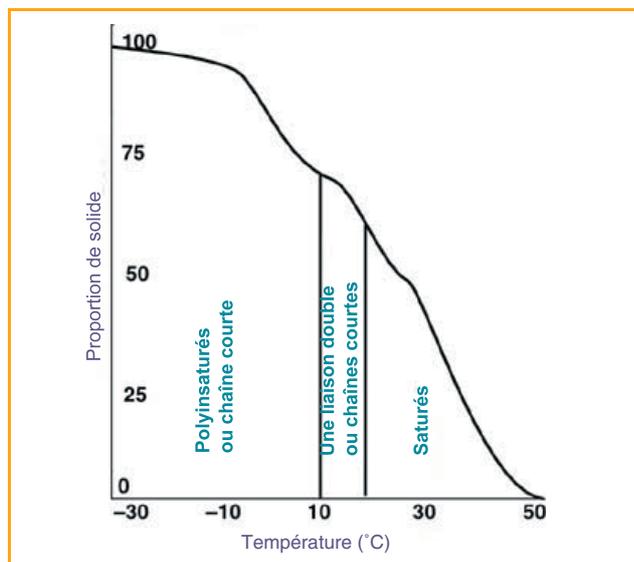
Mieux encore, imaginons maintenant que le blanc en neige ne soit pas formé des bulles habituelles, dont le rayon est de l'ordre de 0,1 mm, mais qu'au contraire, il soit composé d'une seule grosse bulle autour de laquelle le blanc d'œuf serait réparti. Pouvez-vous calculer le volume considérable que l'on obtiendrait ?

Et sans œuf ? Le chocolat Chantilly

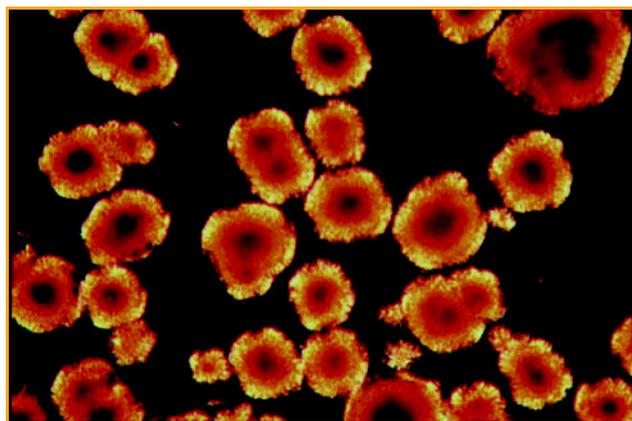
Assez de petits calculs amusants. Posons plutôt des questions de fond : qu'est-ce qu'une mousse au chocolat [32-33] ? C'est une mousse à laquelle on ajoute du chocolat. Toutefois, puisque le chocolat fait tenir la mousse de blanc en neige à laquelle on le mêle, les protéines sont-elles véritablement utiles ? Ne pourrait-on pas directement introduire des bulles dans du chocolat ? Naturellement, la présence d'eau s'impose dans cette affaire, sans quoi le volume risque d'être faible.

Commençons donc par préparer une émulsion de chocolat en plaçant dans une casserole un peu d'eau, puis du chocolat, et en chauffant l'ensemble. Alors que de l'eau ajoutée à du chocolat le fait prendre en masse, le procédé indiqué conduit immédiatement à une émulsion : le sucre du chocolat se dissout dans l'eau et la matière grasse s'émulsionne, notamment grâce aux surfactants présents, parce qu'ajoutés par les chocolatiers lors du conchage*.

L'émulsion est réalisée, il faut maintenant la fouetter... en la refroidissant afin de faire cristalliser la matière grasse, ce qui stabilisera les bulles d'air dans la masse. L'opération est simple : on pose la casserole contenant l'émulsion de chocolat sur des glaçons ou dans un bac d'eau froide, et l'on fouette. La courbe de fusion de la matière grasse du chocolat est assez raide (voir *figure*) [34]. Le chimiste qui fait l'expérience voit d'abord des bulles qui sont progressivement divisées, puis à partir d'un certain stade, la préparation s'éclaircit (au microscope, on observe un grand nombre de bulles dans la préparation), et il faut alors fouetter plus vigoureusement, en cherchant à introduire le plus d'air possible... et en s'arrêtant dès que le fouet laisse des traces dans la préparation chocolatée.



