

Etude des transferts d'arômes encapsulés dans une matrice alimentaire type génoise

Atmane Madene

▶ **To cite this version:**

Atmane Madene. Etude des transferts d'arômes encapsulés dans une matrice alimentaire type génoise. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL076N . tel-01752771

HAL Id: tel-01752771
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752771

Submitted on 29 Mar 2018

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.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Nationale d'Agronomie et des Industries Alimentaires
Laboratoire de Science et Génie Alimentaires

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité : Procédés Biotechnologiques et Alimentaires

Présenté par

Atmane MADENE

Etude des Transferts d'Arômes Encapsulés dans une Matrice Alimentaire type Génoise

---

Soutenue publiquement le 14 novembre 2006 devant la commission d'examen :

Mme Andrée VOILLEY, Professeur	Rapporteur
Mme Violette DUCRUET, Ingénieur de Recherche	Rapporteur
Mme Elisabeth GUICHARD, Directeur de Recherche	Examinateur
Mr. Stéphane DESOBRY, Professeur	Directeur de thèse
Mme Muriel JACQUOT, Maître de conférences	Co-directeur de thèse

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein du Laboratoire de Science et Génie Alimentaires de l'Ecole Nationale d'Agronomie et des Industries Alimentaires, sous la direction du Monsieur Stéphane DESOBRY, professeur et directeur du LSGA et la co-direction de Madame Muriel JACQUOT, Maître de Conférences.

Je remercie très chaleureusement Professeur Stéphane DESOBRY pour sa disponibilité son encadrement efficace, sa compréhension, sa grande gentillesse et surtout pour la grande confiance qu'il m'a témoigné tout au long de cette étude.

Je tiens à remercier Madame Muriel JACQUOT pour son encadrement, sa disponibilité, sa sympathie et son aide précieuse.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Joël HARDY, professeur de l'INPL – ENSAIA et ancien directeur de LSGA de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie également sincèrement les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail : Madame André VOILLEY, Professeur à l'Université de Bourgogne-ENSBANA et Madame Violette DUCRUET, Chargé de Recherche (HDR), INRA-CNAM-ENSIA, MASSY, d'avoir accepter d'être les rapporteurs de ce travail.

Je tiens à remercier Madame Elisabeth GUICHARD, Directeur de recherche à l'INRA de Dijon, d'avoir accepter d'être examinateur de ce travail.

Mes sincères remerciements vont également à Madame Marie-Noële MAUCOURT, Anne Laplace-Chassard, Angèle Colas, Carole JEANDEL et Fanny pour leur aide, leurs conseils et leur patience.

Je remercie l'ensemble des thésards et des stagiaires du LSGA : Kassem, Elmira, Lynn, Ali, Angelica, Mireillle, Sandrine, Rawaa, Albarin, Charbel, Michel, Anis, Suzanna, Hilaire, Leatitia, Virginie, Leila, Claire, Elie, Reine, Aboubaker, Ghozlène, Lili, et Carine.

Je terminerai en exprimant de sincères remerciements à ma famille pour leur écoute, leur soutien et leur encouragement tout au long de mes pérégrinations doctorales.

Sommaire

Introduction générale 9

Revue bibliographique

I. Encapsulation des composés aromatiques 15
II. Matériaux d'encapsulation 18
II. 1. Polysaccharides 20
II. 1. 1. Amidon 21
II. 1. 2. Maltodextrines 22
II. 1. 3. Gommes 23
II. 2. Protéine 25
II. 2. 1. Protéines de blé 25
II. 2. 2. Autres protéines 26
III. Techniques d'encapsulation 27
III. 1. Procédés chimiques 30
III. 1. 1. Coacervation 30
III. 1. 2. Co-cristallisation 32
III. 1. 3. Inclusion moléculaire 33
III. 2. Procédés mécaniques 35
III. 2. 1. Atomisation (Spray-drying) 35
III. 2. 2. Séchage en lit fluidisé 38
III. 2. 3. Lyophilisation (Freeze-drying) 40
III. 2. 4. Atomisation à froid 42
III. 2. 5. Extrusion 43
III. 2. 5. 1. Extrusion simple 44
III. 2. 5. 2. Extrusion avec flux coaxial 44
III. 2. 5. 3. Extrusion centrifuge 44
III. 2. 5. 4. Extrusion à disque tournant avec un système de recyclage 45
IV. Libération contrôlée des arômes 45
IV. 1. Libération des arômes par diffusion 48
IV. 2. Libération des arômes par dégradation 50
IV. 3. Libération des arômes par gonflement 50

IV. 4. Libération des arômes par fusion 51

V. Transfert de composés d'arômes au travers des emballages 51

Matériels & Méthodes

I. Mise au point du système d'étude 58

I. 1. Préparation de la matrice modèle 58

I. 1. 1. Composition de la pâte 58

I. 1. 2. Préparation de la pâte 58

I. 1. 3. Aromatisation de la pâte 59

I. 1. 4. Conditions de cuisson 61

I. 2. Etude de l'homogénéité de la cuisson dans le four 61

I. 2. 1. Température à cœur des génoises 61

I. 2. 2. Teneur en eau 61

I. 2. 3. Coloration des génoises 61

I. 2. 4. Mesure du profil textural 63

I. 3. Influence de l'incorporation des capsules d'arôme sur la qualité des génoises 64

I. 4. Mise au point des capsules d'arômes 64

I. 4. 1. Composition et caractéristiques physico-chimiques de l'arôme viennoiserie 64

I. 4. 2. Formulation des capsules d'arôme 65

I. 4. 2. 1. Préparation des émulsions 66

I. 4. 2. 2. Lyophilisation 68

I. 4. 3. Caractérisation physico-chimique des capsules 68

I. 4. 3. 1. Teneur en eau des capsules 68

I. 4. 3. 2. Profil granulométrique 69

I. 4. 3. 3. Analyse viscosimétrique des émulsions 69

I. 4. 3. 4. Etude morphologique des capsules 70

II. Rendement d'encapsulation en arôme 71

II. 1. Formulation de l'arôme encapsulé 71

II. 2. Extraction de l'arôme encapsulé 72

II. 3. Rendement d'encapsulation 73

III. Transferts des composés d'arôme de la matrice modèle vers et au travers des emballages 74

III. 1. Stabilité des composés d'arômes dans les génoises 74

III. 2. Stabilité des composés d'arômes dans les génoises emballées 77

III. 2. 1. Caractérisation des emballages 77

III. 2. 1. 1. Rugosimétrie 79

III. 2. 1. 2. Perméabilité à la vapeur d'eau 79
III. 2. 1. 3. Perméabilité à l'oxygène 80
III. 2. 2. Impact de l'emballage sur la rétention des arômes 81
IV. Analyse statistique 82

Résultats & Discussion

I. Mise au point et caractérisation physicochimique du système d'étude 84
I. 1. Matrice génoise modèle 84
I. 1. 1. Etude de l'homogénéité du four de cuisson 84
I. 1. 2. Effet de l'aromatisation sur les propriétés physicochimiques des génoises 85
1. 2. Mise au point des capsules d'arômes 86
I. 2. 1. Caractérisation rhéologique des suspensions pour la préparation des capsules 86
I. 2. 2. Caractéristiques physicochimiques et morphologiques des capsules 88
I. 2. 2. 1. Teneur en eau des capsules 88
I. 2. 2. 2. Analyse morphologique des capsules 89
I. 3. Effet de l'incorporation des capsules d'arôme sur la qualité des génoises 91
I. 3. 1. Teneur en eau des génoises 91
I. 3. 2. Indice de coloration des génoises 92
I. 3. 3. Profil textural 95
I. 3. 3. 1. Dureté de la croûte et de la mie des génoises 95
I. 3. 3. 2. Adhésivité et cohésion de la mie des génoises 97
II. Encapsulation de l'arôme viennoiserie 100
II. 1. Effet du procédé d'encapsulation sur la rétention des molécules aromatiques 100
II. 2. Influence de la concentration en arôme des émulsions sur le rendement d'encapsulation 101
II. 3. Influence des propriétés physico-chimiques des molécules volatiles 105
III. Transferts des composés d'arôme de la matrice modèle vers et au travers des emballages 108
III. 1. Caractérisation des emballages 108
III. 2. Stabilité des arômes dans les génoises 109
III. 2. 1. Impact du mode d'incorporation des capsules dans la pâte sur la rétention des arômes 109
III. 2. 1. 1. Rétention des composés d'arôme dans la matrice alimentaire 109
III. 2. 1. 2. Libération des arômes dans l'espace de tête génoise – emballage plastique étanche 112
III. 2. 2. Rétention des arômes au cours de stockage des génoises non emballées 114

III. 2. 3. Rétention des arômes au cours de stockage des génoises emballées 116

III. 3. Stabilité des arômes dans les génoises emballées 117

Conclusion générale & perspectives 124

Références bibliographiques 128

Liste des publications et des communications scientifiques

Publications dans les revues à comité de lecture

- A. MADENE, M. JACQUOT, J. SCHER & S. DESOBRY. (2006). Flavour encapsulation & controlled release - a review. *International Journal of Food Science and Technology,* **41**, 1-21.

- A. MADENE, M. JACQUOT, J. SCHER & S. DESOBRY. Etude de l'effet de l'incorporation d'arômes encapsulés sur la couleur et la texture des génoises. *Science des Aliments* (au cours de rédaction).

Communications avec actes

- A. MADENE, M. JACQUOT, J. SCHER & S. DESOBRY. (2006). Flavouring of sponge cake : retention of encapsulated aroma compounds. 14th International Workshop on Bioencapsulation & COST 865 meeting, (Lausanne, Suisse)

- A. MADENE, M. JACQUOT, J. SCHER & S. DESOBRY. (2006). Effect of incorporation of the encapsulated flavour on the physical properties of sponge cake. 13th World Congress of Food Science & Technology, (Nantes, France).

- A. MADENE, M. JACQUOT, J. SCHER & S. DESOBRY. (2006). Encapsulation de l'arôme viennoiserie et influence de l'ajout de capsules sur les propriétés physiques des substrats humides type génoise. Séminaire annuel de l'Ecole Doctorale RP2E (Nancy, France).

Nomenclature

C	Capsules
log P	Coefficient de partage
$d_{(4,3)}$	Diamètre moyen des particules, exprimé en volume (µm)
CO_2	Dioxyde de carbone
Δa*	Ecart d'indice de rouge
Δb*	Ecart d'indice de jaune
ΔL*	Ecart de luminance
ΔE	Equation de Hunter-Scofield
bOPP	Film plastique de polypropylène co-extrudé bi-orienté
(G)	Génoise
G.A.	Gomme acacia
H.R.	Humidité relative (%)
L*	Indice chromatique (luminance)
a*	Indice chromatique (indice de rouge)
b*	Indice chromatique (indice de jaune)
M.D.	Maltodextrines
O_2	Oxygène
P_{H_2O}	Perméabilité à la vapeur d'eau ($g.j^{-1}.m^2$)
K_{O_2}	Perméance du film à l'oxygène en ($cm^3\ m^{-2}s^{-1}Pa^{-1}$)
PE/EVOH/PE/EVOH/PE	Polyéthylène/éthyle vinyle alcool/polyéthylène/éthyle vinyle alcool/polyéthylène
PM	Poids moléculaire (g/mol)
PE	Point d'ébullition (°C)
Rdt	Rendement d'encapsulation (%)

rpm	Rotation par minute
A	Surface du film, exposée aux transferts (cm^2)
(T)	Témoin
U.A.	Unité arbitraire

Introduction générale

Le consommateur est de plus en plus exigeant vis-à-vis des qualités sensorielles, odeur, saveur, texture des produits alimentaires.
Les aliments sont composés d'un grand nombre de molécules volatils et odorantes. Ces composés sont perceptibles par olfaction directe, ce qui donne l'odeur, et par olfaction rétronasale, ce qui caractérise l'arôme.

Les arômes alimentaires sont des mélanges complexes qui contiennent un grand nombre de substances aromatisantes. Ces composés sont de petites molécules, appartenant à des classes chimiques différentes, dont la propriété commune est d'être volatil. Ces petites molécules, même si elles sont présentes en faible concentration dans le produit, ne sont pas neutres vis-à-vis de la matrice alimentaire. Les interactions avec les différents constituants de la matrice déterminent, pour une partie, leur libération vers la phase gazeuse, vectrice de la molécule d'arôme vers les récepteurs olfactifs.

La grande majorité des arômes consommés par l'homme peut être présente naturellement dans les aliments ou bien se former au cours de la préparation des aliments en vue de leur consommation. Un arôme alimentaire, tel qu'il est fourni par l'industrie des arômes aux industries alimentaires, est une préparation concentrée composée de substances aromatisantes naturelles, identiques au naturel ou artificielles, nécessaires pour la production, le stockage ou l'utilisation des arômes.

Les composés d'arômes de part leurs propriétés physicochimiques sont des molécules instables et sensibles dont l'utilisation directe est difficile en aromatisation. Une étape de formulation est souvent nécessaire : l'encapsulation, qui utilise les propriétés filmogènes, absorbantes et ou émulsifiantes de macromolécules pour piéger ou enrober des composés sensibles dans une microcapsule, est une technologie de plus en plus utilisée et qui répond à plusieurs attentes. L'objectif principal de l'encapsulation est d'établir une barrière entre la substance active et son milieu environnant. Cette barrière permet une protection contre l'oxygène, l'eau, la lumière ou la chaleur et de minimiser les interactions entre le composé à protéger et les ingrédients de la matrice alimentaire. L'encapsulation permet de transformer des produits liquides en poudre afin de résoudre les problèmes liés au stockage, à la conservation, et à la commodité d'emploi. Elle assure aussi une libération contrôlée des principes actifs. Ainsi, au cours des opérations de cuisson, extrusion ou friture, les pertes aromatiques au cours de process sont complexes à gérer et obligent souvent à des surdosages importants pour apporter au produit fini la bonne balance aromatique.

Les techniques employées dans le domaine de l'encapsulation sont issues de la pharmacie. De nombreuses méthodes ont été mises au point pour protéger les principes actifs. Aujourd'hui de nouvelles applications apparaissent dans l'agroalimentaire, l'expérience des pharmaciens permettant une évolution rapide des techniques.

Il ressort que les constituants majeurs d'un aliment, protéines, matière grasse et sucres, interagissent avec les composés d'arôme, induisant une augmentation ou une diminution de leur volatilité, en fonction de leur classe chimique et de leurs propriétés thermodynamiques tels que la polarité et l'hydrophobicité (Solms *et al.*, 1973 ; Landy *et al.*, 1995 ; Jouenne & Crouzet, 2000). Des interactions spécifiques entre les agents de texture et les molécules odorantes ont été également soulignées (Godshall & Solms, 1992 ; Arvisenet *et al.*, 2002a,b). De plus, la libération des composés pendant la consommation peut être limitée par les propriétés rhéologiques de la matrice.

L'industrie agro-alimentaire met sur le marché des aliments, de plus en plus élaborés et de plus en plus complexes, susceptibles de séduire le consommateur par l'adjonction de nouveaux arômes (ex : arôme de thé ou de menthe dans les yaourts) ou des textures toujours plus innovantes et agréables. Un des facteurs clés de leur succès commercial demeure l'acceptabilité positive de ces produits par le consommateur. Selon une enquête réalisée en 2000 par le CIDIL (Centre interprofessionnel de documentation et d'information laitière), un nouvel aliment doit en premier répondre à des critères de plaisir gustatif pour 89% des consommateurs. La maîtrise des qualités organoleptiques des aliments est donc un enjeu commercial indéniable et constitue un des axes de recherche important pour ces prochaines années.

La flaveur et la texture sont deux des composantes majeures à partir desquelles s'expriment, les potentialités sensorielles d'un aliment lors de la dégustation, la flaveur englobant les perceptions de l'arôme et la saveur. Or, lors de la dégustation d'un aliment, la texture, la saveur et l'arôme sont susceptibles d'interférer les uns sur les autres par le biais d'interactions de nature physico-chimique ou sensorielles.

L'objectif de cette thèse est d'étudier la rétention d'arôme encapsulés dans une matrice alimentaire complexe type génoise. Dans ce contexte, notre étude vise une meilleure compréhension de l'effet de l'encapsulation sur la rétention et la conservation des arômes au cours de l'élaboration des génoises et de leur conservation.

Notre approche expérimentale comporte trois volets principaux :

Mise au point du système d'étude à savoir les capsules d'arômes et les génoises :

- optimiser le procédé de fabrication des génoises et étudier l'homogénéité de la cuisson dans le four ;
- optimiser le procédé d'encapsulation (lyophilisation). Dans cette partie d'étude une gamme de capsules à ratio maltodextrines/gomme acacia identique, mais de teneur en arôme différente a été établie ;
- étudier l'influence de l'incorporation des capsules de l'arôme viennoiserie sur les propriétés physiques (teneur en eau, couleur et texture) des génoises.

Détermination du rendement d'encapsulation de chaque composé volatil constituant l'arôme viennoiserie. L'effet de la teneur en arôme dans les émulsions et des propriétés physicochimiques des molécules aromatiques sur leur rétention après lyophilisation a été étudié.

Enfin, afin de mieux comprendre l'impact de l'encapsulation sur la libération des composés d'arôme au cours de la cuisson et de la conservation des génoises, nous avons comparé des génoises emballées aromatisées avec de l'arôme natif et des génoises emballées aromatisées avec de l'arôme encapsulé. La cinétique de la libération des composés volatils dans la phase vapeur a été déterminée par une analyse des molécules présentes dans l'espace de tête.

Le sujet développé dans cette thèse s'intègre dans le programme national CANAL ARLE qui implique 10 laboratoires et 17 industriels et concerne les interactions entre molécules aromatiques, matrice alimentaire et emballage. L'objectif scientifique du projet est de contribuer à la compréhension des transferts de molécules aromatiques dans les emballages et les interactions existant dans la matrice alimentaire. La migration de la molécule aromatique est modélisée en mettant l'accent sur les interactions arôme-aliment-emballage. Pour cela, il est nécessaire de mieux connaître et maîtriser la composition et la disponibilité des molécules odorantes dans l'aliment mais aussi le partage et les transferts à travers et au sein de l'emballage, et ceci pendant toute la durée de conservation du produit. Le thème particulier que nous traitons est développé en collaboration avec l'ENSBANA (laboratoire d'ingénierie moléculaire et sensorielle de l'aliment) et l'Université de Montpellier 2 (UMR INRA ingénierie des systèmes macromoléculaires).

Revue bibliographique

Selon la norme NF ISO 5492 (AFNOR, 2002), l'arôme ou l'odeur se définit comme "une propriété organoleptique perceptible par l'organe olfactif". Ces deux perceptions sont la conséquence de l'activation d'un même sens : l'odorat par les mêmes molécules : les molécules odorantes. On distingue la perception de l'odeur et de l'arôme selon que la perception est issue de l'entraînement des composés volatils dans la fosse nasale, par voie directe (ou orthonasale) lors de la respiration ou du flairage, ou par voie indirecte (ou rétronasale) lorsque l'aliment se trouve en bouche.

Les arômes jouent un rôle important dans la satisfaction du consommateur et influencent la consommation des aliments. La plupart des composés aromatiques sont produits par synthèse ou par extraction chimique. Les produits alimentaires contenant de l'arôme artificiel sont souvent évités, car les consommateurs suspectent que ces composés soient toxiques ou nocifs pour la santé (Teixeira *et al.,* 2004). Beaucoup de facteurs liés à l'arôme et/ou aux produits affectent la qualité globale de l'aliment tels que les propriétés physico-chimiques, la concentration des arômes et les interactions entre les molécules volatiles et les ingrédients de la matrice alimentaire (Landy *et al.*, 1995).

Ces molécules organiques sont de faible masse moléculaire (<400 Da), dont la tension de vapeur, à pression atmosphérique et à température ambiante, est suffisamment élevée pour qu'ils se trouvent en partie à l'état gazeux dans l'atmosphère et puissent provoquer un stimulus au contact de la muqueuse olfactive (Richard, 1992). Elles sont généralement présentes dans les aliments en très grand nombre, mais à de très faibles concentrations (variant de quelques milligrammes par tonne (ppb) à quelques milligrammes par kilogramme (ppm)). Cependant, l'incorporation d'une faible quantité d'arôme dans un aliment peut considérablement influencer la qualité du produit fini, le coût, et la satisfaction du consommateur. Les composés aromatiques appartiennent à de nombreuses classes chimiques : hydrocarbures terpéniques, alcools aliphatiques et cycliques, saturés et insaturés, esters, cétones, aldéhydes, composés soufrés ainsi que divers hétérocycles azotés et oxygénés. Cette grande diversité de structures chimiques conduit à un large spectre de propriétés physico-chimiques.

La caractérisation physico-chimique des arômes dans une matrice donnée comprend la détermination des propriétés d'équilibre et des propriétés cinétiques. Les propriétés d'équilibre rendent compte des phénomènes aux interfaces liquide-vapeur, liquide-liquide ou

liquide-solide, et les propriétés cinétiques caractérisent les vitesses de transfert des composés au sein d'une même phase (coefficient de diffusion) ou entre deux phases (coefficient de transfert).

Les composés d'arôme sont toujours des molécules volatiles, mais cette volatilité varie fortement selon la molécule et selon le milieu dans lequel elle se trouve. La volatilité d'une molécule aromatique dans un milieu donné est caractérisée par son partage, à l'équilibre, entre le milieu où elle se trouve et la phase gazeuse environnante, dans des conditions de pression et de température définies. Cet équilibre, régi par les lois de la thermodynamique, s'écrit :

$$K_{mol}^{gaz/matrice} = \left[\frac{y_i}{x_i}\right]_{Equilibre} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P^{Tot}} \qquad \text{Equation 1}$$

$K_{mol}^{gaz/matrice}$ est le coefficient de partage du composé *i* entre l'air et la matrice, *yi* et *xi* sont respectivement les fractions molaires du composé *i* dans l'air et dans la matrice (mol/mol), γi le coefficient d'activité du composé *i* dans la matrice (sans dimension), P_i^{sat} sa pression de vapeur saturante à la température du système (Pa) et P^{Tot} la pression totale dans le système (Pa).

La stabilité des arômes dans la matrice alimentaire est un paramètre important. Elle a un rapport direct avec la qualité et l'acceptabilité des produits alimentaires, mais elle reste difficile à contrôler. Certaines molécules sont plus stables dans les hydrates de carbone, c'est le cas des molécules hydrosolubles (acétate d'éthyle, diacétyle, acétoine…) et d'autres sont plus stables dans les matrices à base de lipides, c'est le cas des hydrophobes (α-citral, acide décanoïque, delta-décalactone, gamma-décalactone…). Les processus et les conditions de fabrication et de stockage, les matériaux d'emballage et les ingrédients causent souvent des modifications dans la note aromatique globale en réduisant l'intensité des composé volatils ou en produisant un défaut d'arôme (Lubbers *et al.*, 1998).

L'industrie alimentaire développe sans interruption des ingrédients, des méthodes de transformation, et des matériaux d'emballage pour améliorer la conservation et la disponibilité des arômes (Zeller & Saleeb, 1996). L'encapsulation peut s'avérer un outil intéressant afin de limiter la dégradation et la perte en arôme pendant les étapes de fabrication et le stockage.

I. Encapsulation des composés aromatiques

L'encapsulation regroupe l'ensemble des technologies permettant la préparation de microparticules individualisées, constituées d'un matériau enrobant contenant un principe actif. Le développement des produits d'encapsulation a commencé dans les années 50 avec la recherche d'enduits sensibles à la pression pour la fabrication du papier sans carbone (Green & Scheicher, 1955). L'encapsulation est utilisée dans les domaines pharmaceutique, chimique, cosmétique, agroalimentaire et dans les industries de l'imprimerie (Augustin *et al*., 2001 ; Heinzen, 2002). Dans le domaine alimentaire, les composés aromatiques et les oléorésines, les vitamines, les colorants, et les enzymes ont été encapsulés (Dziezak, 1988 ; Jackson & Lie, 1991 ; Shahidi & Han, 1993). L'encapsulation des composés volatils comporte deux étapes : la 1ère étape est l'émulsification de l'arôme en présence des matériaux d'enrobage tels qu'un polysaccharide ou une protéine. La seconde étape consiste à sécher ou refroidir l'émulsion. Les microparticules obtenues présentent deux types de morphologies soit une microcapsule, soit une microsphère (figure 1).

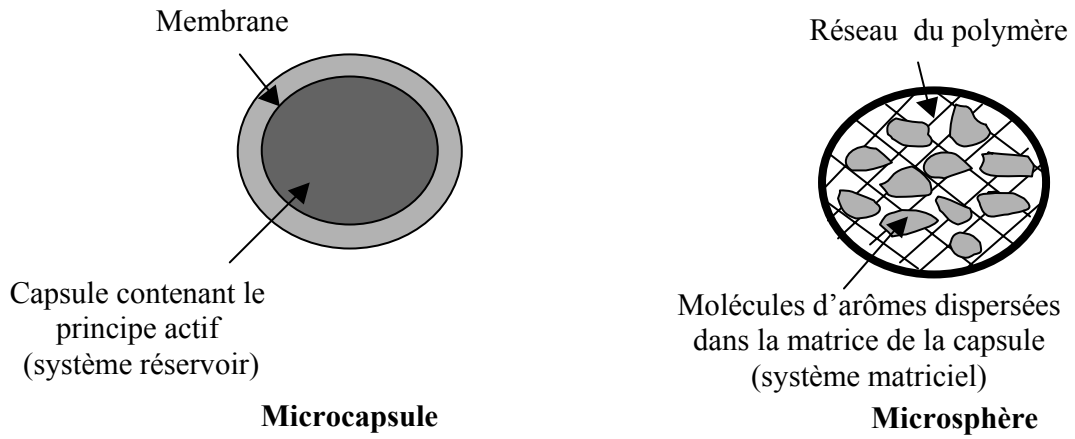


Figure 1 : Illustration schématique de l'encapsulation des arômes.

- Pour les microparticules du type réservoir, le composé aromatique est contenu dans un cœur liquide ou semi-liquide. Il est isolé de l'environnement par une membrane polymérique. Ce type de structure conduit à la production de microcapsules.

- Dans les systèmes matriciels, le composé est dispersé sous forme de gouttelettes ou de particules dans une matrice polymérique. Ils permettent la production de microsphères ou microbilles.

Chacun de ces systèmes a des avantages et des inconvénients (tableau 1).

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des systèmes réservoir et matriciel (Courraze & Porte, 1993).

	Systèmes réservoirs	**Systèmes matriciels**
Fragilité	oui	Non
Rapport composé/polymère	50 à 95%	< 30%
Cinétique de libération	constante au cours du temps	diminue au cours du temps
Considérations économiques	procédés complexes souvent coûteux	procédés simples et peu coûteux

L'objectif de l'encapsulation est, de protéger l'arôme contre les effets indésirables du milieu environnant tels que la lumière et/ou l'oxydation, minimiser les interactions entre les molécules aromatiques et les ingrédients de la matrice alimentaire tels que les protéines, les hydrates de carbone et les lipides, et cibler leur lieu d'action ou encore contrôler leur libération (Reineccius, 1991; Tari & Singhal, 2002).

Les tailles typiques ainsi que le taux d'encapsulation des procédés industriels d'encapsulation sont rapportés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Caractéristiques des principaux procédés industriels d'encapsulation.

	Méthodes d'encapsulation	**Taille des particules (µm)**	**Taux d'encapsulation (%)**	**Références**
Procédés chimiques	Coacervation simple	20 – 200	< 60	Richard & Benoît, 2000
	Coacervation Complexe	5 – 200	70 – 90	Richard & Benoît, 2000
	Inclusion moléculaire	5 - 50	5 - 10	Uhlemann *et al.,* 2002
Procédés mécaniques	Atomisation	1 – 50	< 40	Richard & Benoît, 2000
	Atomisation à froid	20 – 200	10 - 20	Uhlemann *et al.,* 2002
	Extrusion	200 – 2000	< 50	Richard & Benoît, 2000
	Séchage en lit fluidisé	> 100	60 - 90	Richard & Benoît, 2000

La conservation de l'arôme dépend d'un certain nombre de facteurs liés aux propriétés physico-chimiques du principe actif, tels que le poids moléculaire, la nature chimique, la polarité et la volatilité relative, aux propriétés des matériaux d'encapsulation, et à la nature et aux paramètres de la technologie d'encapsulation. La meilleure conception des systèmes d'encapsulation exige une bonne connaissance physico-chimique des mécanismes par lesquels les composés sont encapsulés et libérés (Chang *et al.*, 1988 ; Whorton, 1995 ; Whorton & Reineccius, 1995 ; Goubet *et al.*, 1998). Le phénomène de la libération contrôlée des arômes encapsulés intéresse de plus en plus l'industrie alimentaire (Pothakamury & Barbosa-Canovas, 1995 ; Reineccius, 1995; Pszczola, 1998 ; Brazel, 1999 ; Gibss *et al.*, 1999a ; Augustin *et al.,* 2001).

La stabilité des matrices est un état important pour préserver les propriétés des molécules aromatiques. Beaucoup de facteurs tels que la nature de la matrice (Imagi *et al*., 1992), le ratio arôme-polymère d'enrobage (Minemoto *et al.,* 1999), la méthode d'encapsulation (Minemoto

et al., 1997), et les conditions de stockage (Minemoto *et al.*, 1997 ; Yoshii *et al.*, 1997) affectent la stabilité à l'antioxydation des molécules volatiles.
Selon le procédé d'encapsulation utilisé, les matrices d'enrobage présentent diverses formes (films, sphères, particules irrégulières) et diverses structures (poreuses ou compactes, caoutchouteuse ou vitreuse, amorphe ou cristalline). Les propriétés physiques des capsules peuvent influencer la diffusion des arômes ou des substances externes (l'oxygène, solvant) et la stabilité du produit alimentaire durant le stockage.

Cette revue bibliophilique décrit les applications et les avantages des technologies d'encapsulation et de donner une perspective industrielle critique. De plus nous nous attacherons à caractériser les différents matériaux d'encapsulation avec leurs principales applications, et de décrire le mécanisme de libération de l'arôme dans le produit alimentaire au cours de la consommation.

II. Matériaux d'encapsulation

Le composé aromatique à protéger est piégé ou enrobé dans une membrane qui l'isole du milieu extérieur. La taille de la microparticule formée peut changer de quelques millimètres à moins d'un micromètre (Crouzet, 1998). Dans de tel système, le principe actif peut être entouré par une membrane d'épaisseur uniforme ou non uniforme.

Il existe un nombre limité de méthodes d'encapsulation (Versic, 1988), mais une énorme gamme de différents matériaux peut être employée comprenant des protéines, des hydrates de carbone, des lipides, des gommes et de la cellulose (Brazel, 1999).

On peut trouver un ou plusieurs types de matériaux d'encapsulation. En agroalimentaire, le choix des matériaux est lié à des conditions. En effet, les polymères doivent appartenir à une liste positive d'autorisation, être approuvés par le F.D.A. (USA) ou E.F.S.A. (Europe), comestibles, non réactifs et souvent sans goût particulier. De plus, le passage à une production industrielle implique un coût modéré.

Chaque groupe de matériaux a des avantages et des inconvénients. Pour cette raison, beaucoup de polymères d'enrobage sont des formulations composées de plusieurs matériaux.

Le choix de ces polymères dépend d'un certain nombre de facteurs liés aux objectifs et aux conditions d'utilisation du produit; à la nature du polymère; au procédé d'encapsulation, au coût d'utilisation (Amrita *et al.*, 1999).

Pour l'encapsulation des composés aromatiques, le polymère d'encapsulation doit satisfaire certaines exigences telles que : la non réactivité avec le principe actif; présenter une forme facile à manipuler, avoir une faible viscosité à des concentrations élevées afin de permettre une élimination complète du solvant pour les processus ayant besoin d'une phase de desolvatation; apporter à la substance active une protection maximale contre les facteurs externes indésirables; assurer des bonnes propriétés d'émulsification; et avoir un comportement efficace de redispersion afin d'assurer une libération contrôlée de l'arôme (Trubiano & Lacourse, 1988 ; Shahidi & Han, 1993).

Une bonne connaissance des interactions physico-chimiques qui peuvent être produites entre les composés aromatiques et les ingrédients de la matrice alimentaire telles que les lipides (Solms *et al.*, 1973 ; Maier, 1975), les polysaccharides (Langourieux & Crouzet, 1994) et les protéines (Kinsella & Damadoran, 1980 ; O'Neill, 1996), est exigée pour contrôler l'aromatisation des aliments.

Les supports utilisés pour l'encapsulation des arômes apportent diverses propriétés :

- pouvoir filmogène, qui permet de former un film qui attribue aux capsules une fonction barrière aux composés d'arômes, à l'oxygène, à la lumière et à l'humidité ;
- pouvoir émulsifiant, qui favorise une dispersion optimale du principe actif dans la matrice.

Les caractéristiques des polymères d'encapsulation employés dans le domaine des arômes sont rapportées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques des matériaux d'encapsulation des arômes.

Matériaux d'encapsulation	Intérêt
Maltodextrines (DE < 20)	Filmogène
Sirop de glucose (DE > 20)	Filmogène, pouvoir réducteur
Amidon modifié	Très bon émulsifiant
Gomme arabique	Emulsifiant, filmogène
Cellulose modifiée	Filmogène
Gélatine	Emulsifiant, filmogène
Cyclodextrines	Encapsulant, émulsifiant
Lécithines	Emulsifiant
Protéines laitières	Bon émulsifiant
Matières grasses hydrogénées	Barrière à l'oxygène et à l'eau

II. 1. Polysaccharides

Les polysaccharides sont employés intensivement dans l'encapsulation notamment dans le séchage par atomisation de principes actifs (Reineccius, 1991 ; Kenyon, 1995 ; McNamee *et al.*, 1998, O'zgûr & Mustafa, 2005).

L'amidon, les maltodextrines, le sirop de glucose et la gomme acacia sont beaucoup utilisés en alimentaire. L'avantage majeure de ces matériaux réside dans leur diversité, leur capacité

de lier les arômes et leur prix réduit (Dziezak, 1988 ; Mutka & Nelson, 1988). En outre, ces matériaux possèdent une faible viscosité et une bonne solubilité.

II. 1. 1. Amidon

L'amidon et les ingrédients à base d'amidon (amidons modifiés, maltodextrines, β-cyclodextrine) sont largement répandus dans l'industrie alimentaire pour maintenir et protéger les composés volatils. Ils peuvent agir en tant que matériaux d'encapsulation, et également en tant que stabilisateurs d'émulsion. De nouveaux matériaux d'amidon avec de micropores ont été créés dans le but d'améliorer la conservation d'arôme (Golovnya *et al*., 1998; Glenn & Stern, 1999; Thomas & Atwell, 1999).

Les amidons sont essentiellement constitués de deux homopolymères de D-glucose : l'amylose et l'amylopectine. Le ratio entre les deux composants dépend de l'origine botanique de l'amidon, mais en règle générale, l'amylopectine est majoritaire. Mais par exemple, l'amidon de maïs cireux contient essentiellement de l'amylopectine.
L'amylose se présente sous la forme d'une chaîne linéaire de 500 à 6000 unités de D-glucose. Les chaînes d'amylose adoptent des conformations hélicoïdales, maintenues par des liaisons hydrogènes entre les unités glucosiles. Ces hélices forment des cavités hydrophobes susceptibles de complexer de nombreux composés. L'amylopectine est une macromolécule ramifiée en grappe, d'une masse moléculaire 10 à 1000 fois plus élevée que celle de l'amylose.

Afin d'améliorer les propriétés technologiques et fonctionnelles des amidons natifs, de nouveaux amidons ont été développés par modifications chimiques et/ou physiques telles que la réticulation, la stabilisation ou la pré-gélatinisation. En règle générale, quelque soit le traitement de l'amidon et la teneur en amylose, la rétention augmente avec la polarité du composé d'arôme. Ainsi, Boutboul *et al*., (2002b) ont étudié l'influence de la teneur en amylose et des caractéristiques physiques (surface spécifique, forme et taille des granules) d'amidons de maïs d'origine différente et ayant subi des traitements différents. Les auteurs constatent que l'ordre croissant de la rétention correspond à l'ordre de polarité croissante, avec d-limonène < hexanoate d'éthyle < octanal < 1-hexanol.

De nombreuses études ont porté sur les interactions entre les composés d'arôme et les amidons. Elles soulignent l'importance de l'origine botanique des amidons, des traitements appliqués ainsi que de la nature des composés d'arôme (Langourieux & Crouzet, 1994 ; Arvisenet *et al*., 2002b ; Heinemann *et al*., 2003).

Les interactions arôme-amidon suivent deux modèles. D'une part, le composé aromatique est entouré par l'hélice d'amylose par des liaisons hydrophobes, connue sous le nom de complexe d'inclusion. D'autre part, il existe des interactions polaires qui comportent des liaisons hydrogènes entre les groupes d'hydroxyles d'amidon et les composés aromatiques (Arvisenet *et al*., 2002a ; Boutboul *et al*., 2002a). La faculté de l'amylose à former des complexes d'inclusion avec les composés aromatiques de différentes classes chimiques (ligands) a été soulignée par plusieurs travaux (Kuge & Takeo, 1968 ; Solms, 1986 ; Escher *et al.*, 2000 ; Wulff *et al*., 2005).
La stabilité des complexes d'inclusion est corrélée aux dimensions de l'hélice qui dépendent des dimensions du ligand. Les ponts hydrogène formés entre les unités glucose adjacentes, les forces hydrophobes et les interactions dipolaires, créés entre le ligand et la macromolécule, seraient à la base de la stabilité de la structure. La polarité plus forte et la solubilité des composés d'arôme, en plus de leur forme et de leur taille, influencent la structure et la stabilité des complexes formés.
La complexation de l'arôme avec l'amylose peut être définie comme un principe d'encapsulation pour des aliments dont la libération contrôlée du principe actif est désirée (Heinemann *et al*., 2005).

D'autres études suggèrent l'existence d'interactions entre les composés d'arôme et l'amylopectine (Langourieux & Crouzet, 1994 ; Arvisenet *et al*., 2002b). Ainsi, la rétention de l'acétate d'isoamyle en présence de maïs cireux, constitué uniquement d'amylopectine, confirme cette hypothèse (Langourieux & Crouzet, 1994).

II. 1. 2. Maltodextrines

Les maltodextrines sont obtenues par l'hydrolyse acide ou enzymatique de l'amidon et elles se différencient par leur teneur en dextrose équivalent (DE), qui est une mesure du degré d'hydrolyse des polymères d'amidon.

En tant que matériaux d'encapsulation des principes actifs, les maltodextrines présentent un bon compromis entre le coût et l'efficacité. Elles présentent une saveur douce, une basse viscosité à un rapport élevé en matière sèche et sont disponibles avec différents poids moléculaires (Apintanapong & Noomhorm, 2003). Cependant, leurs principaux inconvénients résident dans leur faible capacité d'émulsification et leur faible conservation des composés volatils (Reineccius, 1991).
La conservation des composés aromatiques dépend du DE des maltodextrines (Bangs & Reineccius, 1981 ; Anandaraman & Reineccius, 1986 ; Yoshii *et al*., 2001). Le poids moléculaire des maltodextrines est un outil intéressant pour prévoir leurs propriétés fondamentales mais jusqu'ici elles ont été seulement appliquées dans des cas particuliers et spécifiques (Striegel *et al*., 1998 ; Wang & Wang, 2000 ; White *et al*., 2003).

Jouquand *et al*., (2004) ont étudié la conservation d'un certain nombre de composés aromatiques (hexanal, t–2-hexenal, éthyle butanoate et 1-hexanol) introduits dans une solution de maltodextrines (DE 5) en utilisant la méthode de PRV (phase ratio variation) à 60, 70 et 80°C. Dans de tel système il s'est avéré que la conservation des arômes dépend de son degrés d'hydrophobicité et est favorisée par l'augmentation de la température (de 60 à 80°C).

II. 1. 3. Gommes

Les hydrocolloïdes peuvent influencer la libération des arômes en retardant leur diffusion, ceci est dû notamment à leur effet sur la viscosité (Godshall, 1997). En effet, la concentration des molécules volatiles dans la phase gazeuse diminue quand la viscosité augmente.

La gomme arabique est la gomme la plus utilisée dans l'encapsulation d'arômes. Elle consiste en un exsudat de sève obtenu par incision du tronc et des branches de certains acacias dont principalement l'Acacia du Sénégal. Elle est récoltée principalement en Afrique saharienne, (Maghreb, Mali, Sénégal, Tchad, Egypte, Soudan...).

La gomme arabique est un hydrocolloïde fortement ramifié. Sa structure typique consiste en trois fractions :

- fraction arabinogalactane correspondant à 90% de la molécule, fraction à faible poids moléculaire (300 000) et faible teneur en protéines (0,5%) ;

- fraction arabinogalactoprotéine correspondant à 9% de la molécule, son poids moléculaire est élevé (1,5 millions) avec une forte teneur en protéines (50%) ;
- fraction glycoprotéique ne représentant que 1% de la molécule.

La fraction protéique assure la liaison entre les différents monomères d'arabinogalactane. Après hydrolyse en milieu acide, la gomme est dégradée en arabinose, galactose, rhamnose et acide glucuronique.

La gomme arabique est recherchée principalement pour ses propriétés émulsifiantes et filmogènes. Elle est idéalement convenue à l'encapsulation des arômes grâce à son bon pouvoir émulsifiant qui empêche la perte des molécules volatiles. Sa solubilité, sa basse viscosité, ces caractéristiques d'émulsification et sa bonne conservation des composés volatils la rendent très souple pour la plupart des méthodes d'encapsulation. Cependant, son application dans l'industrie alimentaire est limitée, du fait qu'elle est plus chère que la maltodextrine (Kenyon, 1995 ; Shiga *et al*., 2001). De plus, sa disponibilité et son coût sont sujets à des fluctuations. Pour palier à ce problème, la gomme arabique est souvent associée à la maltodextrine. En effet, plusieurs études ont montrées l'efficacité du mélange des maltodextrines avec de la gomme arabique dans la rétention et la protection de la matière active encapsulée.

Krishnan *et al.*, (2005) ont montré que pour l'encapsulation d'oléorésine de cardamome, la gomme arabique s'avère le meilleur matériau d'enrobage en comparaison avec les maltodextrines et l'amidon modifié.

Pour l'encapsulation d'huile de cadamom par atomisation, le mélange de gomme arabique avec des maltodextrines étaient prometteur en tant que matériaux d'enrobage, donnant une viscosité acceptable (Sankarikutty *et al.*, 1988). Les capsules à base de maltodextrines et de gomme arabique obtenues par atomisation possèdent une taille qui varie généralement entre 10 - 200µm. Dans ce système, la conservation des composés volatils, qui est généralement > 80%, dépend de la température d'entrée de l'air dans la chambre d'atomisation, de la concentration de l'émulsion, de la viscosité et du ratio gomme arabique/maltodextrines (Williams & Phillips, 2000).

Yoshii *et al.,* (2001) ont étudié la libération des arômes encapsulés par atomisation dans une matrice à base de gomme arabique et de maltodextrines, en fonction de l'humidité relative de

stockage. Ces auteurs ont montré que la libération du butyrate éthylique diminue avec l'augmentation de la concentration en maltodextrine dans la solution initiale.

Apintanapong & Noomhorm (2003) ont employé différents rations gomme arabique/maltodextrines afin de trouver la meilleure combinaison permettrant une meilleure conservation du 2-acetyl-1-pyrroline. Les combinaisons de 70/30 de gomme arabique et de maltodextrine ont donné les meilleures capsules.

Le mélange de ces deux matériaux est aussi efficace pour l'encapsulation par atomisation et par séchage en lit fluidisé d'huile d'origine végétale (Fuchs *et al.*, 2006).

II. 2. Protéines

Les protéines telles que les caséinates de sodium, les isolats de protéine du blé, et les isolats de protéine de soja ont été employées comme matériaux d'encapsulation (Kim *et al*., 1996). Ceci est associé à leurs propriétés amphiphiles, leurs capacités d'interagir sur des différents types de molécules, leur grand poids moléculaire, et la flexibilité de leurs chaînes moléculaires. Ces polymères possèdent aussi d'excellentes propriétés fonctionnelles telles que la solubilité, la viscosité, l'émulsification, et les propriétés filmogènes.

Pendant la formation de l'émulsion, les molécules de protéines s'adsorbent rapidement à l'interface huile-eau nouvellement formée, ce qui permet de protéger les gouttelettes du principe actif contre les phénomène de coalescence et d'offrir une bonne stabilité physique de l'émulsion pendant les étapes de fabrication et de stockage de la matrice (Dalgleish, 1997 ; Dickinson, 2001).

II. 2. 1. Protéines de blé

Les protéines de blé présentent des propriétés fonctionnelles intéressantes pour l'encapsulation des arômes (Amrita *et al.*, 1999). Les applications de ces protéines comme polymère d'enrobage ont été rapportées par plusieurs auteurs (Moreau & Rosenberg, 1993 ; Young *et al.,* 1993a,b; Rosenberg & Young, 1993 ; Sheu & Rosenberg, 1995 ; Moreau & Rosenberg, 1996; Rosenberg & Sheu, 1996 ; Rosenberg, 1997 ; Heelan & Corrigan, 1998 ; Moreau & Rosenberg, 1998, 1999). Elles sont disponibles sous forme d'isolats de protéine (95-96% de protéines) ou de concentré protéique, (WPC-50, WPC-70).

- L'isolat de protéine de blé fournit de bonnes propriétés barrière à l'oxygène pour les huiles essentielles d'orange encapsulées (Kim & Morr, 1996) et un bon rendement d'encapsulation des arômes par atomisation.

- Le concentré protéique de blé offre des propriétés de surface intéressantes pour stabiliser les émulsions. Cependant, Fäldt & Bergenstahl, (1996) ont rapporté que lors de l'encapsulation d'huile de soja, l'efficacité du concentré protéique de blé dans la conservation de la matière encapsulée est faible par rapport aux caséinates de sodium.

La combinaison des protéines de blé avec des hydrates de carbone a été employée comme matériaux d'encapsulation des composés volatils (Young *et al.,* 1993b ; Sheu et Rosenberg, 1995). Dans de tels systèmes, les protéines de blé servent d'émulsifiant et d'agent filmogène tandis que les hydrates de carbone agissent en tant que matériaux permettant la formation de la matrice (Sheu & Rosenberg, 1998).
Parmi les protéines de blé, la β-lactoglobuline possède des propriétés d'émulsification intéressantes. Elle est en grande partie utilisée dans l'industrie alimentaire (Jouenne & Crouzet, 2000), et intensivement étudiée pour ces propriétés de liaison (hydrophobe et hydrogène) (Guichard, 2006).

II. 2. 2. Autres protéines

Les protéines de soja et les dérivés de gélatine peuvent aussi former des émulsions stables en présence de composés volatils. Cependant, leur coût élevé limite leurs applications potentielles dans le domaine de l'encapsulation (Bangs & Reineccius, 1988).
La gélatine est largement utilisée dans le coacervation complexe (Ducel *et al.,* 2004). C'est un matériau hydrosoluble ayant la capacité de former une matrice quand un mélange d'arôme, d'eau, et d'encapsulant est atomisé (Lee *et al*., 1999). Les capsules d'arôme à base de gélatine peuvent être employées en alimentaire (Gourdel & Tronel, 2001).
La gélatine peut être associée à d'autres matériaux d'enrobage. Ainsi des capsules d'arôme ont été fabriquées à partir des coacervats de gélatine et de carboxyméthylcellulose (Bakker *et al*., 1999), et à partir d'un mélange de gélatine et de saccharose afin d'encapsuler le lycopène par atomisation (Shu *et al*., 2006).

L'addition de gélatine (1%) dans un mélange de maltodextrines et de gomme arabique pour l'encapsulation du butyrate éthylique par atomisation permet d'augmenter la conservation de cette molécule volatile et de lui offrir une meilleure libération contrôlée. Dans ce cas, la gélatine favorise la formation de la croûte sur la surface des gouttelettes (Yoshii *et al*. 2001).

Les propriétés amphiphiles et les propriétés d'émulsification des caséinates de sodium semblent offrir des caractéristiques physiques et fonctionnelles suffisantes pour l'encapsulation des arômes (Hogan *et al*., 2001). Ces protéines permettent une bonne conservation des huiles essentielles d'orange (Kim & Morr, 1996). Pour l'encapsulation des arômes à l'état liquide, les caséinates de sodium sont plus efficaces que les protéines de blé (Keogh *et al.,* 1999 ; Millqvist-Fureby *et al.,* 1999). Cependant, un mélange de caséine et d'hydrates de carbone, tels que le sirop de maïs et les maltodextrines, peut être rentable et fonctionnel dans l'encapsulation des arômes (Hogan *et al.*, 2001).

III. Techniques d'encapsulation

L'encapsulation des arômes peut être réalisée par une diversité de méthodes. L'illustration schématique des différents procédés d'encapsulation des composés aromatiques est représentée sur la figure 2. Les deux principaux processus industriels sont l'atomisation et l'extrusion (Beristain *et al*., 1996 ; Goubet *et al*., 1998). Cependant, la lyophilisation, la coacervation et les techniques d'adsorption sont également employées.
Les principales applications des différentes techniques d'encapsulation sont rapportées dans le tableau 4.

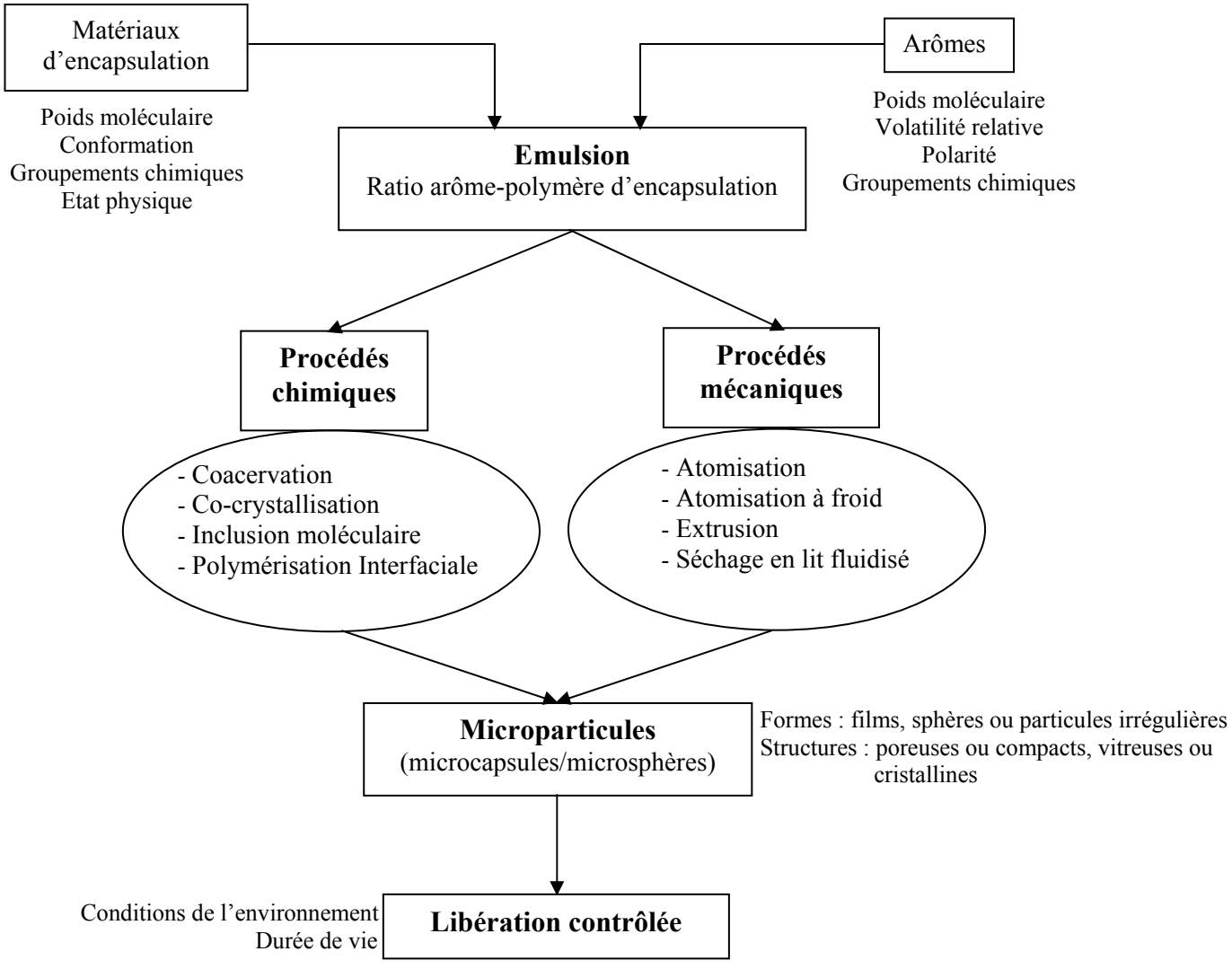

Matériaux d'encapsulation
Poids moléculaire
Conformation
Groupements chimiques
Etat physique
Arômes
Poids moléculaire
Volatilité relative
Polarité
Groupements chimiques
Emulsion
Ratio arôme-polymère d'encapsulation
Procédés chimiques
- Coacervation
- Co-crystallisation
- Inclusion moléculaire
- Polymérisation Interfaciale
Procédés mécaniques
- Atomisation
- Atomisation à froid
- Extrusion
- Séchage en lit fluidisé
Microparticules
(microcapsules/microsphères)
Formes : films, sphères ou particules irrégulières
Structures : poreuses ou compacts, vitreuses ou cristallines
Conditions de l'environnement
Durée de vie
Libération contrôlée

Figure 2 : Illustration schématique des différents procédés d'encapsulation des composes aromatiques.

Tableau 4 : Domaine d'application des différentes méthodes d'encapsulation dans l'industrie alimentaire.

Techniques d'encapsulation	**Type de capsule**	**Domaine d'application**
Coacervation	Pâte/poudre/capsule	Chewing-gum, biscuiterie.
Atomisation	Poudre	Confiseries, Poudre de lait, boissons instantanées.
Séchage en lit fluidisé	Poudre/granule	Plats préparés, tisanes, confiseries.
Atomisation à froid	Poudre	Plats préparés, glaces.
Extrusion	Poudre/granule	Boissons instantanées, thé, confiserie.

Inclusion moléculaire	Poudre	Confiserie, boissons instantanées, snacks extrudés, biscuiterie.

III. 1. Procédés chimiques

III. 1. 1. Coacervation

La coacervation est un phénomène se produisant dans les solutions colloïdales. Le mot coacervation provient du latin *acervus* qui signifie agrégat et du préfixe *co* qui exprime l'association de macromolécules. Lorsqu'une solution colloïdale est soumise à des modifications environnementales (pH, température), les forces d'attraction entre molécules deviennent supérieures aux forces de liaison molécules-solvant entraînant une désolvatation de la solution.

A l'issue de ce phénomène, deux phases se présente dans le milieu :

- l'une riche en polymère et pauvre en solvant, le coacervat ;
- l'autre pauvre en polymère et riche en solvant, le surnageant.

Cette technique est souvent considérée comme la méthode originale d'encapsulation (Risch, 1995). Elle était le premier processus d'encapsulation étudié et initialement utilisé par Green & Scheicher (1955) pour produire des capsules de colorant sensibles à la pression pour la fabrication du papier sans carbone.