Courbe de fusion de la matière grasse dans du beurre.



La fusion du beurre observée au microscope.

Combien d'eau et de chocolat faut-il utiliser pour obtenir ce produit formellement analogue à la crème Chantilly et que, par conséquent, j'ai nommé « chocolat Chantilly » ? Des proportions précises sont difficiles à donner car les teneurs en matière grasse varient selon les chocolats. Avec un chocolat à croquer habituel, 225 à 250 g de chocolat pour 200 g d'eau conduisent à une préparation qui a la consistance d'une crème Chantilly.

Et puis l'échec n'est pas grave à qui sait raisonner. Les échecs sont de trois types : soit la préparation reste liquide alors que la température de cristallisation a été atteinte, soit la préparation est trop ferme, soit elle est granuleuse. Dans le premier cas, c'est la preuve que la proportion de graisse est insuffisante : il suffit donc de remettre la préparation à chauffer, d'ajouter un peu de chocolat, puis de battre à nouveau en refroidissant. Pour le cas de la préparation trop épaisse, la solution est du même type : on fond doucement la préparation en la chauffant, puis on ajoute un peu d'eau et l'on bat à nouveau en refroidissant. Enfin, le troisième cas est celui qui menace les « débutants en chocolat Chantilly » : le battage prolongé conduit à un « grainage », analogue à celui qui survient quand on bat trop de la crème Chantilly, avec une fusion des gouttelettes de matière grasse et une consistance granuleuse de la préparation. Cette fois, toutes les molécules nécessaires étant présentes, il n'y a rien à ajouter : il suffit de fondre la préparation, puis de la battre à nouveau en refroidissant.

Au fait, il a été question d'eau dans cette préparation... mais « eau » est un terme de chimiste pour signifier « solution aqueuse » : je vous invite à faire l'émulsion non pas à partir d'eau pure, mais de jus d'orange, de thé, de café...

Et puis, quand vous aurez fait ce chocolat Chantilly, pourquoi pas du foie gras Chantilly, du fromage Chantilly, du beurre noisette Chantilly, de l'huile d'olive Chantilly... ?

Notes et références

- * *Conchage* : procédé d'affinage du chocolat par brassage à une température de 80 °C qui permet d'uniformiser le produit avant l'ajout du beurre de cacao.
- [1] http://crdp.ac-paris.fr/d_arts-culture/gout/gout-intro.htm
 - [2] *En l'an 2000*, discours de Marcelin Berthelot prononcé le 5 avril 1894 au banquet de la Chambre syndicale des produits chimiques [Berthelot M., *Science et morale*, 1897, Calmann-Lévy, Paris].
 - [3] Vollhardt P.C., *Organic Chemistry*, W.C. Freeman and Company, New York, 1987.
 - [4] Atkins P.W., *Physical Chemistry*, W.H. Freeman and Company, New York 1990.
 - [5] Dubois U., Bernard E., *La cuisine classique*, Paris, chez les auteurs, 1856 (rééd. Manucius, Pau, 1999).