Le principe actif employé dans la coacervation doit être compatible avec le polymère d'enrobage, et insoluble (ou à peine soluble) dans le milieu de coacervation. Tolstuguzov & Rivier (1997) ont décrit un procédé pour encapsuler des particules solides dans des protéines.

La matière active a été ajoutée dans une solution de protéine mélangée avec des polysaccharides et maintenue à un pH plus grand que le point isoélectrique de la protéine. Dans de telles conditions, une séparation de phase apparaît.

La coacervation peut être simple ou complexe :

- la coacervation simple implique seulement un seul polymère avec un ajout d'agents fortement hydrophiles dans la solution colloïdale ;
- la coacervation complexe, deux ou plusieurs types de polymères sont employés.

L'arôme à encapsuler est présent dans le mélange pendant que la coacervation se produit. Les noyaux des coacervats sont adsorbés à la surface des composés volatils (figure 3). Cependant, l'arôme peut être également ajouté pendant ou après la séparation de phase, mais le mélange de coacervation doit être continuellement agité (Arshady, 1999).

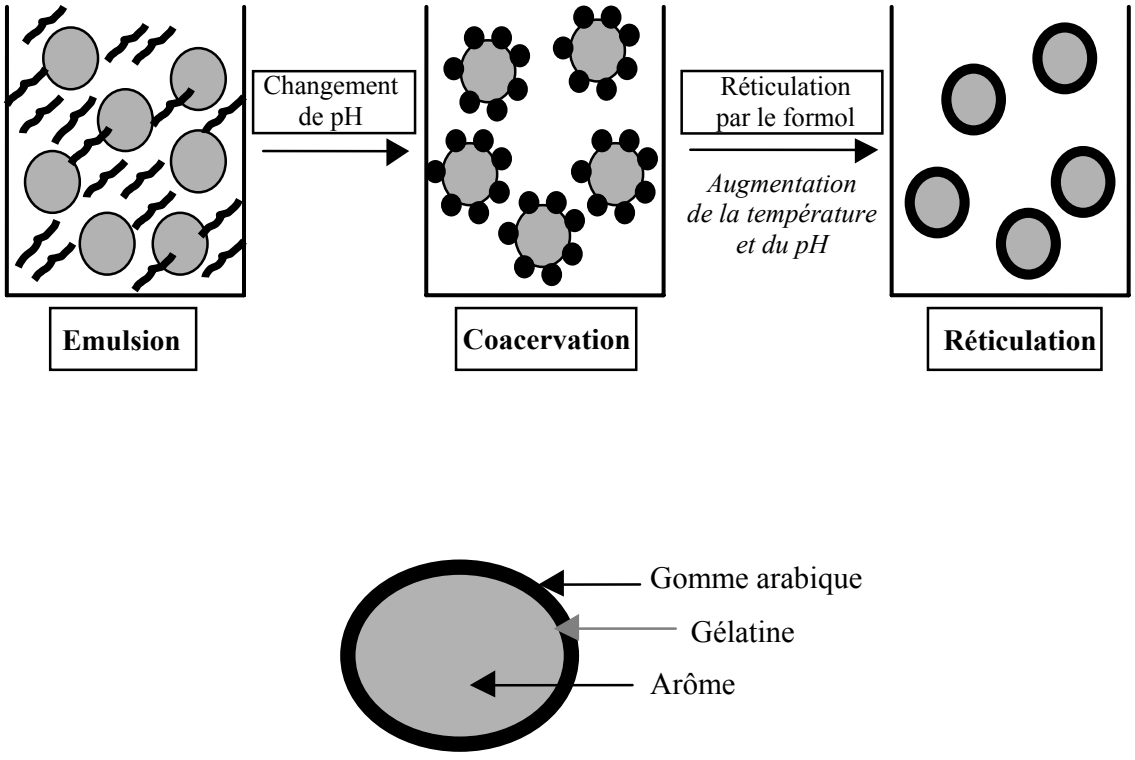


Figure 3 : Principe de la méthode de coacervation complexe.

Ce procédé de séparation de phase est fondamentalement identique à celui pratiqué dans le fractionnement de polymère. La gélatine forme des coacervats complexes avec les polysaccharides anioniques tels que la gomme gellane. Pendant l'abaissement graduel du pH jusqu'au 4.5, les capsules se forment du fait que le coacervat (gélatine positivement chargée et gomme gellane négativement chargée) se dépose autour des gouttelettes d'arôme (King, 1995).
L'efficacité de la coacervation en tant que méthode d'encapsulation dépend de nombreux facteurs, et principalement de la mouillabilité du coacervat sur la substance active. Si le coacervat ne mouille pas suffisamment la molécule à encapsuler, il n'y aura que des encapsulations partielles voire aucune encapsulation (Thomasin *et al.*, 1997).

Cette technologie n'a pas été généralement employée dans l'industrie alimentaire à cause de sa complexité et de son coût élevé (Soper, 1995 ; Tuley, 1996). L'optimisation de la concentration en matériaux d'encapsulation dans l'émulsion et du processus de coacervation est compliquée à gérer. Les autres inconvénients de cette méthode résident dans les risques associés à l'évaporation des molécules volatiles et à l'oxydation dû à la présence de résidus de la matière active sur la surface des capsules (Flores *et al*., 1992). En plus, les coacervats complexes sont fortement instables et de ce fait, des agents chimiques toxiques, tels que le glutaraldéhyde, sont nécessaires pour les stabiliser (Sanchez & Renard, 2002).

III. 1. 2. Co-cristallisation

Parmi divers processus d'encapsulation des arômes, la co-cristallisation offre une bonne alternative économique et flexible du fait de sa simplicité (Jackson & lie, 1991 ; Chen, 1994). Nombreuses études ont été effectuées sur l'encapsulation des principes actifs par co-cristallisation (Chen *et al.*, 1988 ; Beristain *et al*., 1994; Beristain *et al.*, 1996). De nombreux produits peuvent être encapsulés par co-cristallisation tels que les jus de fruit, les huiles essentielles et les arômes (Chen *et al*., 1988).

Ce procédé consiste à introduire l'arôme dans un sirop de saccharose en solution saturée. La cristallisation spontanée du sirop de saccharose sursaturé est réalisée à hautes températures (au-dessus de 120°C) et à faible humidité (95-97° Brix). Les composés aromatiques sont ajoutés durant la cristallisation spontanée (Bhandari *et al.*, 1998). La structure cristallisée du

saccharose est modifiée, et les petits agrégats de cristaux qui piègent les arômes par inclusion ou par occlusion servent à augmenter la stabilité du principe actif (Mullin, 1972 ; Chen *et al.*, 1988). Le produit granulaire obtenue possède une faible hygroscopicité, une bonne fluidité, et des propriétés de dispersion intéressantes (LaBell, 1991 ; Quellet *et al*., 2001). Cependant, durant ces étapes, l'arôme à l'état liquide est transformée en granules secs et les composés sensibles à la chaleur peuvent être ainsi dégradés (Bhandari *et al*., 1998).

Beristain *et al*., (1996) ont comparé l'encapsulation des huiles essentielles d'écorce d'oranges par différentes méthodes. La co-cristallisation permet de mieux conserver les capsules produites en comparaison avec l'atomisation et l'extrusion.
Cependant, pour les produits co-cristallisés, l'addition d'un antioxydant est nécessaire afin d'empêcher l'oxydation de la matière active pendant le stockage.

III. 1. 3. Inclusion moléculaire

Les cyclodextrines sont obtenues par traitement enzymatique des molécules d'amidon. Ce sont des polymères cycliques comportant six, sept ou huit résidus glucose correspondant aux α-, β- et γ-cyclodextrines. La structure de la molécule de β-cyclodextrine est représentée dans la figure 4. Leur caractéristique et leur utilisation dans l'encapsulation des principes actifs ont été décrites (Hedges & McBride, 1999).

Ces matériaux comportent une cavité centrale hydrophobe dans laquelle peuvent se loger des molécules en fonction de leur polarité et de leur encombrement stérique conduisant à la formation de complexes d'inclusion. L'affinité du principe actif pour les cavités des diverses cyclodextrines dépend de la stéréochimie et des forces d'interaction des molécules impliquées (Charumanee *et al*., 2006).

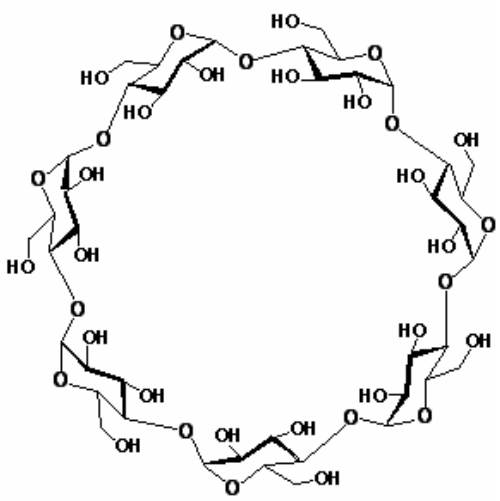


Figure 4 : Structure de la molécule de β-cyclodextrine.

La cavité intérieure de la β-cyclodextrine, présente des dimensions moléculaires permettant l'inclusion totale ou partielle d'une molécule aromatique. La cavité centrale de la molécule crée un environnement relativement hydrophobe, tandis que la surface externe possède un caractère hydrophile. Cette conformation unique est en grande partie responsable des caractéristiques physico-chimiques des cyclodextrines (Shieh & Hedges, 1996 ; Steinbock *et al*., 2001). Selon Goubet *et al*., (1998) la conservation des composés aromatiques peut être influencée par le poids moléculaire et la forme, l'encombrement stérique, les fonctionnalités chimiques, la polarité, et la volatilité des composés à encapsuler. En effet, si la molécule volatile est petite comparée à la cavité, le potentiel de cette molécule à interagir avec la cyclodextrine ne sera pas total (Hedges *et al.,* 1995). La présence d'eau ou de hautes températures est exigée pour libérer la substance active une fois complexée (Reineccius *et al.*, 2002).

Parmi les méthodes qui permettent de complexer la β-cyclodextrine avec les composés aromatiques, on peut citer la filtration. Dans ce cas les cyclodextrines et les molécules aromatiques sont remués dans une solution aqueuse et le précipité formé est séparé par filtration (Bhandari *et al.,* 1999).

L'addition des maltodextrines et de la β-cyclodextrine en tant qu'agents stabilisants ou d'épaississements permet de mieux conserver les composés aromatiques dans les matrices alimentaires pendant les processus thermiques de fabrication (Jouquand *et al*., 2004).

La non toxicité des cyclodextrines leur permet une large application dans les technologies pharmaceutiques et alimentaires (Reineccius & Risch, 1986 ; Loftsson & Kristmundsdottir, 1993 ; Reineccius *et al*., 2002). Cependant, les principales limites de leur utilisation restent le coût, la limite concernant la teneur en matière active liée à la stoechiométrie des complexes, la faible solubilité des complexes à cause de la faible solubilité des cyclodextrines dans l'eau. De plus, certaines molécules de petites tailles (esters, aldéhydes) ou polaires (acides, diacétyle) sont peu ou pas incluses.

III. 2. Procédés mécaniques

Diverses méthodes de séchage produisent des capsules amorphes avec des propriétés physiques (la taille des particules, la structure, la surface, et la porosité) (Aguilera *et al*., 2003 ; Miao & Roos, 2006), et comportements thermiques différentes (Miao & Roos, 2004).

III. 2. 1. Atomisation (Spray-drying)

Le séchage par atomisation est l'un des processus commerciaux largement utilisé pour l'encapsulation d'arômes (Deis, 1997). Les avantages de cette méthode sont liés à la disponibilité de l'équipement, le faible coût du processus, le choix divers des matériaux d'enrobage, la bonne conservation des molécules volatiles, la bonne stabilité du produit fini, et la production à grande échelle en mode continu (Reineccius, 1989). Cette technologie d'encapsulation fournit aussi une bonne conservation des composés aromatiques pendant le séchage (Dziezak, 1988 ; Teixeira *et al*., 2004). Re-Mi (1998) et Sharma & Tiwari (2001) ont présenté une revue détaillée sur l'encapsulation par atomisation.

Cette technique comporte la dispersion de la substance active dans un matériau d'enrobage, suivi de la pulvérisation du mélange dans une chambre de dessiccation (Dziezak, 1988 ; Watanabe *et al*., 2002). La pulvérisation s'effectue soit par passage à travers une buse d'atomisation, soit par un système de type disque tournant ou buse rotative. Les capsules

produites sont collectées à la base de la chambre de dessiccation après séparation du flux d'air par passage dans un cyclone.

La conservation des composés volatils pendant l'encapsulation par atomisation peut être affectée par les propriétés physcio-chimiques du polymère d'enrobage et du principe actif, la teneur en matière sèche présente dans le dessiccateur, et par les températures de séchage (Reineccius & Coulter, 1969 ; Menting *et al.*, 1970 ; Bomben *et al.*, 1973 ; Leahy *et al*., 1983 ; Rosenberg, 1985 ; Reineccius, 1988 ; Rosenberg *et al*., 1990 ; Desobry *et al*., 1997).

Les propriétés fonctionnelles des matériaux d'encapsulation incluent une hydrosolubilité élevée, une basse viscosité à une concentration élevée en matière sèche, une émulsification efficace, des propriétés filmogènes, et des propriétés de séchage efficaces (Reineccius, 1988, Re-Mi, 1998). Lorsque des principes actifs, possédant une faible solubilité dans l'eau, sont encapsulés par atomisation, les capsules formées ont une structure type matrice. Dans de telles conditions, les molécules à encapsuler sont dispersées en petites gouttelettes dans le réseau de la matrice. Les microstructures des capsules produites par atomisation sont affectées par la composition et les propriétés des matériaux d'encapsulation, le ratio principe actif-polymère enrobant, les paramètres de l'atomisation et du séchage, et les conditions de stockage (Buma & Henstra, 1971a,b ; Kalab, 1979 ; Greenwald, 1980 ; Greenwald & King, 1982 ; Keith, 1983 ; Mistry *et al.,* 1992 ; Rosenberg & Young, 1993 ; Young *et al.,* 1993a,b). Le degré de conservation des arômes encapsulés par atomisation dépend fortement de la teneur en eau des capsules et de l'humidité du lieu de stockage.

Soottitantawata *et al*., (2005a) ont étudié l'encapsulation du d-limonène par atomisation. Ces auteurs se sont intéressés aux effets de la taille des gouttelette constituant l'émulsion, de la taille des particules de poudre, et aussi des divers types de matériaux d'encapsulation (gomme arabique, maltodextrines et amidon modifié) sur la stabilité des capsules, notamment sur les caractéristiques de libération et sur la stabilité oxydante de la molécule pendant le stockage. Ils ont constaté une diminution de la perte en arôme et de l'oxydation avec l'augmentation de la taille de l'émulsion et des particules de la poudre.

Les limites du séchage par atomisation se situent au niveau de la perte des molécules aromatiques ayant un faible point d'ébullition et de la présence des résidus d'arôme en surface des capsules, qui peuvent favoriser l'oxydation et provoquer un changement de la note aromatique du produit alimentaire (Dziezak, 1988 ; Desobry *et al*., 1997).

D'autres inconvénients de l'encapsulation des arômes par atomisation sont liés au fait que cette technologie produit une poudre très fine (10-100µm de diamètre), ce qui nécessite des opérations de transformation telles que l'agglomération par séchage en lit fluidisé, afin de rendre le matériel sec instantané ou pour le rendre plus aisément soluble si c'est une application liquide.

Le tableau 5 reprend les avantages et les inconvénients de la technique d'atomisation.

Tableau 5 : Avantages et inconvénients du procédé d'atomisation dans l'encapsulation des arômes.

Avantages	Inconvénients
- Faible coût - Bonne protection et stabilité des arômes - Bonne stabilité des capsules - Possibilité d'utilisation d'une grande gamme de matériaux d'encapsulation	- Limitation dans le choix des matériaux d'encapsulation (faible viscosité à forte concentration) - Production de fine poudre qui nécessite d'autres process (granulation, pelliculage) - Risque de dégradation des molécules sensibles à la chaleur

III. 2. 2. Séchage en lit fluidisé

Le séchage en lit fluidisé s'applique à des matières actives constituées de particules solides (granulés, cristaux). Des matières actives liquides peuvent néanmoins être encapsulées après absorption par des supports particulaires poreux.

Cette technique permet de pulvériser la matière d'enrobage directement dans le lit de particules d'arôme (figure 5). Elle comporte trois étapes. D'abord, les particules à enrober sont fluidisées dans l'atmosphère chaude de la chambre cylindrique verticale d'un lit fluidisé. Ensuite, le matériau d'enrobage est pulvérisé par une buse sur les particules du principe actif et la formation du film commence par une succession du mouillage et des étapes de séchage. Les petites gouttelettes du liquide pulvérisé rentre en contact avec la surface des particules et se coalescent entre elles. Le solvant ou le mélange est alors évaporé par un air chaud et le matériau enduisant adhère sur les particules (figure 6) (Jacquot & Pernetti, 2003). La taille des capsules varie de 0,3 à 10 millimètres (Panda *et al*., 2001).

Le principe du lit fluidisé est représenté sur la figure 5.

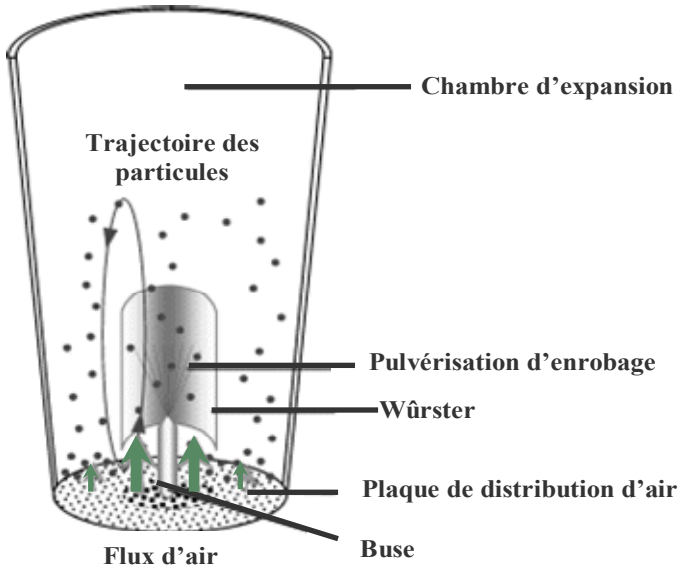


Figure 5 : Lit d'air fluidisé (système Wurster).

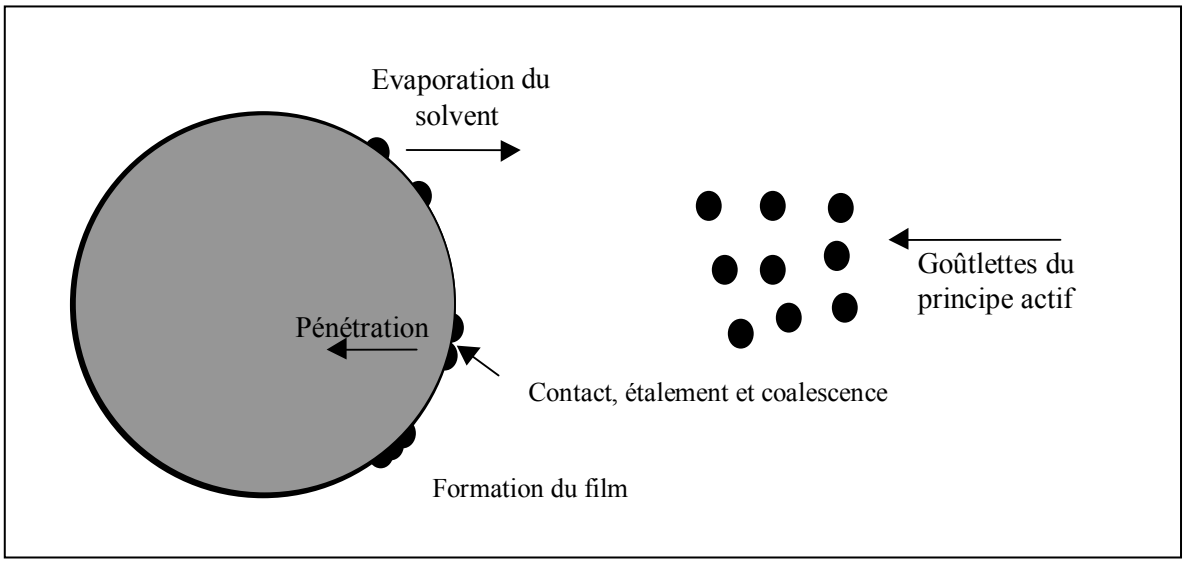


Figure 6 : Approche schématique de la formation d'un film d'enrobage avec un lit d'air fluidisé (Jacquot & Pernetti, 2003).

Le processus de lit fluidisé est généralement appliqué dans le domaine phamaceutique et cosmétique. Dans l'industrie alimentaire, des applications pour l'encapsulation des arômes ont été également étudiées (Dezarn, 1998 ; Buffo *et al*., 2002 ; Lee & Krochta, 2002).

L'objectif du séchage en lit fluidisé est d'obtenir un enrobage homogène des particules après plusieurs passages dans la zone de pulvérisation. Il permet aussi une bonne distribution spécifique de la taille des particules et une faible porosité du produit (Uhlemann & Mörl, 2000). D'autres avantages liés à cette technologie (Mujumdar & Devahastin, 2000) sont :

- bon contact air-particule, ceci permet d'optimiser les transferts de chaleur et de masse ;

- faible coût ;

- facilité d'utilisation ;

- bonnes propriétés d'écoulement et de mouillabilité des capsules produites (Fuchs *et al.*, 2006).

Selon Chua & Chou (2003) le séchage en lit fluidisé est une technologie peu coûteuse pour les pays en voie de développement comparé à l'atomisation.

III. 2. 3. Lyophilisation (Freeze-drying)

La lyophilisation, est l'un des procédés les plus utiles pour l'encapsulation des molécules thermosensibles et instables dans les solutions aqueuses. C'est une opération de déshydratation à basse température qui consiste à éliminer par sublimation, la majeure partie de l'eau contenue dans un produit initialement congelé. Ainsi, l'eau incluse dans le produit passe directement de l'état solide à l'état gazeux.
Cette technique de séchage est utilisée en industrie pharmaceutique et en bio-industrie. Dans le domaine alimentaire, le café, les herbes et aromates, des plats cuisinés, ou encore les ingrédients pour les soupes déshydratées instantanées et les céréales pour petits déjeuners notamment, ont été lyophilisés.

Deux phases peuvent être identifiées lors de la lyophilisation :

- une phase de sublimation ou de dessiccation primaire qui permet l'élimination de 85 à 90 % de l'eau d'un produit ;
- une phase de désorption ou dessiccation secondaire qui permet l'élimination des 10 % d'eau liée restants et, en fin de processus, l'obtention d'un produit faible en teneur en eau.

Le processus de lyophilisation est une succession d'opérations, comme le représente la figure 7, qui sont : le prétraitement du produit qui se traduit par un abaissement de sa température, une congélation et un pré-séchage (transformation AB), une mise sous vide de l'enceinte (BC) et enfin une dessiccation primaire puis secondaire (CD).

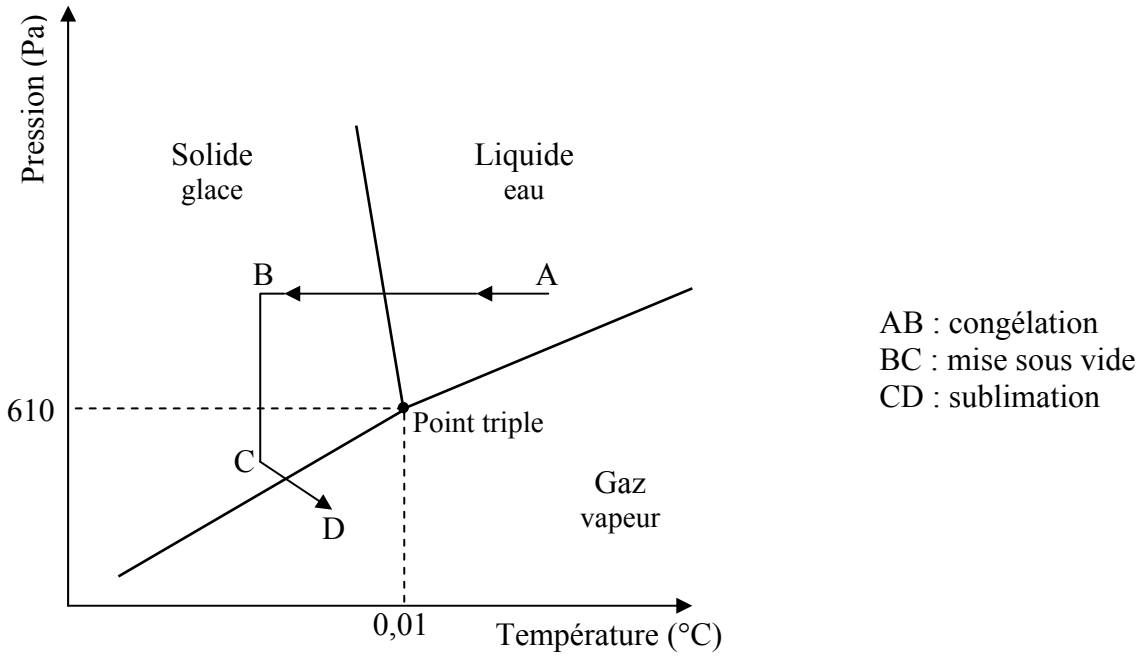


Figure 7 : Les différentes phases de l'état de l'eau lors du procédé de lyophilisation.

Les capsules obtenues par lyophilisation présentent une grande porosité tandis que celles obtenues par atomisation sont plus denses. En conséquence, leurs propriétés fonctionnelles

pourraient également être différentes. Cependant, Buffo & Reineccius (2001) ont comparé l'encapsulation des huiles essentielles d'orange de Valencia dans des matrices à base de gomme arabique et d'amidon modifié en utilisant différents types de séchage (atomisation, séchage sur plateaux (tray-drying), séchage dans des tambours rotatifs (drum-drying), lyophilisation) et ils ont conclu que la lyophilisation est le processus qui permet d'obtenir des poudres avec des propriétés similaires à celles obtenues par atomisation.

La lyophilisation permet une bonne conservation des capsules contre l'oxydation (Heinzelmann & Franke, 1999). En effet, Minemoto *et al*., (1997) ont comparé l'oxydation du linoléate de menthyle encapsulé par atomisation et par lyophilisation dans une matrice à base de gomme arabique. Les capsules obtenues par lyophilisation ont été mieux conservées contre l'oxydation et ceci quelque soit l'humidité relative.

En raison de ses particularités, la lyophilisation occupe une place originale au regard des techniques de séchage. Elle permet une conservation à long terme grâce à l'abaissement de l'activité de l'eau du produit et une obtention des produits finaux de haute qualité. La forme et l'aspect des produits sont bien conservés, leur qualité aromatique est bien supérieure à celle des produits séchés par d'autres technologies. Un autre avantage technologique majeur de cette méthode repose sur la capacité du produit lyophilisé à se réhydrater instantanément. Cependant, elle est moins attrayante par rapport aux autres méthodes d'encapsulation à cause des frais d'investissement et de fonctionnement qui sont très élevés. Son coût est 50 fois plus élevé que celui de l'atomisation (Desobry *et al*., 1997). Aussi, cette opération nécessite des durées de traitement importantes (d'une dizaine d'heures à plusieurs jours) due au mode de fonctionnement sous vide, le plus souvent discontinu (Barbosa-Canovas & Vega-Mercado, 1996). D'autres inconvénients de cette technologie sont liés au stockage et au transport des particules produites après lyophilisation qui sont extrêmement chers (Jacquot & Pernetti, 2003). En conséquence, la lyophilisation ne s'applique que pour des produits ayant une forte valeur ajoutée.

III. 2. 4. Atomisation à froid

L'atomisation à froid comporte deux procédés : le « spray-cooling » et le « spray-chilling », qui sont des procédés d'encapsulation à faible coût employés pour l'encapsulation des principes actifs tels que les vitamines et les composés aromatiques. Ils permettent d'améliorer

leur stabilité, de retarder leur libération, et de les transformer en poudre ayant de bonnes propriétés d'écoulement (Gouin, 2004).

Ces deux technologies sont similaires au séchage par atomisation. Généralement il n'y a pas d'eau à évaporer. Elle impliquent une dispersion des composés aromatiques dans des matériaux d'encapsulation à l'état fondu, suivie d'une pulvérisation à travers des buses dans une chambre à la température ambiante (spray-cooling) ou aux températures de réfrigération (spray-chilling), et les gouttelettes ainsi formées se solidifient plus tard sous forme de poudre (Lamb, 1987 ; Risch, 1995). Les capsules sont insolubles dans l'eau et libèrent leur contenu quand la température du produit alimentaire est augmentée au-dessus du point de fusion de la graisse ou de la cire utilisée pour l'enrobage.

- Pour le « spray-cooling », le matériau d'enrobage est typiquement une huile végétale fractionnée ou hydrogénée avec un point de fusion situé entre 32°C et 42°C. Les capsules obtenues pare cette technologie peuvent être appliquées dans les produits de boulangerie, les préparations de soupe déshydratées, et les produits à teneur élevé en matière grasse.

- Pour le « spray-chilling », les huiles végétales employées possèdent un point de fusion entre 45°C et 122 °C.

Ces procédés sont idéales pour protéger des composés sensibles qui peuvent être volatilisés ou dégradés pendant les traitements thermiques (Augustin *et al*., 2001). Cependant, leur inconvénient majeur est lié à la complexité de son utilisation et à la difficulté du stockage des capsules (Taylor, 1983). Aussi, si la cristallisation de la graisse pendant l'atomisation à froid n'est pas correctement contrôlée, des ramollissements et des défauts de structure peuvent apparaître.

III. 2. 5. Extrusion

L'extrusion a été brevetée pour la première fois en 1957 (Swisher, 1957). L'encapsulation des arômes par extrusion a été employée sur des composés volatils et instables en présence de matrices vitreuses d'hydrates de carbone (Reineccius, 1991 ; Blake, 1994 ; Benczedi & Blake, 1999 ; Qi & Xu, 1999 ; Benczedi & Bouquerand, 2001).
Ce procédé consiste en la dispersion de l'arôme dans une substance matricielle puis en son extrusion dans un milieu où la matrice se gélifie. Il est intéressant pour les aliments soumis à

des conditions de process très sévères (pâtisseries et biscuits cuits à haute température). Il est principalement employé à l'échelle de laboratoire (Heinzen, 2002).

L'avantage principal de cette technologie réside dans la stabilité des arômes contre l'oxydation. En effet, les matrices d'hydrates de carbone à l'état vitreux ont de bonnes propriétés barrières (Gouin, 2004). Cependant, la perte en molécules aromatiques est grande due essentiellement aux défauts structuraux, à la faible épaisseur de la matrice, ou à la porosité formée pendant ou après le traitement (Wampler, 1992 ; Villota & Hawkes, 1994).

III. 2. 5. 1. Extrusion simple

Le composé volatil est dispersé dans un polymère porté à 110°C. Ce mélange est alors introduit dans un orifice et les filaments obtenus sont plongés dans un liquide qui, en durcissant le produit extrudé, favorise le piégeage des substances actives (Rizvi *et al*., 1995 ; Crouzet, 1998). Le liquide le plus utilisé pour la déshydratation et le durcissant du produit extrudé est l'alcool d'isopropyle. Après extrusion, le filament obtenu est refroidie puis découpé en microparticules cylindriques ou arrondies, qui sont ensuite érodées mécaniquement pour rendre leur forme voisine de celle de microsphères.

Crocker & Pritchett (1978) ont employé ce type de méthode pour l'encapsulation des huiles essentielles du citron dans des matrices à base de sirop de maïs et de glycérine. Selon ces auteurs, plusieurs facteurs améliorent la qualité des capsules tels que l'équivalent de dextrose (DE) du sirop de maïs, la nature de l'émulsifiant et de l'arôme, et la pression d'émulsification.

III. 2. 5. 2. Extrusion avec flux coaxial

La substance active et le matériau d'enrobage sont alimentés respectivement à travers une ouverture interne et externe d'un double capillaire coaxial. La matière à encapsuler est habituellement un liquide, et le polymère enduisant peut être à l'état liquide ou fondu. Au bout du bec coaxial, les deux fluides se rejoignent pour s'unifier en un seul jet d'écoulement, qui se brise pour former les gouttelettes souhaitées.

III. 2. 5. 3. Extrusion centrifuge

Ce procédé utilise des orifices situés sur la circonférence externe d'un cylindre en rotation. L'arôme est pompé par l'orifice intérieur et le matériau d'enrobage à l'état liquide par l'orifice externe. Pendant que le dispositif tourne, le liquide extrudé se réduit en gouttelettes qui forment des capsules (Schalmeus, 1995).

III. 2. 5. 4. Extrusion à disque tournant avec un système de recyclage

Cette technologie est aussi basée sur la formation de gouttelettes à partir d'un liquide extrudé à travers des buses. Le passage de couteaux de forme adaptée, permet de rompre le jet. Elle permet d'obtenir des particules dont la taille varie de 100µm à 3mm.
La réutilisation du matériau d'enrobage en excès permet de limiter les pertes dues au passage des couteaux et la multiplication du nombre de buses permet d'augmenter les taux de production.

L'apport calorifique, la pression, la nature de l'émulsifiant et le temps de séjour influencent la qualité des capsules. Cependant, le problème majeur de cette technique réside dans la difficulté d'obtenir une émulsion stable en présence d'un fondu extrêmement visqueux de polymère d'enrobage tel que les hydrates de carbone (Risch, 1988).

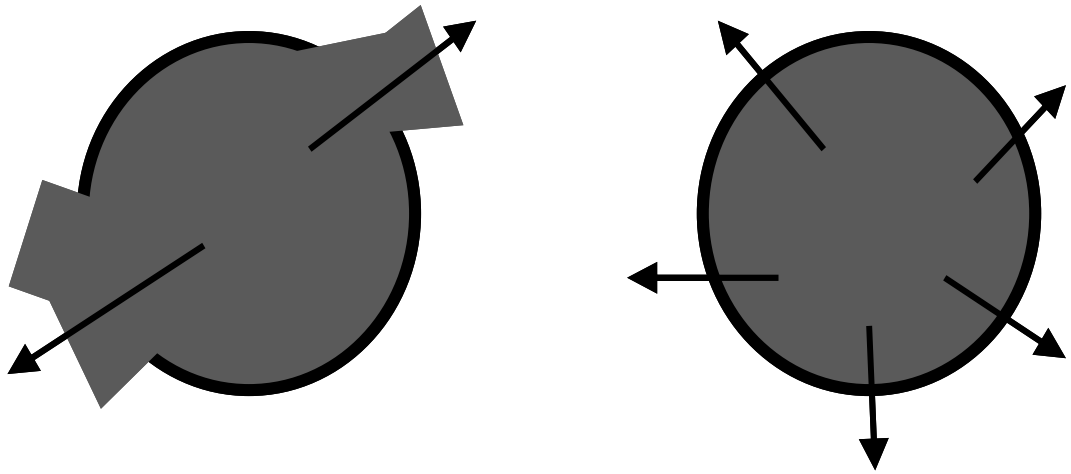
IV. Libération contrôlée des arômes

La libération contrôlée correspond aux transferts des arômes encapsulés dans la phase vapeur pour être ensuite accessibles aux récepteurs odorants. Ce phénomène dépend de la nature des composés volatils et de la matrice alimentaire.

La libération contrôlée peut être définit comme une méthode par laquelle un ou plusieurs principes actifs ou ingrédients se rendent disponibles sur un site à un moment désiré avec une teneur spécifique (Pothakamury & Barbosa-Canovas, 1995).
Beaucoup d'études ont essayé de mieux comprendre les effets qui contrôlent la libération des arômes à travers des matrices alimentaires complexes (Guichard, 2000). La physicochimie de la libération des molécules aromatiques a été étudiée par Taylor (1998).

Ces techniques de libération contrôlée sont surtout utilisées en pharmacie, en cosmétique et en industrie alimentaire.

Au niveau de la capsule, le principe actif est libéré soit brutalement : libération déclenchée, soit progressivement : libération prolongée (figure 8).



Libération déclenchée **Libération prolongée**

Figure 8 : Principaux types d'interactions capsule/environnement.

- **Les systèmes à libération déclenchée** sont constitués d'une membrane imperméable qui peut subir une rupture sous l'effet d'une pression (osmotique ou mécanique) ou par fusion sous l'effet d'une modification de pH ou de température. On peut trouver ce type de systèmes dans les papiers sans carbone commercialisés en 1954 par la société National Cash Register Compagny (NCR, Ohio), dont le principe est basé sur la libération brutale de l'encre suite à la pression exercée par le stylo (Arshady, 1999).

- **Les systèmes à libération prolongée** se distinguent les uns des autres par les mécanismes de libération misent en jeu (diffusion passive, dégradation/dissolution du matériau enrobant) et par leur structure (microcapsules ou microsphère) qui va directement influencer la cinétique

de libération résultante. Les microparticules à libération prolongée sont très largement utilisées dans les domaines alimentaires et pharmaceutiques.

La cinétique de libération peut être d'ordre 0 ou 1. Elle dépend principalement de l'épaisseur de la membrane, de sa porosité, de sa composition chimique et des propriétés de la substance active (Greenblatt et *al*, 1993 ; De Ross, 2000).
Pour des matériaux d'enrobage, la libération de la matière active dépend de plusieurs paramètres tels que la diffusion de la molécule à travers la matrice, sa nature et sa géométrie, et la dégradation/dissolution de la matrice (Pothakamury & Barbosa-Canovas, 1995). Selon De Ross (2000) deux facteurs commandent le taux d'arôme libéré dans un produit : la volatilité des composés aromatiques entre la matrice alimentaire et l'air, dans les conditions d'équilibre (facteur thermodynamique), et la résistance au transfert de la molécule du produit vers l'air (facteur cinétique). Le mécanisme de libération contrôlée du principe actif peut être basé sur la fonte, la diffusion, la dégradation, ou sur l'érosion du système (tableau 6).

Tableau 6 : Mécanismes de la libération contrôlée des arômes (Richard & Benoît, 2000).

Technique d'encapsulation	**Mécanisme de la libération contrôlée**
- Coacervation simple	- Libération prolongée
- Coacervation complexe	- Libération prolongée (diffusion) et libération déclenchée (pH, déshydratation, action mécanique ou enzymatique, dissolution)
- Atomisation	- Libération prolongée et libération déclenchée
- Séchage en lit fluidisé	- Libération déclenché (pH ou traitement thermique)
- Extrusion	- Libération prolongée

Les composés aromatiques ne sont pas neutres vis-à-vis de la matrice dans laquelle ils se trouvent et interagissent avec les autres constituants du milieu. Les liaisons établies se divisent en deux grands groupes :

- **liaisons chimiques ou de valence** (> 100 kJ/mol). Irréversibles, elles mettent en jeu des échanges d'électrons. Il s'agit de liaisons covalentes et ioniques
- **interactions physico-chimiques** (< 45 kJ/mol). Ce sont des liaisons réversibles. Il s'agit des interactions électrostatiques faibles dues aux forces de répulsion ou d'attractions (forces de Van der Waals), de liaisons hydrogènes, d'interactions hydrophobes et de rétention par encombrement stérique (complexes d'inclusion).

Selon la nature et la force des interactions, la libération des composés volatils dans la phase gazeuse sera plus ou moins diminuée, ce qui peut influencer la perception globale de l'arôme (Guichard, 2006).

L'étude de l'impact des composés aromatiques libérés sur la perception serait utile afin de comprendre le rapport entre la composition de la matrice alimentaire et sa qualité. En effet, la composition et la structure de la matrice peuvent influencer la libération des composés aromatiques. Généralement, la libération de l'arôme diminue avec l'augmentation de la teneur en lipides dans la matrice alimentaire, excepté pour les composés hydrophiles (Guichard, 2002). Les interactions entre l'arôme et l'amidon peuvent influencer les propriétés sensorielles des aliments à base d'amidon et la libération des arômes (Heinemann *et al.,* 2005).

Le relargage de l'arôme est sensiblement affecté par la texture et la viscosité des gels. En effet, l'augmentation de la rigidité des gels provoque une diminution du coefficient de partition air/gel, du taux de libération, et donc de l'intensité de l'arôme (Boland *et al.,* 2006 ; Ferry *et al.,* 2006).

Les avantages de la libération contrôlée sont :

- les substances actives libérées sur un site à un moment désiré ;
- la perte limitées des ingrédients pendant la fabrication et la cuisson ;
- la séparation des composés réactifs ou incompatibles (Dziezak, 1988 ; Brannon-Peppas, 1993).

IV. 1. Libération des arômes par diffusion

Ce mécanisme est important dans le domaine alimentaire car il domine la libération des substances actives (Crank, 1975; Cussler, 1997). La pression de vapeur d'une substance volatile dans chaque côté de la matrice est la force principale influençant sa diffusion (Gibbs *et al*., 1999a).

Les principales étapes dans la libération d'un composé aromatique à travers une matrice sont :

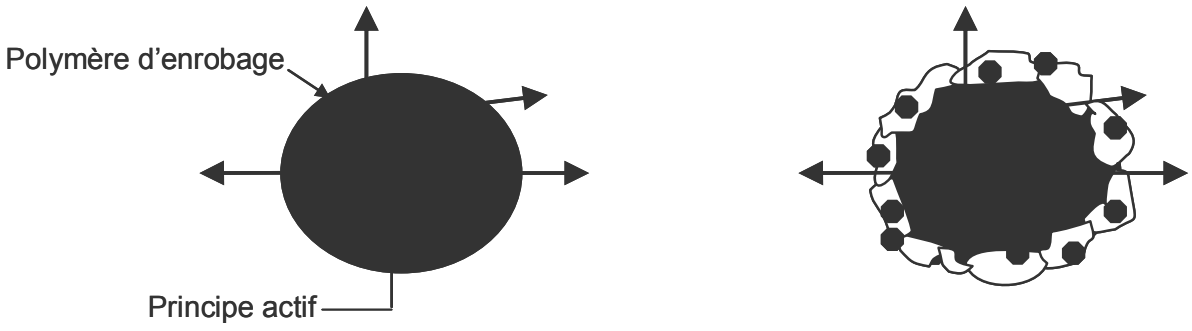
- la diffusion du principe actif dans la surface de la matrice ;
- sa répartition entre la matrice et le produit alimentaire ;
- et finalement sa libération en dehors de la surface de la matrice (Fan & Singh, 1989).

On distingue deux mécanismes de diffusion de la substance active dans un système polymère :

- mécanisme de diffusion dans les pores qui concerne essentiellement des systèmes poreux ;
- mécanisme de diffusion par partage qui nécessite une solubilisation du soluté dans le polymère. La diffusion a lieu dans l'espace inclus entre les chaînes macromoléculaires.

D'une manière générale, la taille de la matière à encapsuler joue un rôle important dans le cas d'un transport par les pores et moindre en présence d'un phénomène de partage.

Cependant, La libération d'un principe actif par diffusion à travers une matrice peut être associé avec la dégradation (figure 9).



Libération par diffusion **Libération par diffusion-dégradation**

Figure 9 : Cinétique de libération des composés aromatiques

La libération commandée par le phénomène de diffusion dans les systèmes réservoirs (microcapsules) est plus efficace par rapport aux systèmes matriciels (microsphères) puisque les microcapsules sont conçues de telle sorte que la matière active occupe environ 90% du volume du système. Cependant, ce type de système n'est pas généralement employé dans l'industrie alimentaire parce que le taux de libération des molécules encapsulées n'est pas simple à gérer.

IV. 2. Libération des arômes par dégradation

La libération contrôlée par dégradation ou par érosion peut se présenter dans les systèmes réservoirs ainsi que dans les systèmes matriciels.
Il existe deux types d'érosion, hétérogène et homogène. L'érosion hétérogène se produit quand la dégradation est conditionnée par une mince couche à la surface du système, tandis que l'érosion homogène est le résultat de dégradation se produisant à un taux uniforme dans toute la matrice de polymère (Pothakamury & Barbosa-Canovas, 1995).
La présence des capsules dans un milieu aqueux, permet aux molécules d'eau d'entrer en contact avec leur surface pour pénétrer ensuite à travers la membrane de la matrice, ce qui provoque une dégradation du polymère d'enrobage et un gonflement des capsules. Soottitantawata *et al.*, (2005b) ont étudié la libération contrôlée de l-menthol encapsulé par atomisation dans une matrice à base de gomme arabique et d'amidon modifiée. Ils ont constaté que le taux de libération du composé aromatique, molécule partiellement hydrosoluble, augmente avec l'activité de l'eau. Une prise d'eau plus élevée a comme conséquence l'endommagement de la structure de la matrice, la dissolution de la molécule et sa libération dans la matrice.

En fonction du caractère hydrophile ou lipophile du polymère, deux modes d'érosion peuvent se rencontrer. L'érosion est homogène si l'hydrophilie du substrat laisse facilement pénétrer le milieu aqueux environnant dans la capsule ; elle est hétérogène si la dégradation reste « confinée » à la surface du système, en raison de sa nature hydrophobe.

IV. 3. Libération des arômes par gonflement

Dans les systèmes contrôlés par le phénomène de gonflement, l'arôme dissout ou dispersé dans une matrice de polymère est incapable de se diffuser à travers de la matrice. Quand le matériau d'enrobage est placé dans un milieu thermodynamiquement compatible, le polymère gonfle suite à l'absorption du liquide du milieu environnant, et l'arôme se trouvant dans la partie gonflée de la matrice se libère vers l'extérieur de la capsule (Fan & Singh, 1989). La pénétration de la phase aqueuse dans ces systèmes provoque un phénomène de transition de phase à l'interface de gonflement. Ainsi, le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, suite à une relaxation des chaînes macromoléculaires qui acquièrent une grande mobilité.
Le degrés du gonflement est conditionné par une absorption d'eau ou par une présence de solvants tels que le glycérine et le propylène glycol (Gibbs *et al.*, 1999b).

IV. 4. Libération des arômes par fusion

Ce mécanisme comporte la fonte du polymère servant de matrice afin de permettre une libération du principe actif. La libération par fusion des molécules encapsulées est très recherchée dans l'industrie alimentaire puisque de nombreux matériaux sont utilisés dans l'élaboration des produits alimentaires (lipides, lipides modifiés ou cires). Dans de telles applications, les capsules sont stockées à des températures bien au-dessous du point de fusion du polymère, et subissent un chauffage au-dessus de cette température pendant la préparation ou la cuisson (Sparks *et al.*, 1995).

V. Transfert de composés d'arômes au travers des emballages

L'emballage rend l'aliment pratique et apporte une grande sécurité aux aliments contre les micro-organismes et les changements biochimiques de telle façon que les aliments emballés peuvent profiter d'une longue durée de vie.

Les emballages sont souvent caractérisés par leurs propriétés barrières à la vapeur d'eau et aux gazs (O_2, N_2, CO_2) mais rarement en terme de composés d'arômes. Pourtant, il est important de connaître simultanément l'évolution de ces différents transferts durant la durée

de conservation du produit emballée. La mise en contact des matériaux d'emballages et de l'aliment favorise la migration des additifs de faible poids moléculaire entre l'emballage et l'aliment (Figge, 1996).
La disponibilité des molécules aromatiques d'une matrice alimentaire peut évoluer au cours du temps, par dégradation et synthèse de nouvelles molécules odorantes issues de réactions se produisant *in-situ,* par sorption et perméation, respectivement à la surface et au travers de l'emballage, mais aussi par des modifications de la migration de composés de l'emballage vers l'aliment. En effet, les transferts peuvent avoir lieu dans deux directions. Dans le cas des transferts moléculaires de l'aliment vers l'emballage, seule la qualité du produit peut être altérée (perte d'arômes, diminution de la valeur nutritionnelle, altération visuelle de l'emballage).

La perte des composés de faible poids moléculaire de l'aliment vers l'emballage a été l'objet d'une attention particulière (Kwapong et Hotchkiss, 1987 ; Mannheim *et al.,* 1987 ; Shimoda *et al.,* 1988 ; Hirose *et al*., 1988 ; Halek et Meyers, 1989 ; Giacin, 1995) et a concerné les substances volatiles et non volatiles. Les substances non volatiles, comme les pigments et les lipides, peuvent affecter l'emballage, tandis que la sorption des substances volatiles tels que les arômes affectent directement la qualité alimentaire à travers une perte de l'intensité aromatique (Landois-Garza et Hotchkiss, 1987 ; Hirose *et al.,* 1988 ; Sadler et Braddock, 1990). Plusieurs recherches ont montré que les flaveurs peuvent être absorbées par les emballages dans une forte proportion (Mannheim *et al.,* 1988 ; Halek et Meyers, 1989 ; Hansen et Arora, 1990 ; Imagi *et al*., 1990, Ikegami *et al*., 1991 ; Sadler et Braddock, 1991). Dans le cas de transferts moléculaires de l'emballage vers l'aliment, la qualité globale de l'aliment peut être remise en cause avec un aspect particulier concernant la mise en cause de la sécurité de l'aliment. Ainsi, les taux de migrations des solvants, des additifs et des monomères verts l'aliment ont largement été étudiés (Koros et Hopfenberg, 1979, Gilbert *et al.,* 1980, Downes, 1987 ; Risch, 1988). La migration de solvants de l'emballage vers l'aliment peut mettre en danger le consommateur d'un point de vue sanitaire (Gilbert, 1976 ; Piringer, 1986 ; McGorrin *et al.*, 1987). L'équilibre cinétique (diffusion) et thermodynamique (partage) du processus de migration peut être défini comme un échange de masse et d'énergie entre l'emballage et l'aliment. Des études ont été faites sur les coefficients de diffusion (Desobry *et al.* 1997) et d'autres sur les facteurs affectant le partage (Halek et Levinson, 1988, 1989 ; Halek et Chan, 1994 ; An et Halek, 1995 ; Arab Tehrany et Desobry, 2004,

2005) tels que la composition de la matrice alimentaire, les structures et les propriétés chimiques des solvants.

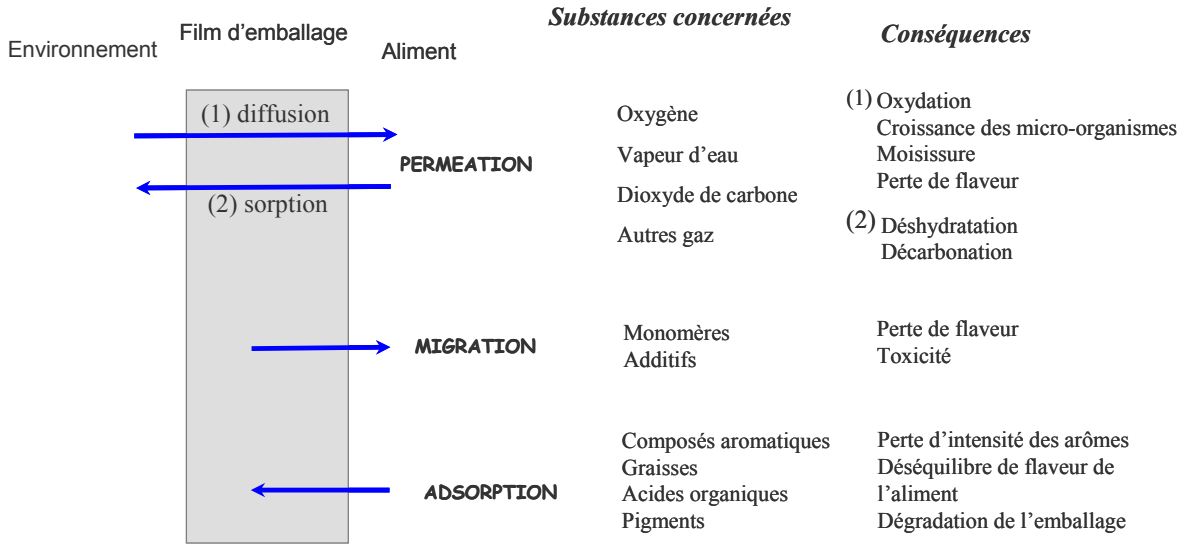


Figure 10 : Les interactions possibles entre l'aliment, l'emballage et l'environnement ainsi que leurs conséquences (Nielson et Jagerstad, 1994).

Différentes interactions peuvent se produire entre l'aliment, l'emballage et l'environnement. On distingue : la perméation, la migration et l'adsorption. Ces phénomènes, présentés sur la figure 10 peuvent se dérouler séparément ou simultanément (Fayoux *et al*., 1997).

La **perméabilité** est définie par le transfert des molécules de l'aliment au travers l'emballage. Elle est régit par deux principaux mécanismes : diffusion et sorption (adsorption/désorption). Ce phénomène concerne les gaz et les vapeurs. La diffusion est en relation avec la mobilité de l'arôme dans le polymère et dépend des caractéristiques de l'aliment (viscosité, teneur en eau), et du pénétrant (taille, encombrement) ainsi que des conditions de mesure (température, pression) (Quezado Gallo *et al.,* 1999).

La perméabilité se produit quand une membrane polymérique qui sépare deux phases homogènes en équilibre thermodynamique, ayant chacune un potentiel chimique différent. Les molécules de pénétrant de la phase qui a le potentiel le plus élevé, tendent à diffuser au

travers de la membrane pour atteindre l'autre phase et équilibrer ainsi les potentiels. La figure 11 illustre ce processus qui se déroule en trois étapes successives basées sur le modèle de Fick. D'abord, les molécules de pénétrant de la région qui a la pression partielle p_1 la plus élevée, s'adsorbent sur la surface du matériau. Ensuite, le pénétrant diffuse au travers de la membrane polymérique sous l'action du différentiel de potentiel. Enfin, le composé se désorbe par évaporation à la surface aval du matériau à la pression $p_{2,}$ avec p_2 inférieure à p_1. La mise en équations des mécanismes de transport au travers d'une couche mince met en évidence le rôle d'une membrane comme une phase dans laquelle des processus irréversibles se produisent. La connaissance des coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité est donc nécessaire.

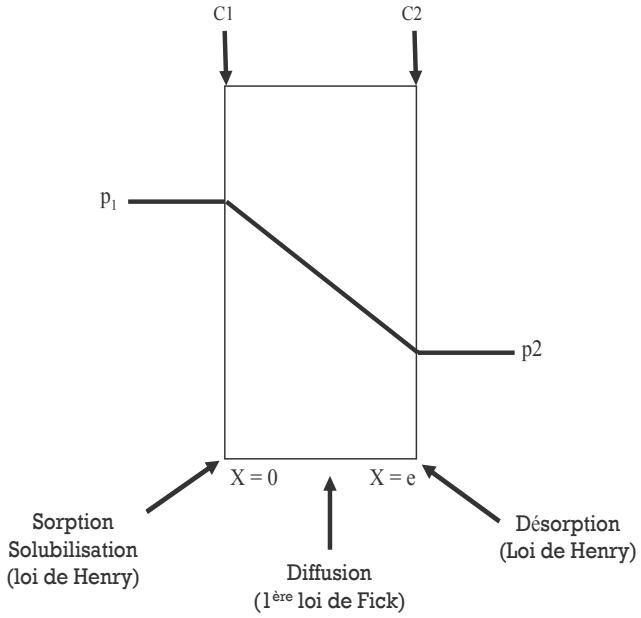


Figure 11 : Profil simplifié de la diffusion à travers un film d'emballage (coefficient de partage = 1, absence de couche limite diffusionnelle).