- [6] de Gennes P.-G., Brochard-Wyart F., Quéré D., *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, **2002**.
- [7] This H., L'œuf dur : un festin de réactions chimiques, *L'Act. Chim.*, **2008**, 316, p. 5.
- [8] Dickinson E., Competitive protein adsorption, *Food Hydrocolloids*, **1986**, 1, p. 3.
- [9] Graham D.E., Phillips M.C., Proteins at liquid interfaces. I. Kinetics of adsorption and surface denaturation, *J. of Colloid and Interface Science*, **1979**, 70, p. 403.
- [10] Bos M.A., van Vliet T., Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2001**, 91, p. 437.
- [11] Wilde P.J., Clark D.C., Foam formation and stability, *Methods of Testing Protein Functionality*, G.M. Hall (ed), Blackie Academic, Londres, **1996**, p. 110-152.
- [12] Lucassen-Reynders E.H., Interfacial viscoelasticity in emulsions and foams, *Food Structure*, **1993**, 12, p. 1.
- [13] Dickinson E., Adsorbed protein layers at fluid interfaces: Interactions, structure and surface rheology, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **1999**, 15, p. 161.
- [14] Prins A., Bos M., Boerboom F.J.G., van Kalsbeek H.K.A.I., Relation between surface rheology and foaming behaviour of aqueous protein solutions, *Proteins at Liquid Interfaces*, 7, D. Möbius, R. Miller (eds), Elsevier, **1998**, p. 221-266.
- [15] Bos M.A., van Vliet T., Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2001**, 91, p. 437.
- [16] Davis J.P., Foegeding E.A., Hansen F.K., Electrostatic effects on the yield stress of whey protein isolate foams, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2004**, 34, p. 13.
- [17] Zhu H.M., Damodaran S., Protease peptones and physical factors affect foaming properties of whey protein isolate, *J. of Food Science*, **1994**, 59, p. 554.
- [18] Li-Chan E., Nakai S., Biochemical basis for the properties of egg white, *CRC Critical Reviews in Poultry Biology*, **1989**, 2, p. 21.
- [19] Davis J.P., Foegeding E.A., Foaming and interfacial properties of polymerized whey protein isolate, *J. of Food Science*, **2004**, 69, p. C404.
- [20] Sarker D.K., Wilde P.J., Clark D.C., Enhancement of the stability of protein-based food foams using trivalent cations, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1996**, 114, p. 227.
- [21] Sagis L.M.C., de Groot-Mostert A.E.A., Prins A., van der Linden E., Effect of copper ions on the drainage stability of foams prepared from egg white, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180, p. 163.
- [22] Foegeding E.A., Luck P.J., Davis J.P., Factors determining the physical properties of protein foams, *Food Hydrocolloids*, **2006**, 20, p. 284.
- [23] Dickinson E., *An Introduction to Food Colloids*, Oxford University Press, **1992**.
- [24] Maqsood A., Dickinson E., Foaming of aqueous solution of protein+propylene glycol alginate, *Food Hydrocolloids*, **1991**, 4(5), p. 395.
- [25] Ollivon M., Adenier H., Technologie du chocolat et des produits, *Lipides et corps gras alimentaires*, J. Graille (coord.), Tec & Doc, Lavoisier, **2003**, p. 275-315.
- [26] Loisel C., Keller G., Lecocq G., Launay B., Ollivon M., Tempering of chocolate in a scraped surface heat exchanger, *J. of Food Science*, **1997**, 62(4), p. 1.
- [27] Wilde P., Mackie A., Husband F., Gunning P., Morris V., Proteins and emulsifiers at liquid interfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2004**, 108-109, p. 63.
- [28] Halling P.J., Protein-stabilized foams and emulsions, *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **1981**, 15, p. 155.
- [29] Luck P.J., Bray N., Foegeding E.A., Factors determining yield stress and overrun of whey protein foams, *J. of Food Science*, **2002**, 67, p. 1677.
- [30] Pernell C.W., Foegeding E.A., Luck P.J., Davis J.P., Properties of whey and egg white protein foams, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2002a**, 204, p. 9.
- [31] Phillips L.G., Schulman W., Kinsella J.E., pH and heat treatment effects on foaming of whey protein isolate, *J. of Food Science*, **1990**, 55(4), p. 1116.
- [32] This H., Le chocolat Chantilly, *Pour la Science*, **1996**, 230, p. 20.
- [33] This H., From Chocolate Béarnaise to « Chocolat Chantilly », *The Chemical Intelligencer*, juillet **1997**, p. 52.
- [34] 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, p. 491.



Photo : L. Monier

Hervé This

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

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

Courriel : herve.this@paris.inra.fr

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



sanofi aventis

L'essentiel c'est la santé.