La sorption, correspond à une condensation et à une solubilisation du pénétrant dans la membrane.

La **migration** concerne le transfert de composés de l'emballage vers l'aliment (Hernandez et Gavara, 1999). La migration des molécules du polymère d'emballage vers la matrice alimentaire est le premier type d'interaction étudié à cause des risques de toxicité que peut

engendrer les résidus de certains polymères (monomères, solvants…) et additifs (Plastifiants, courants, anti-oxydants…).

L'**adsorption,** défini par la pénétration des molécules de l'aliment dans le film d'emballage. Il s'agit notamment des composés d'arômes, de la graisse, des pigments et des acides organiques. Ceci peut provoquer une perte de flaveur et un changement des propriétés mécaniques et barrières des emballages, ce qui peut réduire la perception de la qualité.

Les transferts de matière au travers des emballages alimentaires sont contrôlés par le type de matériel employé et l'intégrité de l'emballage. Ces transferts se produisent soit par flux capillaire dans les discontinuités comme les pores, les micro trous, les fissures au niveau de l'emballage lui-même et dans les zones de jonction et de fermeture, soit par les phénomènes de perméation ou de diffusion au travers de la membrane. Les barrières d'un emballage sont évaluées à l'aide de mesure de perméabilité aux gaz, à l'humidité et aux solutés tels que les arômes. Un emballage qui est une barrière efficace contre les transferts de substances de faible masse moléculaire, a une faible valeur de perméabilité (Meares, 1997 ; Chao et Rizvi, 1988 : Hernandez, 1997).

Peu d'études ont été réalisées jusqu'à présent sur les transferts de molécules d'arômes vers l'emballage en prenant compte leurs interactions avec la matrice alimentaire lors du stockage dans un emballage. De plus, l'impact de ces interactions sur la qualité organoleptique du produit alimentaire, sur les propriétés des emballages ou les possibilités de migration est peu étudié.

En conclusion, le véritable enjeu dans l'industrie alimentaire et dans l'élaboration de produits fonctionnels est d'obtenir une encapsulation efficace des ingrédients à forte valeur ajoutée, tels que les acides gras poly-insaturés, les arômes et les vitamines. Plusieurs recherches ont été effectuées dans le domaine de l'encapsulation d'arômes incorporés dans des matrices alimentaires.

L'apport de l'encapsulation des composés d'arôme sur la qualité des produits finis n'est plus à démontrer. Les techniques d'encapsulation existantes permettent déjà de répondre à des demandes de plus en plus spécifiques. L'évolution de cette technologie va vers l'utilisation de nouveaux supports et le développement de techniques plus douces donc plus adaptées aux contraintes dues à la nature des arômes.

Le choix d'une technique d'encapsulation appropriée dépend des propriétés des composés aromatiques, du degré de stabilité exigé pendant l'élaboration des produits et stockage, des propriétés des ingrédients alimentaires, des propriétés spécifiques requises pour une libération contrôlée, de la quantité d'arôme dans la poudre, et du coût de production.

Les technologies de mises sur support sont lourdes en investissements, mais aussi en savoir-faire et en coût d'exploitation. Chaque procédé d'encapsulation, généralement développé pour résoudre un problème particulier, présente des avantages et des inconvénients.

La bonne compréhension des technologies d'encapsulation permet de répondre à toutes les exigences requises sur un produit, telles que les propriétés souhaitables, la commodité d'emploi, l'amélioration de la durée de conservation et le contrôle du mécanisme de libération des principes actifs. Cependant, l'aspect le plus important de la recherche et développement est de trouver un compromis entre les contraintes et les conditions industrielles, pour permettre une production à grande échelle du produit fini.

Matériel & Méthodes

1ère partie : Mise au point du système d'étude

Dans un premier temps nous avons étudié l'homogénéité de la cuisson du four. Pour cela nous avons préparé 5 génoises aromatisées à 0,1% (m/m) et fabriquées dans les mêmes conditions. Ensuite, nous avons élaboré deux types de génoises : génoises aromatisées (0,1% (m/m) et génoises non aromatisées afin de mettre en évidence l'effet de l'aromatisation sur la qualité des matrices alimentaires. Enfin, nous avons déterminé l'impact des capsules d'arômes sur les propriétés physiques des génoises.

I. 1. Préparation de la matrice modèle

La mise au point de la matrice modèle a été réalisé en partenariat avec l'UMR FLAVIC (Pozo-Bayon *et al*., 2006) à partir d'une recette ménagère de génoise. La répétablité de fabrication de la génoise a été vérifiée, ainsi que ses caractéristiques.

I. 1. 1. Composition de la pâte

La matrice modèle génoise a été formulée à partir d'une recette ménagère et préparée au laboratoire. Les différents ingrédients ainsi que leurs quantités nécessaires à la fabrication des génoises représentés dans le tableau 7 proviennent d'un distributeur local (METRO, Nancy, France).

I. 1. 2. Préparation de la pâte

Pour obtenir la pâte des génoises ; les oeufs, le saccharose, le sel et le sorbate de potassium sont mélangés dans un bol à l'aide d'un batteur ménagé à deux fouets pendant 5 minutes sur un bain d'eau chauffée à 50°C, puis une minute en dehors du bain à la température ambiante. La farine est ensuite tamisée et soigneusement incorporée et mélangée à la mousse à l'aide d'une cuillère en inox. Le mélange d'arôme est ajouté à l'huile de palme fondue.
Une quantité de 35 g de pâte est utilisée pour la préparation d'une génoise. Les moules utilisés sont en silicone (4,5 x 8,5cm) (Auchan, France).

Tableau 7 : Formulation de la pâte des génoises étudiées.

Ingrédients	Marque	Recette généralisée	Pâte préparée (g)
Farine de Blé (T55)	Perigord	X	8,78
Coule d'œuf entier pasteurisée congelée	Ovipac	1,8 X	15,80
Saccharose	Panreas	X	8,78
Huile de palme	Risso	0,16X	1,40
Sorbate de potassium	Prolabo	0,004X	0,03
Chlorure de sodium	Carbo Erba Reactifs, Sds	0,02X	0,17

Le Sorbate de potassium a été ajouté pour prévenir le développement de micro-organismes au cours du stockage de la génoise.

I. 1. 3. Aromatisation de la pâte

Deux formulations de génoises sont élaborées : 1 génoise témoin aromatisée avec de l'arôme natif (T) et 5 génoises aromatisées avec de l'arôme encapsulé (G).

Pour les génoises (T), le mélange d'arôme est ajouté à l'huile de palme fondue et immédiatement à la pâte. Alors que pour l'élaboration des génoises (G), les poudres d'arôme sont mélangées à la farine pour être ensuite ajoutées à la mousse. Les différentes formulations sont présentées dans le tableau 8. A noter que pour toutes les pâtes fabriquées, la quantité d'arôme théorique est de 0.1% (m/m).

Les différentes étapes de fabrication des génoises aromatisées avec de l'arôme encapsulé ou non encapsulé sont représentées dans la figure 12. Le mode d'aromatisation de la génoise, dans la pâte avant cuisson, a été choisit après concertation avec les autres participants au projet CANAL ARLE étudiant la matrice amylacée.

Lors de la cuisson des génoises aromatisées, il y'a apparition (composés endogènes des différents ingrédients – réaction de Maillard…) et/ou disparition de composés (évaporation – réaction

chimique – dégradation thermique) (> 100 composés détectés dans la mie de la génoise).

Tableau 8 : Formulation des génoises aromatisées pour obtenir une teneur de 0,1% d'arôme dans chaque génoise.

Ingrédients	Témoin (T)	G1	G2	G3	G4	G5
Pâte (g)	35	35	35	35	35	35
Arôme natif (g)	0,035	-	-	-	-	-
Capsules d'arôme en g, soit (%)	-	0,18 (0,5%)	0,74 (2,1%)	1,18 (3,3%)	1,77 (5%)	3,53 (10%)

Les formulations de capsules utilisées dans l'aromatisation des génoises sont la génoise C1 (6,57% d'arôme), C2 (1,41% d'arôme), C3 (1,13% d'arôme), C4 (0,85% d'arôme) et C5 (0,28% d'arôme), respectivement, pour les génoises G1, G2, G3, G4 et G5.

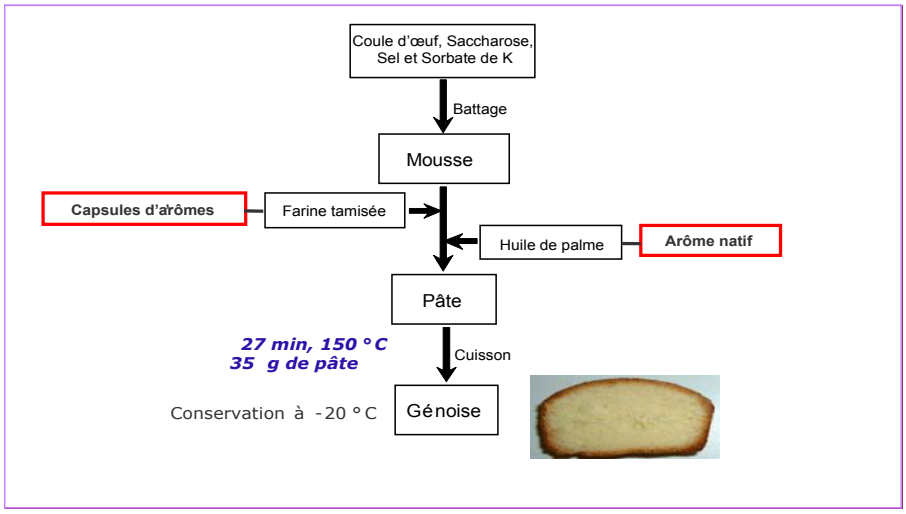


Figure 12 : Etapes de fabrication des génoises aromatisées.

I. 1. 4. Conditions de cuisson

Chaque pâte est placée dans un moule en silicone. La cuisson est réalisée grâce à un four électrique à chaleur tournante (Whirlpool, modèle FCF/E3, Italie) pendant 27 minutes à 150°C. Après cuisson, les génoises sont refroidies pendant 4 heures à 25 ± 2°C.

I. 2. Etude de l'homogénéité de la cuisson dans le four

Avant d'étudier l'influence des capsules d'arôme sur la qualité des génoises, nous avons tenu à vérifier si la cuisson effectuée sur 5 génoises placées dans des positions différentes était homogène. Ces génoises sont aromatisées à 0,1% (m/m).
La disposition des génoises sur la grille du four est illustrée dans la figure13.

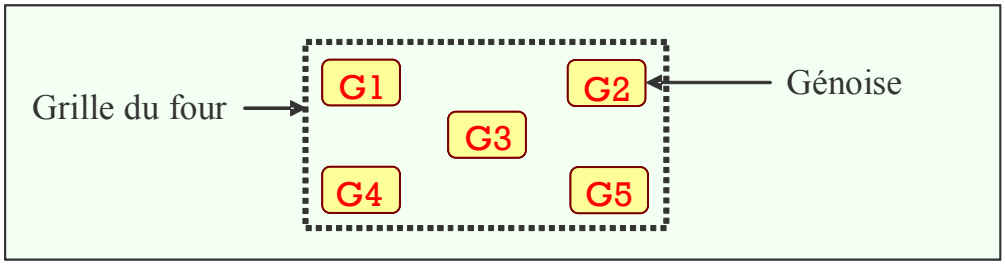


Figure 13 : Répartition des génoises dans le four, au cours de la cuisson.

I. 2. 1. Température à cœur des génoises

La mesure de la température à cœur est effectuée sur les génoises cuites immédiatement après sortie de four. Trois mesures ont été effectuées sur chaque génoise.

I. 2. 2. Teneur en eau

La teneur en eau est déterminée par pesée suivant la norme AACC 44-15A. Trois grammes de mie de la génoise sont déshydratés par étuvage à 130°C pendant deux heures, puis refroidie pendant une heure en dessiccateur (P_2O_5) à 20°C.

I. 2. 3. Coloration des génoises

La couleur est un attribut perceptif, subjectif, élaboré dans notre système visuel à partir de la lumière renvoyée par les objets et par leur environnement. La colorimétrie consiste en un ensemble de données et de méthodes permettant de quantifier la couleur objectivement. L'espace

chromatique CIE L* a* b*, définit par Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), est un espace à trois dimensions approximativement uniforme du point de vue des écarts chromatiques (Robertson, 1977). Les trois coordonnées de CIELAB sont des correspondants de la Luminance (L*), de la balance « vert-rouge » (a*) et de la balance « jaune-bleu » (b*) (figure 14).

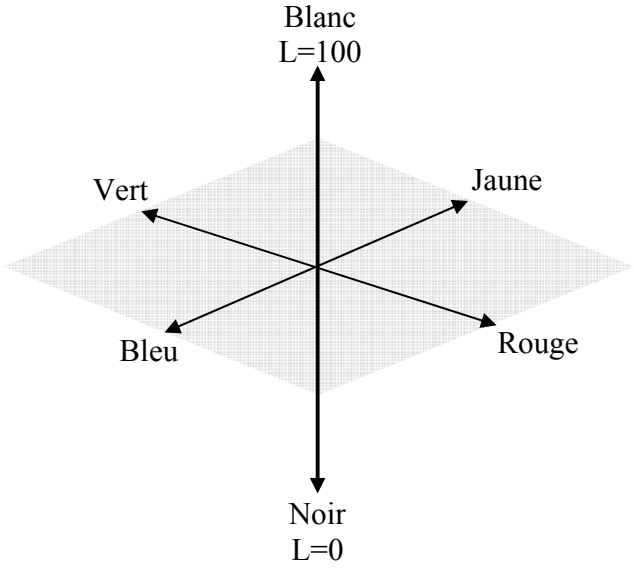


Figure 14 : Espace chromatique C.I.E.L*a*b*.

Les paramètres fixés par la norme CIE L*a*b* des mies et des croûtes des génoises sont mesurés par un colorimètre *Chromameter* CR210 (Minolta France S.A.S., Carrières-Sur-Seine). La détermination de la couleur est établie sur 3 points différents de la mie et de la croûte.

Des écarts de couleur et l'équation de Hunter-Scofield ont été aussi calculés sur la mie et la croûte des génoises :

$$\Delta L^* = L^*_{final} - L^*_{initial}$$

$$\Delta a^* = a^*_{final} - a^*_{initial}$$

$$\Delta b^* = b^*_{final} - b^*_{initial}$$

ΔL^* : écart de luminance par rapport à la génoise témoin

Δa^* : écart d'indice de rouge par rapport à la génoise témoin

Δb^* : écart d'indice de jaune par rapport à la génoise témoin

Equation de Hunter-Scofield :

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \qquad \text{Equation 2}$$

I. 2. 4. Mesure du profil textural

La détermination de la texture est réalisée à l'aide d'une machine d'essai universelle de traction/compression Lloyd Instruments (TA*Plus,* AMETEK Lloyd Instruments Ltd, Hampshire, U.K.). Dans notre étude la tige utilisée est de 5 mm de diamètre et la distance de pénétration parcourue à travers une coupe d'échantillon est de 10 mm avec une vitesse de 2mm/sec et une précharge de 0,1N.

Des mesures de simple pénétration pour la croûte et de double compression pour la mie, avec 3 répétitions pour chaque analyse, sont réalisées.
L'enregistrement du graphique force-déformation a l'allure présentée sur la figure 15.

Il permet de déterminer :

- la dureté : force nécessaire pour obtenir la déformation imposée dans la première morsure, elle est mesurée par le sommet de premier pic au cours de la première morsure et exprimée en N;
- l'adhésivité : travail nécessaire pour décoller l'échantillon de la tige exprimé en N/s ;
- la cohésion : régit par les forces entre particules constituant l'échantillon.

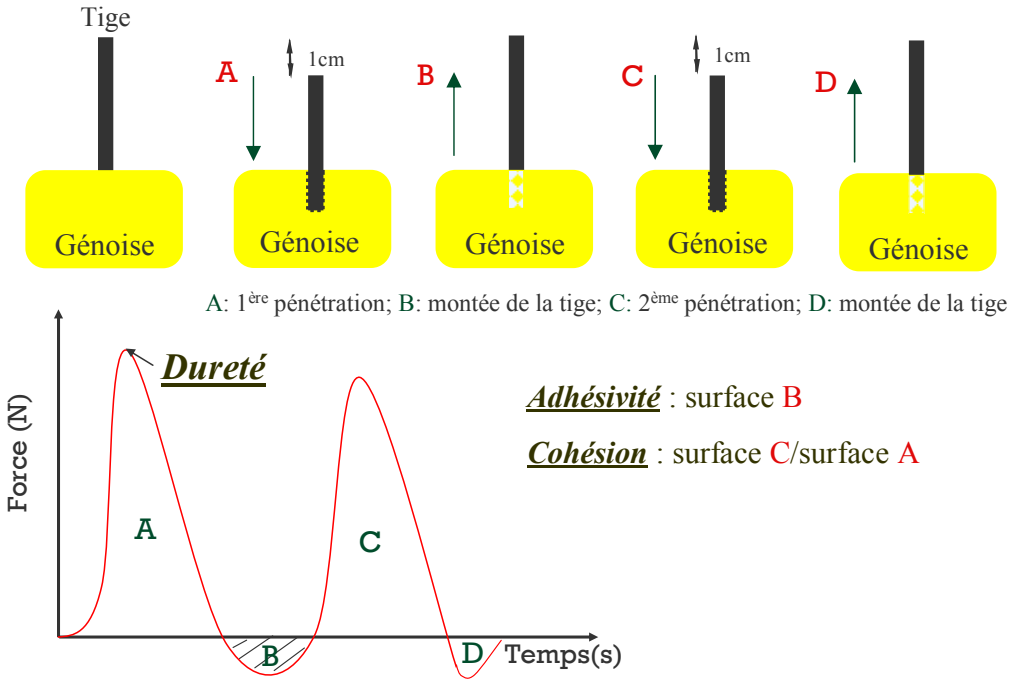


Figure 15 : Profil textural de la double pénétration.

I. 3. Influence de l'incorporation des capsules d'arôme sur la qualité des génoises

Afin de déterminer l'effet des capsules d'arôme sur les propriétés physico-chimiques et rhéologiques des génoises, des mesures de teneur en eau, de coloration et de texture sont effectuées sur des matrices aromatisées avec de l'arôme natif ou de l'arôme encapsulé à 0,1% (m/m). Toutes ces méthodes sont décrites dans le chapitre précédent (I. 2.). La quantité de poudre d'arôme incorporée dans la pâte des génoises a été mentionnée dans Tableau 8.

I. 4. Mise au point des capsules d'arômes

I. 4. 1. Composition et caractéristiques physico-chimiques de l'arôme viennoiserie

Le modèle aromatique utilisé dans notre étude est l'arôme viennoiserie fourni par l'UMR FLAVIC (INRA, Dijon, France). Cet arôme a été sélectionné par l'ensemble des partenaires du programme CANAL afin que tous les projets aient la même base de travail. Il est constitué de 19 molécules différentes solubilisées dans du propylène glycol. La composition et la quantité de chacun de ces composés ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont représentées dans le

tableau 9. A signaler que l'arôme viennoiserie a été reconstitué à partir de composés purs. Lors du mélange des 19 composés dans le propylène glycol, il y a formation de nouveaux composés issus de réactions chimiques (25 composés détectés).

Les 4 composés d'arômes qui ont été plus spécifiquement employés pour mieux comprendre les transferts de composés d'arômes dans les emballages d'un point de vue physico-chimique sont indiqués en gras dans le tableau 9. Il s'agit d'une série homologue d'esters d'éthyle (hexanoate d'éthyle et butanoate d'éthyle), du cis-3-hexenol et du benzaldéhyde. Ces composés ont été sélectionnés car ils sont retenus en quantités non négligeables après cuisson de la modèle génoise, (Pozo-Bayon *et al*., 2006).

I. 4. 2. Formulation des capsules d'arôme

Dans cette étude on appelle capsules toutes microparticules obtenues par le procédé d'encapsulation utilisé (lyophilisation).
Malgré que l'atomisation est le procédé d'encapsulation le plus utilisé en industrie, dans nos travaux on a choisit de travailler avec la lyophilisation. Ce choix est lié notamment à l'incompatibilité de l'atomisation, qui utilise des températures de séchage très élevées, pour encapsuler les molécules aromatiques à faible point d'ébullition et donc à forte volatilité comme c'est le cas de nos composés aromatiques étudiés. La lyophilisation est parfaitement convenable pour l'encapsulation de notre mélange aromatique car c'est une méthode de déshydratation à basses températures.

La gomme acacia (*Acacia Sénégal*) provient de CNI (Rouen, France) et les maltodextrines (Glucidex DE 18) de Roquette (Lestrem, France). Le choix de ces deux supports est lié à leur forte utilisation dans le domaine d'encapsulation et de nombreuses études ont montré que la combinaison des deux polymères apporte une meilleure rétention des molécules aromatiques. Aussi du fait que la disponibilité ainsi que le prix (13,5 $/kg à 18,5 $/kg) de la gomme acacia sont sujets à des fluctuations, les maltodextrines sont mélangées à la gomme afin de baisser le coût.

La fabrication des capsules est obtenue en 2 étapes (émulsification et lyophilisation) (figure 16).

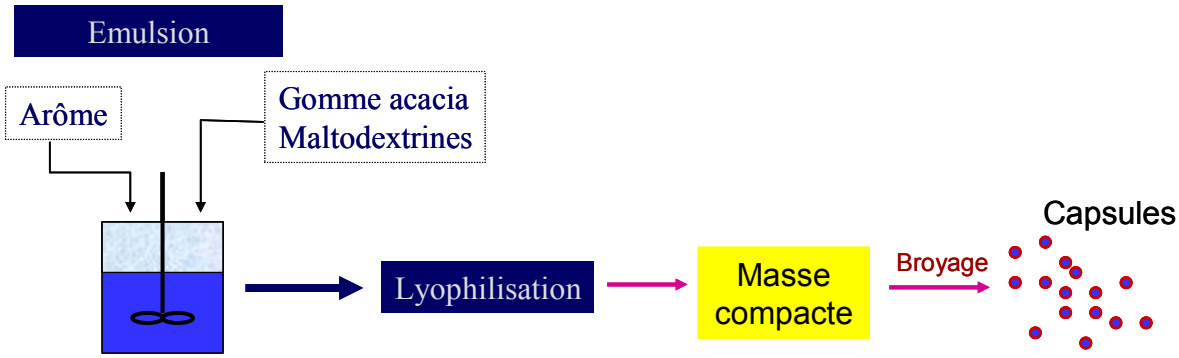


Figure 16 : Etapes d'encapsulation de l'arôme viennoiserie par lyophilisation.

I. 4. 2. 1. Préparation des émulsions

Les matériaux d'encapsulation sont dissous dans de l'eau distillée portée à 60°C pendant 45 min. Ces solutions sont ensuite couvertes et laissées pendant une nuit à température ambiante. La formulation aromatique à encapsuler est mélangée à des solutions contenant de la gomme acacia et des maltodextrines.

Tableau 9 : Composition et caractéristiques physico-chimiques des composés aromatiques de la formulation d'arôme de viennoiserie.

Composés aromatiques	Classe chimique	g/l dans la formulation	PM (g/mol) [a]	PE (°C) [b]	Hansen solubilité	Hansen polarité	log P à 25°C [c]
Acétate d'éthyle	Ester	5	88,10	55,97	18,13	5,35	0,67
Butanoate d'éthyle	Ester	3	116,16	121,95	17,25	4,13	1,73
Hexanoate d'éthyle	Ester	2	144,21	149,90	17,19	3,32	2,78
Cinamate de méthyle	Ester	2	162,18	222,63	21,22	9,12	2,31
Acétoïne	Cétone	6	88,11	164,02	24,22	11,27	-1,73
Diacétyle	Cétone	3	86,09	141,74	24,41	13,42	-1,48
Maltol	Cétone	15	126,11	266,64	27,72	13,12	0,95
Dihydrocoumarine	Cétone	5	148,16	243,26	24,85	10,83	2,07
Acide butyrique	Acide	5	88,11	163,40	18,72	3,32	0,82
Acide hexanoïque	Acide	1	116,16	201,56	17,79	0	1,88
Acide décanoïque	Acide	3	172,26	261,16	18,02	5,25	4,02
Cis-3-Hexenol	Alcool	2	100,16	160,07	21,04	4,15	1,34
Sulfurol	Alcool sulfurique	3	143,21	285,67	26,75	9,12	0,63
Benzaldehyde	Aldéhyde	2	106,12	177,45	21,46	7,37	1,49
Vanilline	Aldéhyde	200	152,14	230,80	24	9,90	1,23
γ-décalactone	Lactone	8	170,25	234,08	19,29	7,09	3,32
δ-décalactone	Lactone	10	170,25	226,87	19,34	7,09	3,32
Furanéol	Dérivé de furane	10	128,13	310,82	29,58	13.06	-0,29
α-citral	Terpène	5	152,23	211,99	17,36	2,89	3,00
Propylène glycol	Alcool (solvant)	710	76,09	179,01	30,20	9,33	-1,00

[a] PM : Poids Moléculaire.
[b] PE : Point d'ébullition.
[c] le coefficient de partage est calculée selon la méthode Hansch & Leo, (1979).
Toutes les valeurs sont obtenues à partir du logiciel Molecular Modeling Pro, (2002).

Afin de mettre au point le procédé d'encapsulation, deux types de formulation de capsules ont été élaborées : capsules à ratio gomme acacia – maltodextrines égale et capsule à ratio gomme acacia – maltodextrines différent (tableau 10).

Tableau 10 : Formulation des capsules

G.A.* (g)	M.D.** (g)	Arôme (g)	Eau (mL)
20	0	5	50
15	5	5	50
5	15	5	50
0	20	5	50
10	10	5	50

* Gomme acacia
** Maltodextrines DE18

Les mélanges sont introduits dans des ballons en verre. L'émulsification est réalisée à l'aide d'un Ultra-Turrax T-25 (IKA Janke & Kunke modèle Bioblock Scientific, Illirch, France), à une vitesse de 13500 tr/min pendant 5 min. Les émulsions sont ensuite congelées à -20°C pendant 20 heures.

I. 4. 2. 2. Lyophilisation

Les échantillons congelés sont lyophilisés dans un lyophilisateur (Christ, alpha 1-2 Ltd) pendant 48 heures à une pression < 0,1mbar, à -60°C. Les lyophilisats obtenus sont broyés avec un broyeur à disque (Retsch ZM200, USA), à une vitesse de 8000tr/min, puis conservés dans des dessiccateurs en présence de P_20_5, à 14°C jusqu'à leur utilisation.

I. 4. 3. Caractérisation physico-chimique des capsules

I. 4. 3. 1. Teneur en eau des capsules

La teneur en eau des différentes capsules est déterminée par la méthode de Karl Fisher en utilisant le titrateur METTLER DL 18 (Viroflay, France).

Le dosage de l'eau par la réaction de Karl Fischer se fait selon l'équation suivante :

$$SO_2 + I_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HI$$

100g d'échantillon sont dissout dans le méthanol et les résultats sont exprimés en g/100g de poudre.

I. 4. 3. 2. Profil granulométrique

La taille des capsules d'arôme est mesurée à l'aide du granulomètre à laser Mastersizer S bang long (Malvern Instrument, Ltd, U.K.). Le principe de la méthode est basé sur la diffraction d'un faisceau laser traversant l'échantillon ; la lumière diffractée par les particules est mesurée à l'aide d'un détecteur formé de 31 secteurs concentriques. L'intensité mesurée sur chaque secteur représente une classe de taille de particules. Le résultat du calcul consiste en une distribution granulométrique représentée sous forme d'une courbe de répartition, chaque classe de l'histogramme représentant le pourcentage volumique de cette fraction par rapport à l'ensemble de l'échantillon analysé.

Dans notre étude, la taille des particules est mesurée en voie sèche. Une lentille de 1000 mm, couvrant une plage granulométrique de 4,2 à 3480 µm est utilisée.
Les données brutes provenant de l'unité optique sont traitées par le logiciel *Sizer Sv2.17* (Malvern Instruments, Orsayn France) afin de déterminer la distribution de taille des particules.
Les résultats obtenus sont des diamètres de sphères équivalentes exprimées en volume. Par la suite, les critères retenus sont le d_{10}, le d_{50} et le d_{90} exprimés en micromètres (µm). Le critère d_{10} (d_{50} ou d_{90}) signifie que 10% (50% ou 90%) des particules en volume ont un diamètre inférieur à ce critère.

I. 4. 3. 3. ***Analyse viscosimétrique des émulsions***

La caractérisation de la viscosité des émulsions qui permettent d'obtenir les capsules est réalisée à l'aide d'un rhéomètre plan-cône à contrainte imposée (Rheologica AB, Stress Tech, Kunds, Suède). Le plan est fixe et le cône, de rayon R_c, est mobile, avec une vitesse angulaire Ω (figure 17), permettant de mesurer la résistance à l'écoulement exercée par l'échantillon lors du

cisaillement. L'angle « a » est petit, de sorte que la contrainte de cisaillement subie par l'échantillon est indépendante de sa distance à l'axe, r_c.

L'appareil Stress Tech est piloté par un logiciel d'écoulement, qui permet de programmer le protocole de mesure désiré et d'analyser partiellement les résultats. La dispersion est déposée sur le plan avec une pipette automatique de 5 mL. Les mesures sont réalisées à la température ambiante.

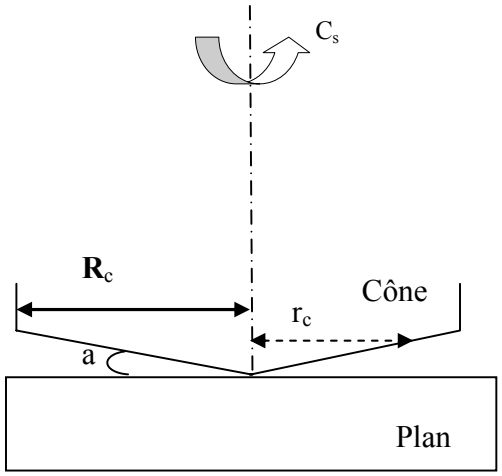


Figure 17 : Géométrie d'un rhéomètre plan-cône.

Les conditions opératoires sont décrites dans le tableau 11.

Tableau 11 : Conditions opératoires pour la mesure des propriétés d'écoulement des émulsions.

Paramètres	**Caractéristiques**
Rhéomètre plan-cône	Rheologica
Logiciel	Version 4.3
Cône	C40 4- diamètre 4 cm- angle a, 2°
Entrefer	52µm
Volume de l'échantillon	1,17 mL
Temps initial d'équilibrage sur le plan	20 s
Vitesse de montée en contrainte	15 $Pa.min^{-1}$
Vitesse de cisaillement atteinte	1000 s^{-1}
Contrainte maximale imposée	1 à 10 Pa

I. 4. 3. 4. Etude morphologique des capsules

L'observation des échantillons est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette analyse est effectuée au Laboratoire de Chimie Minérale, facultés des sciences, UHP, Nancy. Le principe est le suivant :

Un faisceau très fin d'électrons, accéléré à une tension de 10 à 30kV, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur. Les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés sont recueillis, en synchronisant la détection (mesure d'une intensité) au balayage de faisceau incident. On obtient ainsi une image de la surface. Le contraste dépend du type d'électrons sélectionnés, de la tension d'accélération choisie et de la nature des atomes présents.

On distingue les contrastes suivants :

- Le contraste topographique est lié au taux d'électrons secondaires et à leur accès au détecteur, en fonction de la topographie. On parle de « contraste d'angle », pour distinguer par exemple, les bords d'une sphère où les pointes apparaissent plus brillants et où les trous apparaissent sombres.
- Le contraste chimique est lié au facteur de diffusion de l'atome donc au numéro atomique. Plus l'atome est lourd, plus le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente et plus la zone correspondante sera brillante.

Protocole expérimental :

La préparation des échantillons consiste à pulvériser une couche de 10nm de carbone à la surface des capsules fixées sur un ruban adhésif double-face.

Les observations sont réalisées, sous vide secondaire (environ 10^{-5} torr), par retrodiffusion des électrons secondaires, au moyen d'un microscope électronique à balayage *Hitachi S2500*.

2ème partie : Rendement d'encapsulation en arôme

Après avoir optimiser le procédé d'encapsulation, l'arôme viennoiserie encapsulé a été extrait afin de déterminer le taux de rétention des molécules volatiles dans la matrice gomme acacia - maltodextrines.

II. 1. Formulation de l'arôme encapsulé

Afin d'étudier l'effet de l'encapsulation sur la rétention molécules d'arôme, nous avons choisi une gamme de travail qui varie de 0,2g à 1g d'arôme dans les émulsions (tableau 12). Le ratio maltodextrines/gomme acacia = 1/1 a été retenu pour déterminer le rendement d'encapsulation. Cependant, un témoin (C1) fortement chargé en arôme (5g) est préparé afin de déterminer l'impact de la quantité d'arôme sur les capsules.

Tableau 12 : Formulation des capsules de l'arôme viennoiserie.

Capsules	G.A.* (g)	M.D.** (g)	Arôme (g)	Eau (mL)
C1	10	10	5	50
C2	10	10	1	50
C3	10	10	0,8	50
C4	10	10	0,6	50
C5	10	10	0,2	50

* Gomme acacia
** Maltodextrines 18DE

Les étapes d'encapsulation ainsi que la caractérisation physicochimique sont les mêmes que celles citées auparavant.

II. 2. Extraction de l'arôme encapsulé

L'extraction de l'arôme à partir des poudres lyophilisées est réalisée par voie chimique dans des tubes en verre. Pour les capsules C1 : 0,5g de poudre sont dissoutes dans un mélange constitué d'1mL de dichlorométhane et de 8mL d'eau distillée. Pour les autres capsules (C2, C3, C4, C5) :

1g de poudre est dissout dans 0,5 mL de dichlorométhane et 8mL d'eau distillée. Les mélanges sont ensuite centrifugés à une vitesse de 4500 tr/min pendant 10min. La phase organique contenant l'arôme est récupérée dans des flacons hermétiques puis gardée à 4°C. 1µL de chaque solution est injecté dans un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (Perichrom Sarl modèle PR 2100, Saulx-Les-Chartreux, France). La colonne utilisée est de type capillaire et de dimensions '30m x 0,25mm x 0,2µm'. Les conditions chromatographiques utilisées sont : une température initiale de 40°C maintenue pendant 3min, puis augmentation à raison de 4°C/min jusqu'à atteindre une température finale de 240°C, maintenue pendant 5min. La température de l'injecteur et du détecteur est de 250°C. L'azote est utilisé comme gaz vecteur.

Dans cette partie d'analyse, nous avons travaillé en injection liquide avec une seringue à gaz de 1µL, en mode splitless (vanne de fuite de gaz fermé). Ce mode permet d'injecter un volume précis et reproductible d'un échantillon liquide dans l'injecteur d'un chromatographe. Cette méthode est utilisée afin de ne pas laisser entrer tardivement des composés aromatiques ce qui pourrait former des pics chromatographiques dédoublés ou très larges. L'identification de chaque pic a été confirmée par injection d'étalons.

Le profil chromatographique de l'arôme viennoiserie est représenté dans la figure 18.

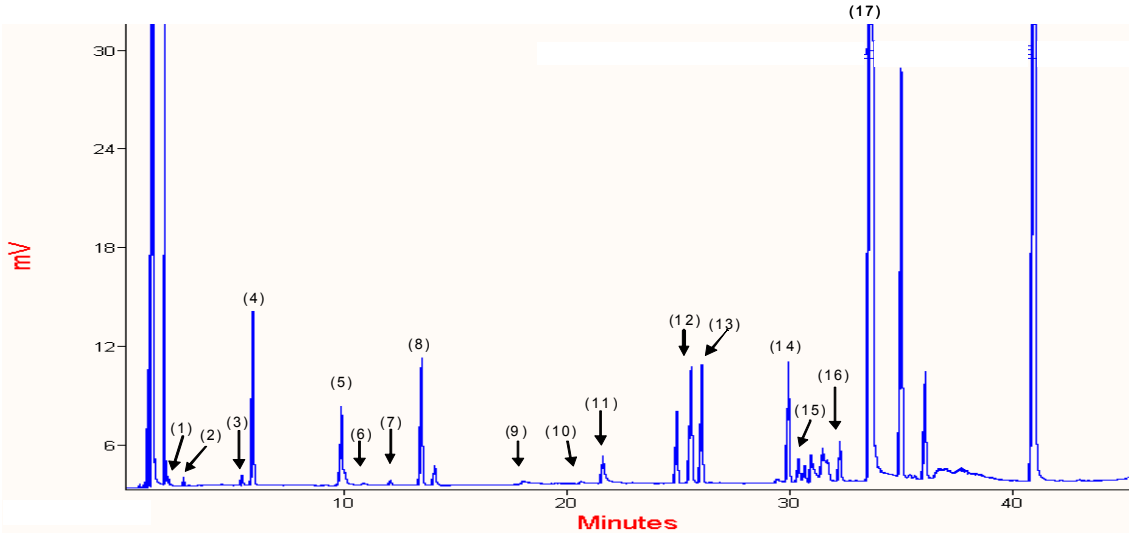


Figure 18 : Profil aromatique de l'arôme viennoiserie : (1) Héxanoate éthyle, (2) Acétoine, (3) *Cis*-3-héxénol, (4) Benzaldéhyde, (5) Propylène glycol, (6) Géranial (ismoère α-citral), (7) Néral (ismoère α-citral), (8) Acide héxanoique, (9) Maltol, (10) Furanéol, (11) Cinamate méthyle, (12) γ-décalactone, (13) δ-décalactone, (14) Dihydrocoumarine, (15) Acide décanoique, (16) Sulfurol, (17) Vanilline.

II. 3. Rendement d'encapsulation

Le rendement d'encapsulation ($Rdt_{(\%)}$) est défini par rapport à la masse initiale de principe actif. Ce rendement est massique et correspond au rapport entre la masse finale de principe actif encapsulée dans les matrices (M_{pa}^{f}) et celle apportée pour la préparation de ces matrices (M_{pa}^{i}).

$$Rdt_{(\%)} = \frac{M_{pa}^{f}}{M_{pa}^{i}} * 100 \qquad \text{Equation 3}$$

Afin de calculer le rendement d'encapsulation des poudres étudiées, des « blancs » (T) sont réalisés dans les mêmes conditions que les capsules (C). La quantité théorique d'arôme se trouvant dans les capsules traitées est mélangée dans des tubes en verre dans de l'eau distillée et du dichlorométhane, et centrifugée (T1, T2, T3, T4, T5 pour C1, C2, C3, C4, C5, respectivement). Le T1 est obtenu en dissolvant 0,1g d'arôme dans 0,5mL du dichlorométhane et 8mL d'eau, le T2, T3, T4 et T5 en dissolvant respectivement 0,048g, 0,038g, 0,029 et 0,01g dans 1mL du dichlorométhane et 8mL d'eau. 1µL de la phase organique est analysé par la chromatographie en phase gazeuse.

Le rendement d'encapsulation global pour chaque formulation de capsule est calculé comme suit :

$$Rdt(\%) = \frac{\sum (Rdt_i \times Q_i)}{\sum Q_i} \qquad \text{Equation 4}$$

Rdt (%) : rendement global d'encapsulation de l'arôme viennoiserie

Rdt_i : rendement d'encapsulation de la molécule " *i* "

Q_i : quantité de composé i dans la formulation viennoiserie (g/l)

3ème partie : Transferts des composés d'arôme de la matrice modèle vers et au travers des emballages

Les emballages sont souvent caractérisés par leurs propriétés barrières aux gaz (O_2, CO_2) et à la vapeur d'eau mais rarement en terme de composés d'arôme. Pourtant il est important de connaître simultanément l'évolution de ces différents transferts, durant la durée de conservation du produit emballé.

Afin d'évaluer la rétention des composés aromatiques par les génoises, des bilans matières sont établis sur quatre molécules de caractéristiques physico-chimiques différentes : butanoate éthyle, hexanoate éthyle, cis-3-hexenol (cis-3-hexen-1-ol) et benzaldéhyde. Ces composés ont été ceux retenus par le projet CANAL afin d'étudier les transferts de molécules volatiles à travers les emballages. Ce projet étudie principalement les interactions entre l'arôme, l'aliment et l'emballage.

III. 1. Stabilité des composés d'arômes dans les génoises

Afin de mieux comprendre l'impact de l'encapsulation sur la rétention des composés aromatiques au cours de la cuisson et de la conservation de la génoise, nous avons comparé des génoises élaborées avec de l'arôme natif à des génoises aromatisées avec de l'arôme encapsulé selon deux modes d'incorporation : capsules incorporées et mélangées à la pâte ou déposées en lit entre deux tranches de pâte (figure 19).

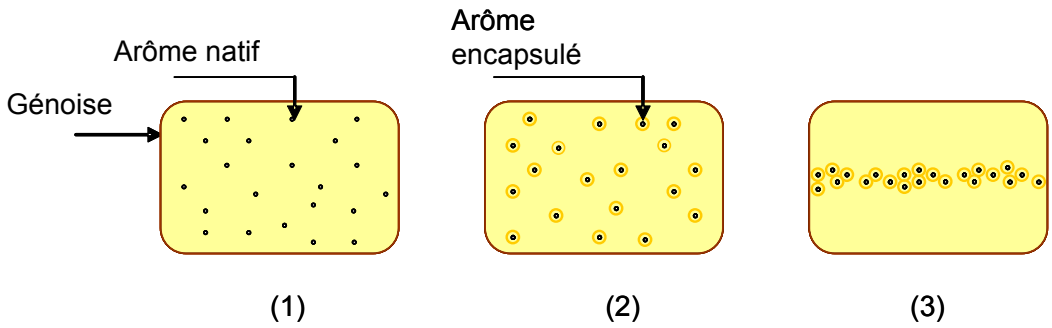


Figure 19 : Mode d'incorporation de l'arôme viennoiserie dans la matrice des génoises (1) : génoise aromatisée avec de l'arôme natif ; (2) : génoise aromatisée avec des capsules incorporés dans la pâte ; (3) : génoise aromatisée avec des capsules incorporés en lit entre deux tranches de pâte.

La formulation de capsule C1 (10g de maltodextrines, 10g de gomme acacia, 5g d'arôme et 50 mL d'eau) est retenue dans cette étude.

Quatre modèles de génoises sont étudiés :

- génoise non aromatisée (permet d'identifier les pics de cuisson) ;
- génoise élaborée avec de l'arôme non encapsulé (2,86% m/m) ;
- génoise élaborée avec de l'arôme encapsulé (C1), incorporé dans la pâte (14% m/m) ;
- génoises élaborée avec de l'arôme encapsulé (C1), incorporé en lit entre deux tranches de la pâte (14% m/m).

Les génoises aromatisées contiennent la même quantité d'arôme natif et elles sont emballées dans des sachets à base d'un film plastique étanche 5 couches de 50µm d'épaisseur (PE/EVOH/PE/EVOH/PE) utilisé pour l'étude de la perméabilité à l'oxygène des films (Soplaril, Moreuil, France) (figure 20). Ces sachets à dimension identique sont préparés par thermoscellage (Messmer insturments Ltd, Kent, U.K.) à 130°C pendant 10 secondes.

Après 15 jours de stockage à 25°C et à une humidité relative de 55 ± 3%, les composés volatils présents dans l'espace de tête des sachets ont été extraits en utilisant une seringue à gaz avec un prélèvement et injection de 10mL de la phase vapeur dans CPG. Les conditions chromatographiques sont les même que celles qui ont été mentionnées dans le paragraphe II. 2.

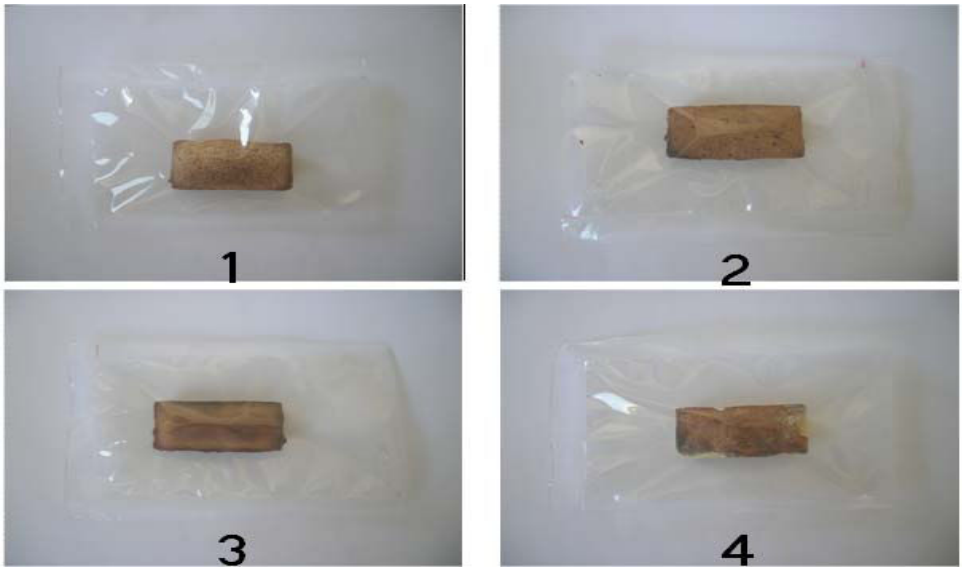


Figure 20 : Mise en emballage des génoises étudiées, (1) : génoise non aromatisée ; (2) : génoise aromatisée avec de l'arôme natif ; (3) génoise aromatisée avec des capsules incorporés dans la pâte ; (4) génoise aromatisée avec des capsules incorporés en lit entre deux tranches de la pâte.

L'évaluation de la quantité résiduelle d'arôme dans la matrice modèle est aussi effectuée par la mesure de la concentration des composés volatils présents dans la phase vapeur au-dessus d'un échantillon en utilisant la méthode de l'espace de tête statique (static headspace). Cette méthode repose sur l'état d'équilibre thermodynamique vapeur/matrice. Dans une enceinte fermée, les composés d'arômes se répartissent entre la matrice aromatisée et la phase gazeuse jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique.

Au départ, les génoises analysées sont découpées en petits morceaux sous formes de cubes ($\approx 1mm^3$) et qui ont été ensuite bien mélangés. Ensuite, 1,5 g de morceaux de génoise sont placés dans des flacons en verre. Ces derniers possèdent un volume de 11mL et sont fermés à l'aide d'un septum téflonisé, d'une corolle et d'une capsule en aluminium qui permet le sertissage du septum. L'extraction des composés d'arôme est effectuée dans le four de l'appareil durant 15 minutes à 150°C. Ces conditions ont été retenues car elles permettent une bonne quantification des 4 composés d'arôme. 2mL de l'espace de tête sont prélevés par une seringue à gaz et sont

injectés dans CPG. La préparation des échantillons pour les mesures en headspace statique est représentée dans la figure 21.

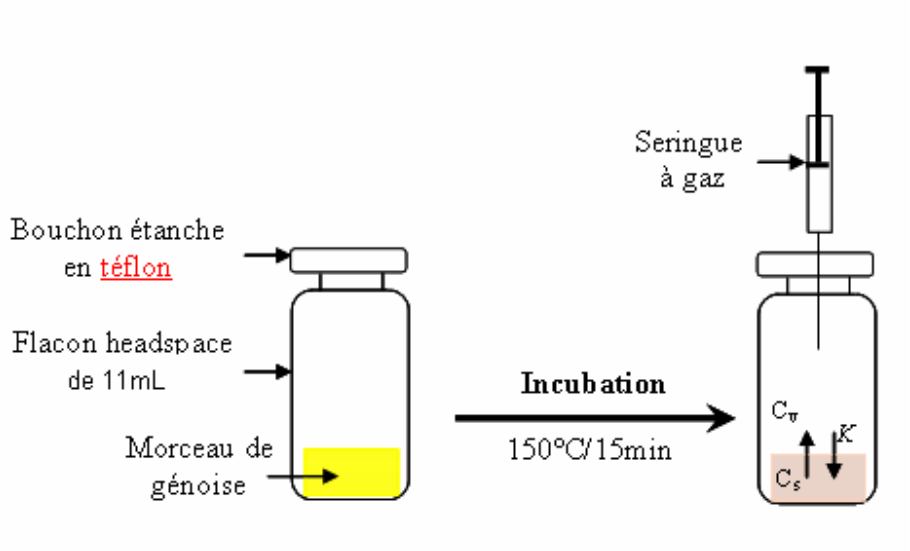


Figure 21 : Préparation des échantillons pour les mesures en espace de tête statique.

III. 2. Stabilité des composés d'arômes dans les génoises emballées

III. 2. 1. Caractérisation des emballages

Les emballages utilisés possèdent des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles différentes. Deux emballages en plastique et un en papier sont utilisés afin de prédire le rôle barrière des emballages vis-à-vis l'arôme viennoiserie :

- un emballage en plastique étanche 5 couches de 50µm d'épaisseur (PE/EVOH/PE/EVOH/PE) (Soplaril, Moreuil, France) ;

- papier enduit Ascoflex : support avec une enduction barrière à la vapeur d'eau et une enduction barrière à l'oxygène (Ahlström Research & Service, ZI de l'Abbaye, Pont Evêque, France). Ce papier est imprégné sur ses deux faces avec de l'alcool de polyvinyle (PVA) puis calandré. Un couchage sur les deux faces est réalisé avec le latex acrylique. Ces propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène sont faibles par rapport aux deux plastiques ;

- bOPP : film plastique de polypropylène co-extrudé bi-orienté (Mobil Plastics Europe, Luxembourg, fourni par Danone Vitapole, France).

A noter que le bOPP et le papier traités sont deux emballages proposés par le projet CANAL. Ils ont été sélectionnés en raison de leur intérêt industriel dans le conditionnement des génoises et de leur structure très différente intéressante du point de vue des modes de transferts moléculaires qu'ils induisent. Nous regrettons cependant de n'avoir pu obtenir beaucoup d'informations sur leur composition fine en raison du secret industriel.
Le bOPP et le papier ont été caractérisés par leur épaisseur, grammage et leur densité (tableau 13).

Tableau 13 : Caractéristiques physiques du bOPP et du papier traité.

	Epaisseur (µm)	**Grammage (g/m²)**	**Densité***
Papier A	60,8±1,9	61,3 ± 0,3	0,95
bOPP	41,5±0,5	36,3 ± 0,6	0,86

*Les mesures de densité ont été effectuées par Dury-Brun (2006).

L'épaisseur (µm) des deux films a été mesurée à 25°C et 50% d'H.R. avec un micromètre MI-20.

Le **grammage** ($g.m^2$) a été déterminé en pesant 10 échantillons de films d'emballages de $10cm^2$ (après séchage pendant 15 minutes à 65 ± 2°C pour le papier traité).

La **densité** (sans dimension) a été estimée pour chaque film d'emballage, en divisant le grammage ($kg.m^{-2}$) par le produit de l'épaisseur moyenne (m) et de la masse volumique de l'eau.

D'autres caractérisations du papier et du bOPP ont été effectuées par les laboratoires associés au projet CANAL ARLA, sur leur structure, sur leur comportement thermique, sur la détermination

de l'angle de contact et de la tension de surface et sur la détermination de l'isotherme de sorption de vapeur d'eau et de la diffusivité de la vapeur d'eau dans les films d'emballages.

III. 2. 1. 1. Rugosimétrie

La rugosité des films d'emballage (bOPP et papier) a été déterminée à l'aide d'un microscope mécanique à balayage (AKILOG, Besanson, France). Cet appareil est composé d'une unité de déplacement, assurant le positionnement et le déplacement de l'emballage et d'une unité de mesure, constituée de capteur de rugosité tactile et d'un module électronique assurant l'enregistrement, l'amplification et la conversion du signal capteur en signal numérique. Le capteur mécanique est équipé d'un palpeur détecteur de position (système de bobine à inductance variable). Le palpeur d'1µm de diamètre effectuait un balayage en traces parallèles sur la surface à analyser, résultant en profil rugosimétrique permettant d'obtenir une image à 3 dimensions (x, y, z) de la surface ($1mm^2$). Le mouvement du porte-échantillon était assuré par 2 moteurs pas-à-pas de mouvement minimum de 1µm. A partir des données numérisées de la surface, la rugosité totale (Rt) des emballages, définie par z_{max}-z_{min} (µm), a été déterminée. Trois répétitions ont été réalisées.

III. 2. 1. 2. Perméabilité à la vapeur d'eau

Les propriétés barrières à la vapeur d'eau des films sont déterminées selon une méthode gravimétrique normalisée (NF H 00-030, 1974). Le principe de la méthode consiste à suivre la masse d'une cellule de perméation au cours du temps. Les échantillons sous forme de disque d'un diamètre de 7,8 cm sont fixés aux cellules de perméation en aluminium (figure 22) contenant un dessiccant (gel de silice). Le dessiccant doit être séché en étuve à 102°C puis refroidi avant chaque essai. Un espace de 10mm (±1mm) sépare la surface du gel de silice et la face inférieure de l'échantillon. Les cellules sont placées dans une enceinte climatique dont la température (38 ± 1°C), l'humidité relative (90 ± 3%) et la circulation d'air sont régulées. Un hygromètre (Messmer, London) est placé dans l'enceinte pour contrôler l'humidité relative.

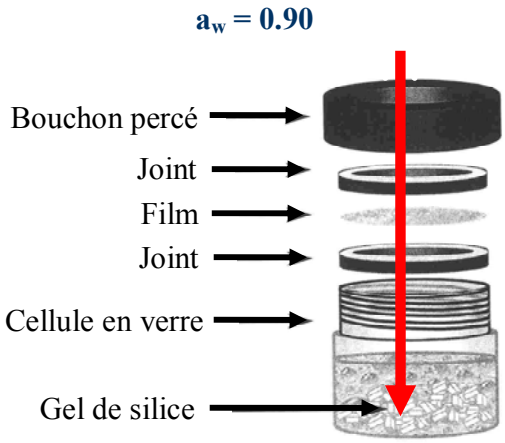


Figure 22 : Cellule de perméation.

Ce n'est qu'après que le taux de transmission d'humidité atteint l'état d'équilibre que l'on commence à peser les cellules jusqu'à atteindre une masse constante au cours du temps.
La perméabilité à la vapeur d'eau ($g.j^{-1}.m^{-2}$) est calculée à partir de l'équation suivante :

$$PH_2O = \frac{\partial q}{A.\partial t} \qquad [g.j^{-1}.m^2] \qquad \text{Equation 5}$$

∂q : masse de vapeur transférée par unité de temps (∂t)

A : surface exposée du film (A = 0,2642 m^2)

III. 2. 1. 3. Perméabilité à l'oxygène

La perméabilité à l'oxygène des films a été mesurée par une méthode développée au sein du laboratoire par Desobry & Hardy (1997).
Trois disques de chaque film ont été découpés (26,42 cm^2) et placés entre deux joints préalablement enduits de colle de silicone pour assurer l'étanchéité de la cellule. Le disque de film avec les joints a été introduit dans le bouchon de la cellule qui est percé et taraudé, et l'ensemble a été vissé sur le corps de la cellule. Cette dernière a été remplie avec de l'oxygène (>95%) à l'aide d'une cellule de conditionnement sous atmosphère modifiée. Le transfert d'oxygène se fait de l'intérieur de la cellule vers l'extérieur où la concentration en oxygène vaut 21% (l'air). A des intervalles de temps réguliers, un échantillon de l'atmosphère interne de la cellule a été prélevé au moyen d'une seringue à gaz (500µL) et analysé par chromatographie en phase gazeuse (chromatographe Shimazu, GC 14B, Japon) muni d'un catharomètre avec une

colonne porapak et d'un tamis moléculaire ayant une longueur de 2m. La température de four est de 50°C et celle de l'injecteur et du détecteur 120°C. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium.

La perméabilité à l'oxygène des films a été calculée selon la méthode décrite par Reling & Gouble (2004). La variation de la concentration en oxygène à l'intérieur de la cellule de perméabilité obéit à la loi de Fick :

$$\frac{\partial[O_2]}{\partial t} = -\alpha x KO_2 x Ax(po_2 - po_{2e}) \qquad \text{Equation 6}$$

$[O_2]$: volume d'oxygène diffusé par le film (mL)
α : coefficient tenant compte des unités
KO_2 : perméance du film à l'oxygène en ($cm^3\ m^{-2}s^{-1}Pa^{-1}$)
po_2 : pression partielle d'oxygène dans la cellule (%)
po_{2e} : pression partielle d'oxygène environnant et qui vaut 20,8%.

III. 2. 2. Impact de l'emballage sur la rétention des arômes

La physico-chimie des transferts de molécules volatiles entre la génoise et les films d'emballages a été étudiée à 25°C et 55 ± 3%HR. Ces conditions représentent les conditions standard de stockage d'un produit alimentaire emballée.

Une photo prise sur les différents emballages utilisés dans la conservation des génoises (plastique étanche, bOPP, papier) est présentée dans la figure 23.
Dans cette étude, l'analyse headspace statique est utilisée. Elle consiste à analyser la composition de la phase vapeur au-dessus du produit. L'équilibre est atteint quand la surface du pic correspond au composé volatil n'évolue plus au cours du temps.
La quantité des molécules volatiles libérées des matrices élaborées avec de l'arôme encapsulé et non encapsulé est déterminée après une durée de 15, 30 et 50 jours. 10mL de composés d'arômes retrouvés après cuisson et conservation sont prélevés par une seringue à gaz dans l'espace de tête de la génoise emballée, et sont injectés dans CPG.



Figure 23 : Différents emballages utilisés dans la conservation des génoises, (1) : emballage plastique étanche ; (2) : emballage plastique bOPP ; (3) : emballage papier.

IV. Analyse statistique

Le logiciel XLSTAT version 7.5.2 a été aussi utilisé pour déterminer la matrice de corrélation de Pearson au seuil de signification $\alpha = 0,05$.

Résultats & Discussion

1ère partie : Mise au point et caractérisation physicochimique du système d'étude

Avant toute étude de rétention ou de transfert d'arôme dans la génoise et les capsules, nous décrivons dans cette partie la démarche qui nous a amené à choisir notre système d'étude et les principaux résultats obtenus lors de cette mise au point.

I. 1. Matrice génoise modèle

I. 1. 1. Etude de l'homogénéité du four de cuisson

La recette de la génoise et son niveau de cuisson a été mise au point dans le cadre d'une collaboration avec les différents partenaires du programme CANAL-ARLE. Au sein du laboratoire, nous avons essentiellement défini le meilleur procédé de cuisson des génoises pour obtenir un produit optimum du point de vue sensoriel et très répétable avec nos outils de cuisson. Afin de contrôler l'homogénéité de la cuisson, la température à cœur, la teneur en eau, la coloration et la dureté des génoises aromatisées à 0,1% (w/w) ont été mesurées.
Les génoises obtenues sont présentées dans la figure 24.



Figure 24 : Photos prises des cinq génoises étudiées dans la vérification de l'homogénéité de la cuisson.

Ces produits ont été obtenus par cuisson en différents endroits du four (cf matériels et méthodes) afin de nous assurer de la bonne homogénéité de cuisson. Les résultats obtenus sont les suivants :

Température à cœur des génoises : 88,7 ± 0,8°C.

Teneur en eau des génoises : 35,5 ± 0,9%.

Coloration des génoises :

Luminance « L » de la mie : 69,4 ± 0,7 ; de la croûte : 48,8 ± 0,6.

Indice de jaune « b » de la mie : 34,5 ± 0,3; de la croûte : 23,6 ± 0,2.

Indice de rouge « a » de la mie : 3,9 ± 0,1 ; de la croûte : 21,4 ± 0,2.

Dureté de la mie : 1,6 ± 0,1 N ; de la croûte : 1,8 ± 0,1 N.

Les résultats obtenus sur l'analyse de la température à cœur, de la teneur en eau, de la coloration (luminance, indice de rouge et indice de jaune) et de dureté des génoises mettent en évidence l'homogénéité de cuisson dans le four. Ceci permet d'exclure toute variation liée à l'opération de cuisson.

I. 1. 2. Effet de l'aromatisation sur les propriétés physicochimiques des génoises

Afin d'étudier l'impact de l'aromatisation sur les caractéristiques des génoise, deux modèles de génoises ont été élaborés : génoises non aromatisées et génoises aromatisées avec de l'arôme viennoiserie à 0,1% (m/m). Les propriétés mesurées sont les suivantes présentées dans le tableau 14.

Tableau 14 : Caractéristiques physico-chimiques de la génoise aromatisée ou non.

	génoise non aromatisée	**génoise aromatisée (0,1% (m/m))**
Température à cœur	87,6 ± 4,9°C	86,3 ± 5,2°C
Teneur en eau après cuisson	36,4 ± 1,0%	35,5 ± 0,3%
Luminance (L*)	Croûte : 43,4±1,9 Mie : 67±1,7	Croûte : 36,7±1,8 Mie : 67±0,9
Indice de rouge (a*)	Croûte : 17,8±0,2 Mie : 0,2±0,1	Croûte : 16,2±0,9 Mie : 0,6±0,1
Indice de jaune (b*)	Croûte : 31,7±0,9 Mie : 21,9±0,4	Croûte : 25,1±0,9 Mie : 26,2±0,7
Dureté	Croûte : 8±0,7 N Mie : 4,7±0,2 N	Croûte : 9±1,2 N Mie : 3,8±0,2N

Les résultats obtenus sur la température à cœur, la teneur en eau, les indices de coloration et la dureté ne montrent aucune différence significative lors de l'ajout de l'arôme à 0,1% (m/m). La présence de l'arôme natif ne modifie donc pas les caractéristiques physico-chimiques de la génoise.

1. 2. Mise au point des capsules d'arôme

Comme pour la génoise, nous nous intéressons ici à la mise au point des capsules optimales pour la suite de nos travaux. Nous avons caractérisé la suspension utilisée pour la production de capsules, ainsi que les capsules elles-mêmes.

I. 2. 1. Caractérisation rhéologique des suspensions pour la préparation des capsules

L'impact du ratio « gomme acacia / maltodextrines » sur les propriétés de la suspension est présenté dans le tableau 15.

Tableau 15 : Effet du ratio G.A./M.D. sur les propriétés des suspensions.

Formulations	Ratio G.A.*/M.D.**	Viscosité (mPa s)
1	1/0	90,5 ± 0,3
2	0/1	9,0 ± 0,9
3	3/1	81,3 ± 0,4
4	1/3	14,9 ± 0,3
5	1/1	26,4 ± 0,3

*Gomme acacia ; **Maltodextrines

Ces résultats montrent la viscosité augmente significativement avec la concentration en gomme acacia. Pour une application industrielle en atomisation, une viscosité entre 20 et 30 mPa.s est idéale. Cette méthode d'encapsulation, largement utilisée en industrie, demande une viscosité de l'émulsion peu élevée afin d'obtenir des capsules de bonne qualité avec un rendement acceptable. En effet, la viscosité d'une émulsion peut influencer son comportement durant le procédé de séchage. La formation d'une membrane semi-perméable à la surface des particules séchées, la diffusion du principe actif vers la surface des poudres durant le séchage, la taille des particules, et l'épaisseur du polymère d'enrobage dans la capsule, peuvent en dépendre (Reineccius, 1988 ; Rosenberg & Kopelman, 1990).

Le ratio G.A./M.D. =1/1 est retenu pour la suite de notre étude car la viscosité atteinte (26,4 ± 0,3 mPa s) est adaptée aussi bien à la lyophilisation qu'à l'atomisation.

Après avoir défini la composition de la matrice, la viscosité apparente des 5 suspensions aromatisées en fonction de la concentration en arôme est représentée dans la figure 25.

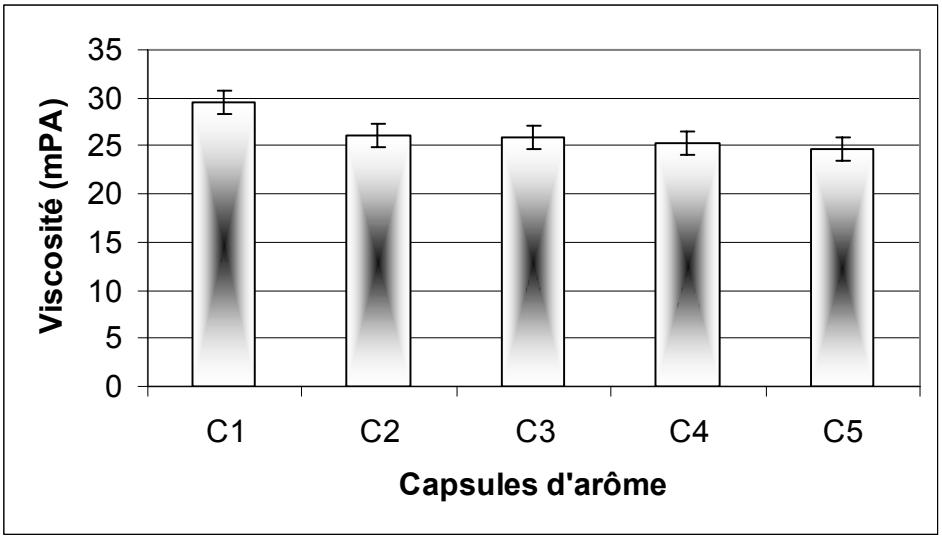


Figure 25 : Viscosité apparente des émulsions en fonction de la concentration en arôme. C1 : capsules formulées avec 5g d'arôme, C2 : capsules formulées avec 1g d'arôme, C3 : capsules formulées avec 0,8g d'arôme, C4 : capsules formulées avec 0,6g d'arôme, C5 : capsules formulées avec 0,2g d'arôme.

Le comportement des suspensions est de type newtonien. Une légère augmentation de la viscosité apparente est observée en fonction de la concentration en arôme des émulsions (de 24,7 ± 1,2 mPa s à 29,5 ± 1,3 mPa s). L'émulsion de la formulation C1 (5g d'arôme) est la plus visqueuse par rapport aux autres formulations. Ceci est attribué à sa forte teneur en matière sèche. Les résultats montrent une corrélation très négative (-0,99) au seuil de signification 0,05 entre la teneur en eau des émulsions et la viscosité.

L'augmentation de la concentration en arôme (de 1g à 5g) dans l'émulsion entraîne une augmentation de la matière sèche (de 28,77% à 33,33%) et de la viscosité des solutions, (24,7 ± 1,2 mPa s à 29,5 ± 1,3 mPa s) associé à une baisse de la mobilité moléculaire et de la proportion de molécules d'eau de mobilité élevée (Le Meste, 2001).

Nos résultats corroborent ceux trouvés par Dokic-Baucal *et al*., (2004). En effet, ces auteurs ont observés des valeurs élevées en viscosité dans les émulsions à forte teneur en arôme.

I. 2. 2. Caractéristiques physicochimiques et morphologiques des capsules

Les mesures de teneur en eau, de granulométrie, de viscosité et de la morphologie ont été effectuées sur les 5 formulations de teneurs en arômes différentes (C1 (5g d'arôme), C2 (1g d'arôme), C3 (0,8g d'arôme), C4 (0,6g d'arôme) et C5 (0,2g d'arôme)) destinées à déterminer les rendements d'encapsulation.

I. 2. 2. 1. Teneur en eau des capsules

Un produit lyophilisé doit, avant tout, avoir atteint une teneur en eau finale (ou une activité d'eau) suffisamment faible pour assurer sa conservation à long terme. En effet, un faible taux d'humidité résiduelle permet d'éviter la formation de ponts liquides et donc d'une agglomération d'une poudre durant son stockage (conservation en dessous de la transition vitreuse). Les résultats obtenus sur la teneur en eau des cinq formulations de capsules étudiées sont représentés dans la figure 26.

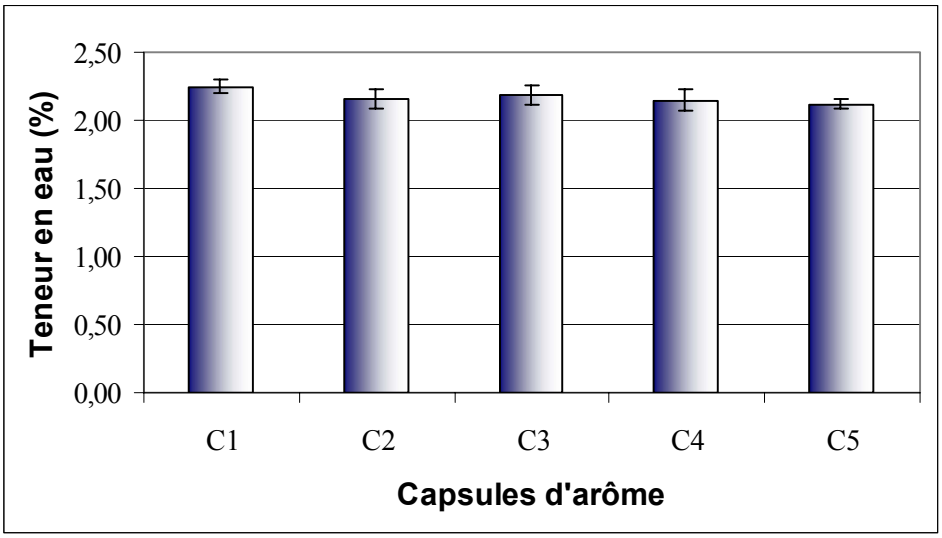


Figure 26 : Teneur en eau après lyophilisation des capsules en fonction de la concentration en arôme. C1 : capsules formulées avec 5g d'arôme, C2 : capsules avec 1g d'arôme, C3 : capsules avec 0,8g d'arôme, C4 : capsules avec 0,6g d'arôme, C5 : capsules avec 0,2g d'arôme.

La teneur en eau des capsules après lyophilisation est indépendante de la concentration initiale en arôme dans l'émulsion. En effet, pour les 5 formulations d'arôme, la teneur en eau est identique. Ces faibles valeurs de teneur en eau peuvent être expliquées par le fait que durant la lyophilisation des émulsions, les molécules des polysaccharides interagissent avec les molécules d'eau non congelées, par des liaisons hydrogènes suffisamment fortes pour résister à

l'évaporation durant le procédé de séchage. Il s'agit de l'eau liée. Les groupements COO^- libres de la structure ramifiée et compacte de la gomme acacia et les groupements hydrophiles des maltodextrines, peuvent créer des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Au cours de la sublimation un réseau interstitiel rigide ayant une structure poreuse se forme. Il est constitué par la matière sèche contenant l'eau non congelée. Cette eau est ensuite éliminée en partie par évaporation ou désorption après sublimation de la glace. Ces taux d'humidités résiduelles obtenues sont tout à fait acceptables pour une application industrielle.

I. 2. 2. 2. Analyse morphologique des capsules

- Granulométrie

La connaissance des distributions de taille et de forme des poudres est nécessaire. Ces propriétés vont, en effet, affecter le comportement des poudres par exemple lors de leur fluidisation pour le transport, la préparation de mélange ou encore durant le stockage (Kouadri-Henri & Benhassaine, 1999).

La lyophilisation est une méthode très respectueuse du produit mais cette technique de séchage nécessite une seconde étape de broyage de lyophilisat afin de calibrer la taille des particules obtenues. La distribution granulométrique est obtenue par granulométrie laser, en voie sèche. Les valeurs sont exprimées en volume ($d_{(4,3)}$). La taille moyenne et la distribution de taille des capsules lyophilisées et broyées sont portées sur la figure 27.

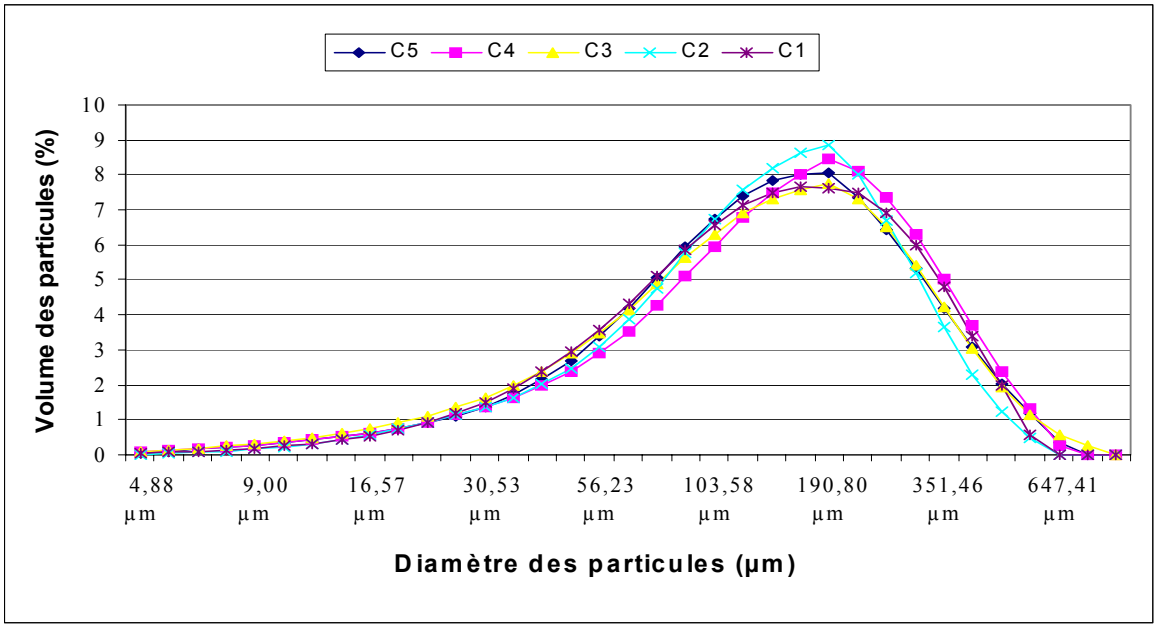


Figure 27 : Distribution granulométrique des poudres lyophilisées après broyage. C1 : capsules formulées avec 5g d'arôme, C2 : capsules avec 1g d'arôme, C3 : capsules avec 0,8g d'arôme, C4 : capsules avec 0,6g d'arôme, C5 : capsules avec 0,2g d'arôme.

La taille moyenne en volume des particules ne dépend pas de la formulation des capsules. En effet, le procédé de broyage utilisé afin d'individualiser les capsules permet d'obtenir des particules de taille moyenne similaire (entre 162,4 ± 3,9 µm à 173,6 ±5,6 µm). La distribution de taille de type monomodale est très large, ce qui traduit une hétérogénéité de taille de la population. Jacquot (2002) a étudié l'encapsulation des systèmes enzymatiques d'intérêt alimentaire et a montré que la lyophilisation conduit à la production de particules présentant une forte hétérogénéité de taille et de forme avec une morphologie très irrégulière. Mêmes observations sont enregistrées dans notre étude.

- Observation macroscopique et microscopique

A l'œil nu, la poudre lyophilisée apparaît légèrement jaunâtre, brillante par la présence des facettes sur les particules. Les photos obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) sur les capsules C1, capsules à teneur élevée en arôme (5g), et C5 capsules à faible teneur en arôme (0,2g), sont présentées dans la figure 28.

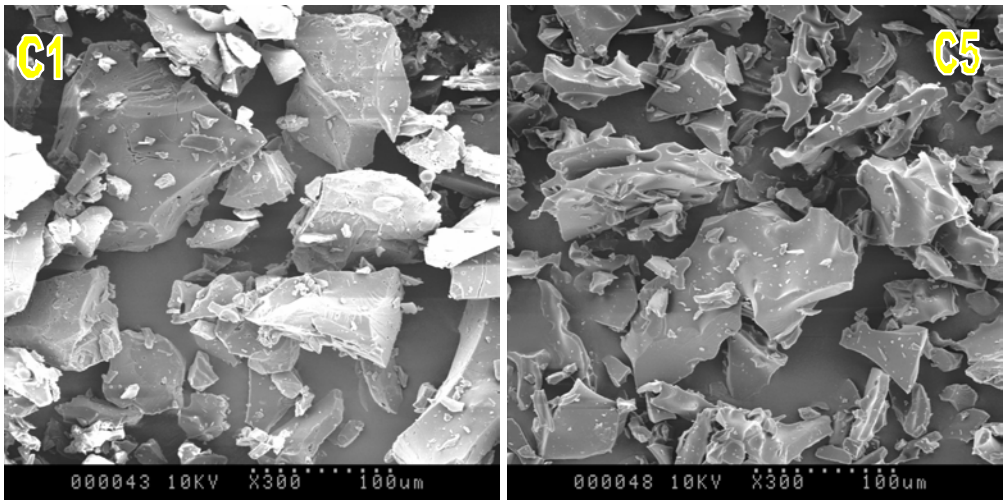


Figure 28 : Observation microscopique des poudres lyophilisées, C1 (5g d'arôme) et C5 (0,2g d'arôme).

Nous n'observons pas de différences de morphologie entre les capsules obtenues à différent ratio arôme/polysaccharides. Les particules de poudres lyophilisées sont très irrégulières et fortement anguleuses et la distribution de taille est large. En effet, la lyophilisation favorise la production de particules extrêmement hétérogènes en taille et en forme. Ceci confirme les résultats obtenus sur la distribution granulométrie des particules. Nos observations corroborent les résultats obtenus par Miao & Roos (2004).

La forme des capsules obtenues par lyophilisation est différente de celle obtenue par atomisation (capsules sphériques avec une surface lisse, Desobry *et al*, 1997). Les poudres lyophilisées possèdent une porosité plus élevée par rapport aux poudres atomisées (Miao & Roos, 2006).

I. 3. Effet de l'incorporation des capsules d'arôme sur la qualité des génoises

Durant l'opération de cuisson des génoises, tous les changements physiques et structuraux déterminants la qualité du produit tel que la gélatinisation de l'amidon, les réactions de brunissement, l'expansion du volume de la matrice etc., sont liées aux phénomènes de transfert de chaleur et de transfert de matière (Lostie *et al*., 2002a,b). La formation de la croûte est le phénomène le plus important qui gouverne l'étape de cuisson et du quel dépendent les propriétés des génoises (Lostie *et al*., 2004).

Durant la cuisson, la diffusion de chaleur se fait de la surface vers la mie des génoises, et celle de l'eau se fait de la mie vers la surface. Ceci explique la perte en eau des génoises étudiées après cuisson. D'après Manely, (1999) durant la cuisson, la phase gazeuse (mélange d'air sec et de

vapeur d'eau) diffuse à traverse la croûte par perméation, la chaleur est transférée à travers la croûte par conduction et l'évaporation d'eau se fait par convection et par diffusion, et l'expansion de la mie est due à l'évaporation interne de l'eau.

Dans cette partie, deux types de génoises sont étudiés : génoise aromatisée avec de l'arôme natif (Témoin) et génoise aromatisée avec de l'arôme encapsulé (G). Dans tous les cas, la teneur en arôme dans chaque génoise est de 0,1% (m/m).

Pour les génoises élaborées avec de l'arôme encapsulé, 5 matrices ont été étudiées. 0,5% (m/m), 2,12% (m/m), 3,36% (m/m), 5% (m/m) et 10% (m/m) de capsules ont été incorporées dans la pâte, respectivement pour G1, G2, G3, G4 et G5.

A noter qu'afin d'atteindre une aromatisation finale en arôme natif (0,1% (m/m)), les formulations C1 (5g d'arôme), C2 (1g d'arôme), C3 (0,8g d'arôme), C4 (0,6g d'arôme) et C5 (0,2g d'arôme) ont servi pour l'élaboration, respectivement de G1, G2, G3, G4 et G5.

I. 3. 1. Teneur en eau des génoises

La cuisson favorise l'évaporation de l'eau de la matrice alimentaire. La teneur en eau des génoises aromatisées est représentée dans la figure 29.

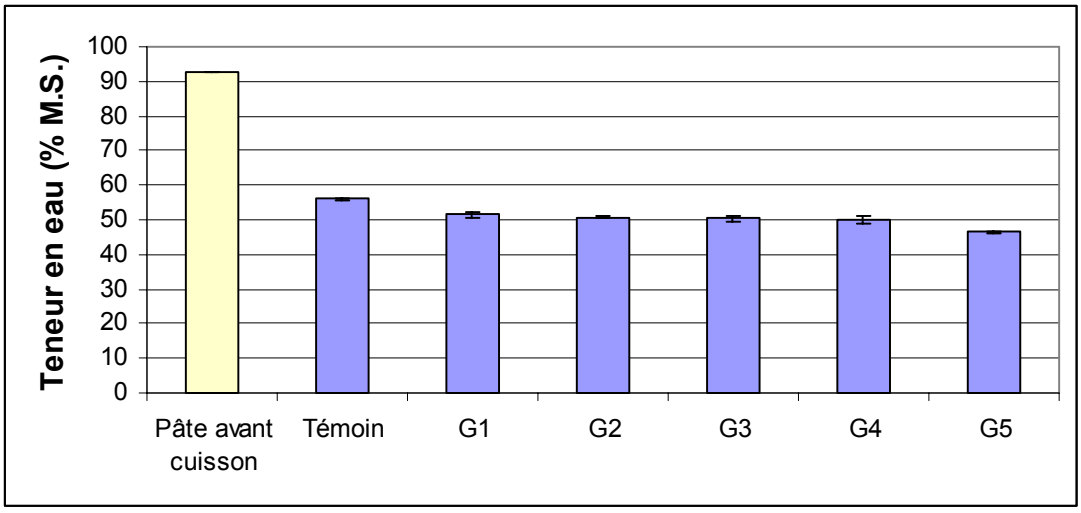


Figure 29 : Teneur en eau des génoises après cuisson. Témoin : génoise élaborée avec de l'arôme natif, G1 : génoise élaborée avec 0,5% de capsules d'arôme, G2 : génoise élaborée avec 2,12 de capsules d'arôme, G3 : génoise élaborée avec 3,36% de capsules d'arôme, G4 : génoise élaborée avec 5% de capsules d'arôme, G5 : génoise élaborée avec 10% de capsules d'arôme.

La teneur en eau des génoises étudiées varie de 46,4% ± 0,2 à 55,9%. Ce paramètre diminue en fonction de la quantité de capsules d'arôme incorporées dans la pâte de la matrice alimentaire.

Cette perte en eau est de 11,66% plus supérieure pour la génoise G5 (10% de capsules) par rapport au témoin.

D'après nos résultats, la teneur en eau des génoises est en corrélation négative (-0,89) avec la quantité d'arôme incorporée dans la pâte, au seuil de signification 0,05. La différence de teneur en eau finale après cuisson entre le témoin et les génoises aromatisées avec de l'arôme encapsulé est dû à l'écart de la matière sèche initiale. En effet, l'incorporation de capsules dans 35g de pâte favorise l'augmentation de la matière sèche et une diminution de la teneur en eau. Ainsi, plus il y'a de la poudre lyophilisée dans la pâte, plus la teneur en matière sèche augmente et par conséquent celle de la teneur en eau diminue.

I. 3. 2. Indice de coloration des génoises

Parmi les conséquences du traitement thermique de l'opération de cuisson sur les génoises, on peut citer le développement des réactions de brunissement non enzymatique. Ces dernières sont des dégradations thermiques plus connues sous le terme de réaction de Maillard. Elles interviennent lors du chauffage de protéines et de sucres réducteurs et font intervenir les groupes aminés libres des protéines ainsi que les groupes carbonyles du sucre. Les résultats obtenus sur la luminance « L » et les indices chromatiques « a » et « b » de la croûte et de la mie des génoises sont représentés dans la figure 30.

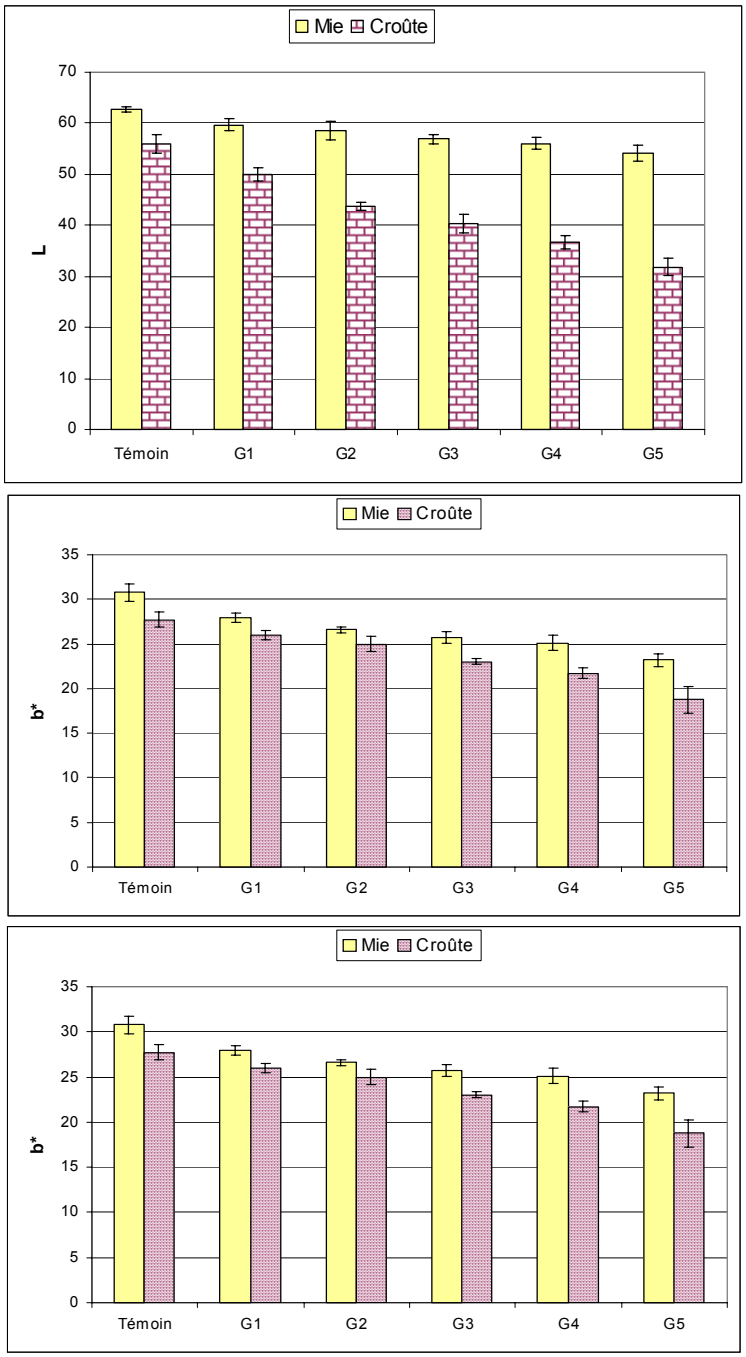


Figure 30 : Luminance, indices « a » et « b » des génoises après cuisson (mie et croûte).
Témoin : génoise élaborée avec de l'arôme natif, G1 : génoise avec 0,5% de capsules d'arôme, G2 : génoise avec 2,12 de capsules d'arôme, G3 : génoise avec 3,36% de capsules d'arôme, G4 : génoise avec 5% de capsules d'arôme, G5 : génoise avec 10% de capsules d'arôme.

Les génoises aromatisées avec de l'arôme non encapsulé ont des valeurs élevées en luminance. D'après les résultats obtenus, nous constatons que le paramètre « luminance » diminue en fonction de la quantité de poudres d'arôme incorporée dans la pâte des génoises, notamment pour

la croûte. La luminance du témoin est 43% plus élevé pour la croûte et 13,5% pour la mie par rapport à la génoise G5 dont la quantité de capsule est la plus importante (10% de capsules). De même, l'indice de jaune diminue avec la quantité de poudres d'arôme incorporée à la pâte des génoises. Ainsi, on constate une diminution de l'indice de jaune de 32% pour la croûte et de 24,5% pour la mie, entre le témoin et la formulation G5. Contrairement à la luminance et à l'indice de jaune, l'indice de rouge augmente avec la quantité de poudres d'arôme incorporée dans la pâte des génoises. Ainsi, on constate une augmentation de l'indice de rouge de 10% pour la croûte et de 19,5% pour la mie, entre le témoin et la formulation G5.

Ces différences de luminance, d'indice de jaune et d'indice de rouge entre les génoises aromatisées avec de l'arôme natif et des génoises aromatisées avec de l'arôme encapsulé sont essentiellement liées aux réactions de brunissement non enzymatiques que subissent les capsules d'arôme lors du traitement thermique par cuisson.

Ces observations sont vérifiées par le calcul de les écart ΔL*, Δa*, Δb* entre les génoises élaborées avec des capsules d'arôme et le témoin.

Tableau 16 : Ecart colorimétriques entre la génoise non aromatisée et les génoises G1 à G5 contenant des capsules.

	G1	G2	G3	G4	G5
ΔL*	Croûte : –5,86 Mie : -2,98	Croûte : -12,05 Mie : -4,05	Croûte : -15,54 Mie : -5,74	Croûte : -19,22 Mie : -6,65	Croûte : -24,06 Mie : -8,47
Δa*	Croûte : 0,31 Mie : 0,13	Croûte : 0,37 Mie : 0,52	Croûte : 0,35 Mie : 0,52	Croûte : 1,02 Mie : 1,02	Croûte : 1,85 Mie : 1,30
Δb*	Croûte : -1,77 Mie : -2,79	Croûte : -2,75 Mie : -4,19	Croûte : -4,71 Mie : -5,02	Croûte : -6,03 Mie : -5,64	Croûte : -8,94 Mie : -7,55
ΔE*	Croûte : 6,13 Mie : 4,09	Croûte : 12,37 Mie : 5,85	Croûte : 16,24 Mie : 7,64	Croûte : 20,17 Mie : 8,78	Croûte : 25,73 Mie : 11,42

Ces écarts de luminance peuvent être expliqués du fait que lors de la cuisson, la réaction de Maillard entre les polysaccharides des capsules et les protéines de l'œuf est favorisée. En effet, d'après Kroh & Schulz, (2001), l'influence de la température sur les polysaccharides des matrices engendre des réactions de Maillard entre les sucres réducteurs et les acides aminées, ce qui favorise la formation d'une coloration brunâtre dans le produit. Etant donné que la surface de la

génoise est exposée aux plus fortes températures de cuisson, le brunissement de la croûte est plus fort que celui de mie. De plus, le brunissement plus intense dans le cas des génoises aromatisées avec de l'arôme encapsulé est dû à la faible teneur en eau de ces matrices par rapport au témoin. L'équation Hunter-Scofield (ΔE*) montre une différence de coloration de la mie et de la croûte des génoises par rapport au témoin. Il existe une corrélation très positive entre les valeurs de (ΔE*) de la mie et de la croûte avec la quantité de capsule (0,90 et 0,93, respectivement). Plus la quantité d'arôme encapsulés est présente dans la pâte, plus l'écart de couleur est important par rapport aux génoises élaborées avec de l'arôme natif.

I. 3. 3. Profil textural

La croûte est considérée comme un milieu poreux, peu hydraté et rigide. Elle est exposée à de fortes températures de cuisson, tandis que la mie est un milieu humide, compressible et visqueux (Lostie *et al*., 2004). Cette croûte permet une rétention partielle de la vapeur d'eau dans la matrice alimentaire (Wählby & Skjöldebrand, 2002).

I. 3. 3. 1. Dureté de la croûte et de la mie des génoises

La dureté de la croûte et de la mie des génoises aromatisées est représentée dans la figure 31. Les résultats obtenus montrent que la dureté de la croûte augmente avec la quantité de poudres d'arôme incorporée, tandis que celle de la mie diminue.

Les croûtes sont plus dures que les mies des génoises, ceci est lié au fait que durant la cuisson il existe un transfert de chaleur et de vapeur d'eau unidirectionnel : transfert de chaleur de la surface vers la mie et transfert de vapeur de la mie vers la surface. Les couches superficielles (croûte) des génoises sont exposées à des grandes températures par rapport à l'intérieur de la matrice alimentaire (mie). L'eau s'évapore davantage en surface ce qui durcit la croûte tandis que la mie reste humide et poreuse. De ce fait, la croûte est considérée comme une couche sèche tandis que la mie est un milieu humide et compressible.

D'après Lostie *et al*., (2002a) la croûte des génoises est constituée de fines pores alors que la mie présente de larges pores ce qui explique la différence de dureté entre la surface et l'intérieur des échantillons étudiés.

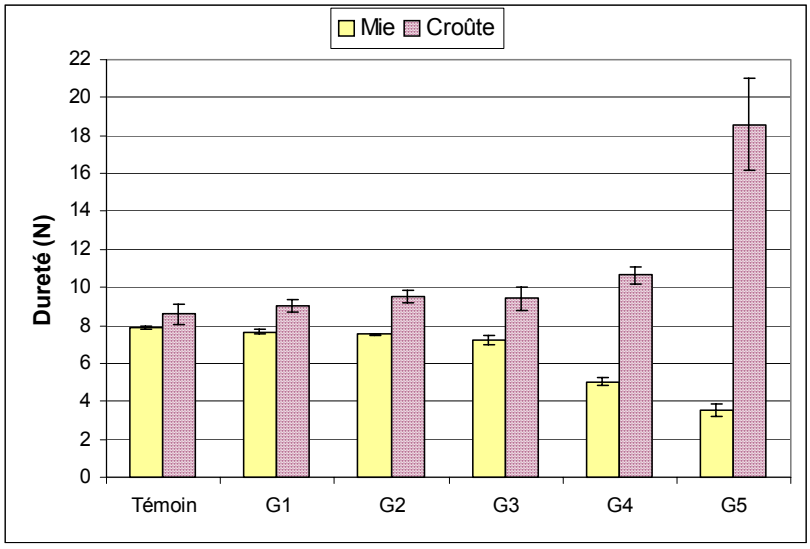


Figure 31 : Dureté des génoises après cuisson (mie et croûte). Témoin : génoise élaborée avec de l'arôme natif, G1 : génoise élaborée avec 0,5% de capsules d'arôme, G2 : génoise avec 2,12 de capsules d'arôme, G3 : génoise avec 3,36% de capsules d'arôme, G4 : génoise avec 5% de capsules d'arôme, G5 : génoise avec 10% de capsules d'arôme.

Les résultats obtenus sur la dureté des génoises montrent qu'il existe une corrélation très positive (0,93) entre la dureté de la croûte et la quantité de capsules incorporée à la pâte, tandis que pour la mie la corrélation est très négative (-0,96), au seuil signification 0,05.

Ce comportement peut être expliqué par le schéma proposé en figure 32.

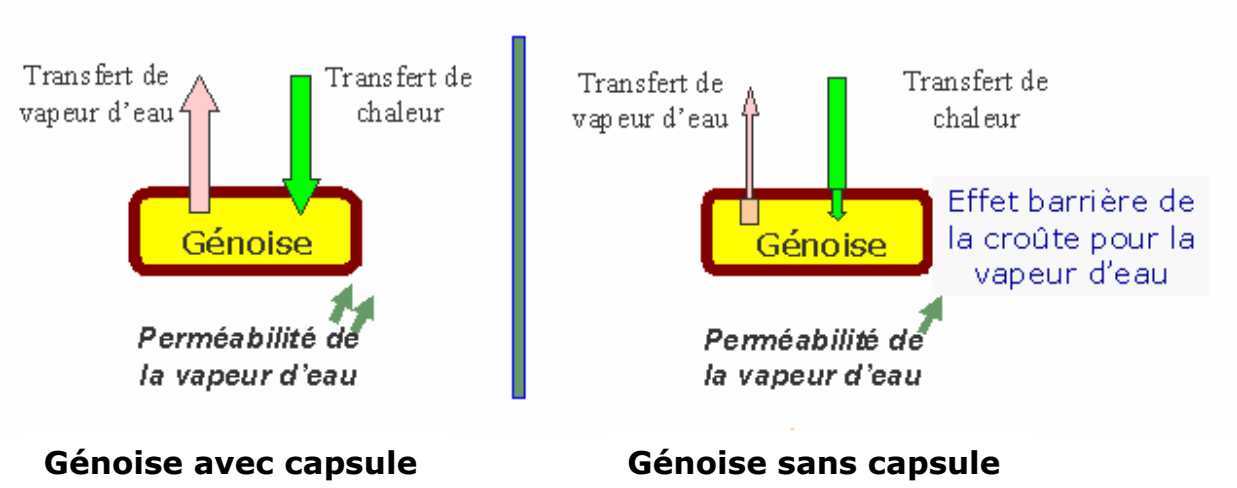


Figure 32 : Représentation schématique des transferts de l'air vers la génoise durant la cuisson.

L'ajout de capsules favorise l'augmentation de la teneur en matière sèche dans les génoises, ce qui durcit rapidement la croûte, réduit le transfert de vapeur d'eau en surface et favorise

l'emprisonnement des molécules d'eau dans la mie qui devient ainsi plus humide et plus molle. Les couches superficielles des génoises durcissent plus rapidement en présence de faible quantité d'eau en surface ce qui provoque la condensation de la vapeur d'eau et l'humidification de la mie. Selon Lostie *et al*., (2002b) la réduction de la cinétique de cuisson par apparition de la croûte en surface est liée à la teneur en eau à la surface des génoises. Thorsvaldsson & Skjölderbrand (1998) dans une étude expérimentale sur la cuisson du pain ont constaté que le transfert de la vapeur d'eau avec une évaporation loin de la surface et sa condensation dans la mie dépend du transfert de chaleur.

La corrélation entre la dureté de la croûte et celle de la mie est négative (-0,89). Une augmentation de 53,80% de dureté de la croûte et une diminution de 55,48% de celle de la mie est observée entre le témoin et la formulation G5 (10% de capsules). D'après Hasatani *et al*., (1992) les couches sèches superficielles qui forment la croûte peuvent empêcher l'évaporation de l'eau de la mie vers la surface.

I. 3. 3. 2. Adhésivité et cohésion de la mie des génoises

Les résultats obtenus sur l'adhésivité et la cohésion de la mie des génoises aromatisées sont représentés respectivement dans les figures 33 et 34.

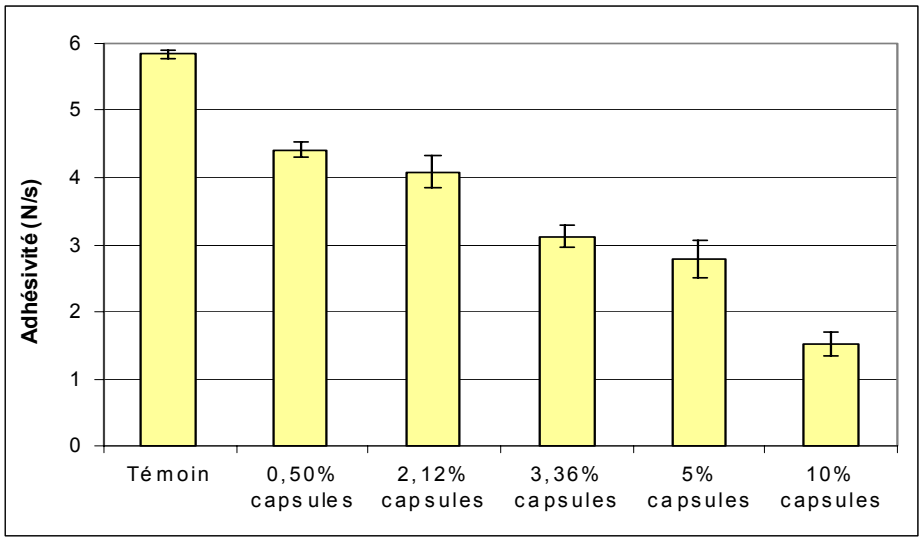


Figure 33 : Adhésivité de la mie des génoises après cuisson. Témoin : génoise élaborée avec de l'arôme natif, G1 : génoise élaborée avec 0,5% de capsules d'arôme, G2 : génoise élaborée avec 2,12 de capsules d'arôme, G3 : génoise élaborée avec 3,36% de capsules d'arôme, G4 : génoise élaborée avec 5% de capsules d'arôme, G5 : génoise élaborée avec 10% de capsules d'arôme.

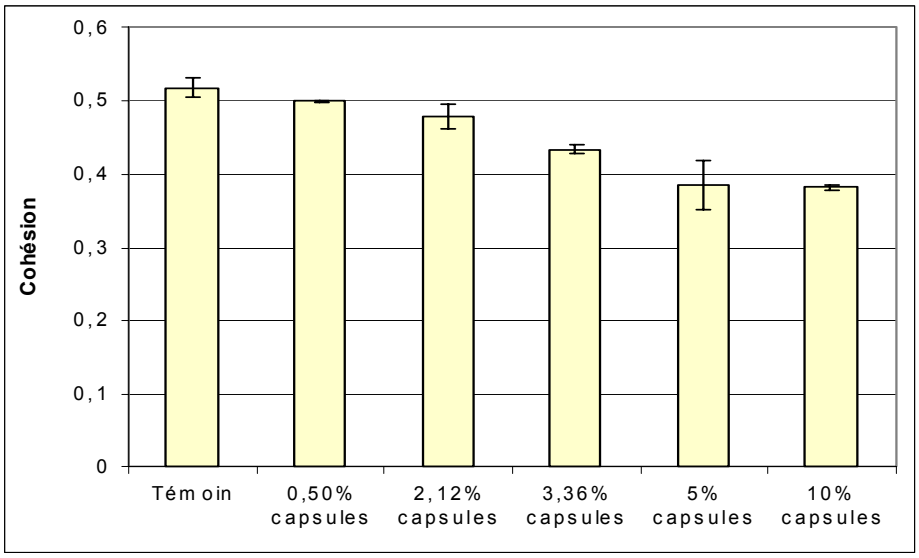


Figure 34 : Cohésion de la mie des génoises après cuisson. Témoin : génoise élaborée avec de l'arôme natif, G1 : génoise élaborée avec 0,5% de capsules d'arôme, G2 : génoise élaborée avec 2,12 de capsules d'arôme, G3 : génoise élaborée avec 3,36% de capsules d'arôme, G4 : génoise élaborée avec 5% de capsules d'arôme, G5 : génoise élaborée avec 10% de capsules d'arôme.

On constate que l'ajout de poudres d'arôme dans la pâte favorise la diminution de l'adhésivité ainsi que la cohésion entre les particules constituant la mie. Cependant, il existe une corrélation très négative (-0,94) entre l'adhésivité de la mie et la quantité de capsules incorporée, au seuil de signification 0,05. L'adhésivité est aussi fortement corrélée (0,97) avec la teneur en eau des génoises.

Dans notre étude plus la mie des génoises est cohésive plus elle est adhésive. L'emprisonnement de la vapeur d'eau dans la mie permet de diminuer son caractère « collant ». Les faibles valeurs d'adhésivité et de cohésion sont enregistrées dans la formulation G5, dont la quantité de capsules incorporée est la plus élevée (10% de capsules).

Les résultats obtenus sur la dureté de la mie et de la croûte des génoises confirment ceux obtenus sur l'adhésivité et la cohésion. En effet, l'ajout de capsules dans la pâte diminue la cohésion et l'adhésivité de la mie des génoises et la rend plus molle.

Les conclusions qu'on peut tirer au terme de cette étude sont :

- L'incorporation de grandes quantités d'arôme encapsulé (10%) dans la pâte affecte la coloration des génoises, tandis que les faibles quantités de capsules donnent des résultats proches des génoises élaborées avec de l'arôme non encapsulé (natif).

- Sur plan textural, l'ajout de grandes quantités de capsules (5, 10%) favorise le durcissement de la croûte et rend plus molle la mie, ceci est lié au rôle «barrière» de la croûte.

- La croûte joue rôle de barrière au transfert de chaleur entre l'atmosphère du four et la mie, et au transfert de la vapeur d'eau de la mie vers la surface de la matrice. Cette double résistance augmente avec la quantité de capsules d'arôme incorporée. Cette propriété barrière à la vapeur d'eau s'avère intéressante pour minimiser le transfert d'arôme de la mie vers l'extérieur de la matrice alimentaire.

- Les arômes encapsulés peuvent permettent de produire des génoises avec des caractéristiques texturales différentes par rapport à l'arôme natif, comme une croûte plus dure et une mie plus molle.

2ème partie : Encapsulation de l'arôme viennoiserie

L'étude menée sur l'arôme viennoiserie est délicate due à la complexité du mélange aromatique, principalement à cause de la diversité de la classe chimique et de la faible quantité des molécules volatiles. Cet arôme a été reconstitué à partir de composés purs. Lors du mélange de 19 composés dans le propylène glycol, il y' a formation de nouveaux composés issus de réaction chimiques qui conduisent au final à la présence de 25 composés différents.

La méthode d'extraction par le dichlorométhane permet d'extraire la majorité des composés aromatiques de la capsule. Cependant, quelques composés ne sont pas quantifiés à cause de leur co-élution avec le solvant. Il s'agit de l'acétate d'éthyle, du diacétyle et du butanoate éthyle.

II. 1. Effet du procédé d'encapsulation sur la rétention des molécules aromatiques

Une augmentation de la rétention des composés d'arôme peut se produire par des interactions physico-chimiques avec les polymères des capsules. Selon Solms *et al*., (1973) ; Langourieux & Crouzet, (1994) et Godshall, (1997) lors du séchage, la volatilité relative d'un composé dans une matrice de polysaccharide dépend des interactions entre la molécule volatile et les polymères d'enrobage.

Avant d'aborder l'étude des rendement de chaque composé d'arôme, et afin de déterminer les pertes en arômes occasionnées par chaque étape de la méthode d'encapsulation, des rendements d'encapsulation sont déterminés sur la molécule vanilline, composé majeur de l'arôme viennoiserie (200g/l), et cela à chaque étape du procédé mis en place (émulsification, congélation, broyage). Les différents rendements obtenus sont présentés dans la figure 35.

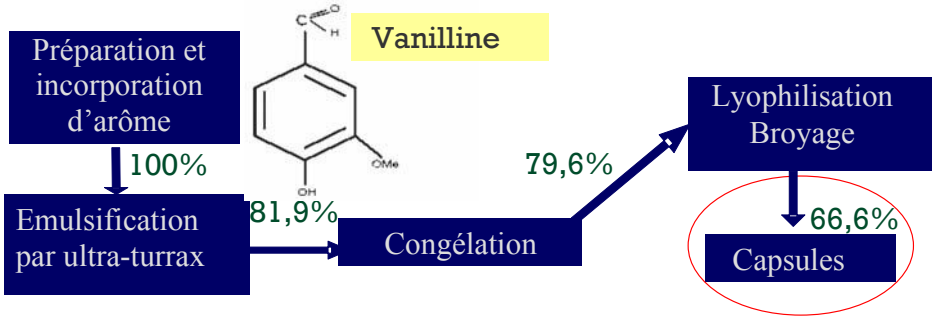


Figure 35 : Evaluation de la rétention en vanilline au cours du procédé d'encapsulation.

Les résultats obtenus mettent en évidence une perte en vanilline de ≈ 20% au cours de l'émulsification. Malgré que cette dernière a été réalisée à 4°C et en présence de glace entourant les ballons contenant les émulsions, ceci n'empêche pas que la chaleur dégagée par l'appareil pour atteindre les 13500 tr/min provoque la volatilisation des composés d'arôme. La congélation n'affecte pas la rétention de la vanilline puisque le rendement d'encapsulation ne change pas. Par ailleurs, la lyophilisation et le broyage provoquent aussi une perte en vanilline de 13% (figure 35). Le chauffage occasionné par le broyage ainsi que la rupture des microrégions immobilisants les composés d'arôme provoquent leur perte.

Selon, Reineccius, (1995) et Goubet *et al*., (1998) les pertes en substances volatiles se produisent fortement aux étapes avant la formation de la croûte sèche autour des particules et donnent un profil déséquilibré en arôme. L'opération de lyophilisation provoque une perte en molécules aromatiques. En effet, la texture poreuse du réseau interstitiel peut être altérée. Ce phénomène d'affaissement de structure (structure collapse) est le principal problème rencontré dans la lyophilisation riche en polysaccharides. Il entraîne une variation de la qualité aromatique. Cet affaissement est lié à la diminution de la viscosité du réseau interstitiel suite à l'augmentation de la température, ou à la dilution du réseau interstitiel par fusion de la glace. La diffusivité d'un composé volatil est la plus grande dans le liquide interstitiel le plus dilué. Il a été clairement établi que l'addition de macromolécules, tels que les polysaccharides, augmente la viscosité des solutions et s'accompagne d'une élévation de la température d'affaissement.

II. 2. Influence de la concentration en arôme des émulsions sur le rendement d'encapsulation

Les rendements d'encapsulation des différentes molécules aromatiques pour les formulations C1 (5g d'arôme), C2 (1g d'arôme), C3 (0,8g d'arôme), C4 (0,6g d'arôme) et C5 (0,2g d'arôme) sont représentés dans le tableau 17.

Les résultats obtenus sur les rendements d'encapsulation de l'arôme viennoiserie par lyophilisation montrent que la concentration en arôme dans les émulsions influence la rétention des molécules volatiles. La comparaison entre la formulation C1 à forte concentration en arôme (5g) avec la formulation C5 à faible concentration en arôme (0,2g), montre que la rétention des composés aromatiques durant la lyophilisation augmente avec la concentration en matière sèche et la viscosité de l'émulsion.

Tableau 17 : Pourcentage de rétention des composés aromatiques dans les capsules après encapsulation.

Composés volatils	**Formulation C1**	**Formulation C2**	**Formulation C3**	**Formulation C4**	**Formulation C5**
Hexanoate d'éthyle	85,06	83,56	63,64	79,27	70,41
Acetoine	57,27	45,33	50,00	47,37	33,33
Cis-3-Hexenol	54,53	54,07	50,56	46,25	36,36
Benzaldehyde	53,08	54,48	55,98	39,34	41,24
Propylène glycol	56,56	51,57	48,57	38,37	46,15
Géranial	54,92	48,53	48,32	38,84	33,33
Néral	48,04	51,68	44,83	52,68	47,93
Acide hexanoique	49,01	50,78	55,86	48,33	50,85
Maltol	51,64	48,15	46,34	43,82	39,39
Furaneol	73,33	36,84	65,24	49,69	48,78
Méthyle cinamate	82,45	82,03	58,96	56,95	58,82
γ-Décalatcone	68,11	61,19	68,74	57,67	64,09
δ-Décalactone	63,64	61,02	61,24	66,14	59,64
Dihydrocoumarine	59,43	60,34	61,51	59,23	60,88
Acide decanoique	79,56	72,29	57,92	74,48	53,85
Sulfurol	70,63	68,85	68,34	52,97	56,30
Vanilline	88,89	79,81	73,28	62,96	60,73
Rendement global	62,64	57,57	54,24	44,45	49,13

Les profils chromatographiques des molécules aromatiques avant et après encapsulation de la formulation C2 (1g d'arôme) sont présentés dans la figure 36.

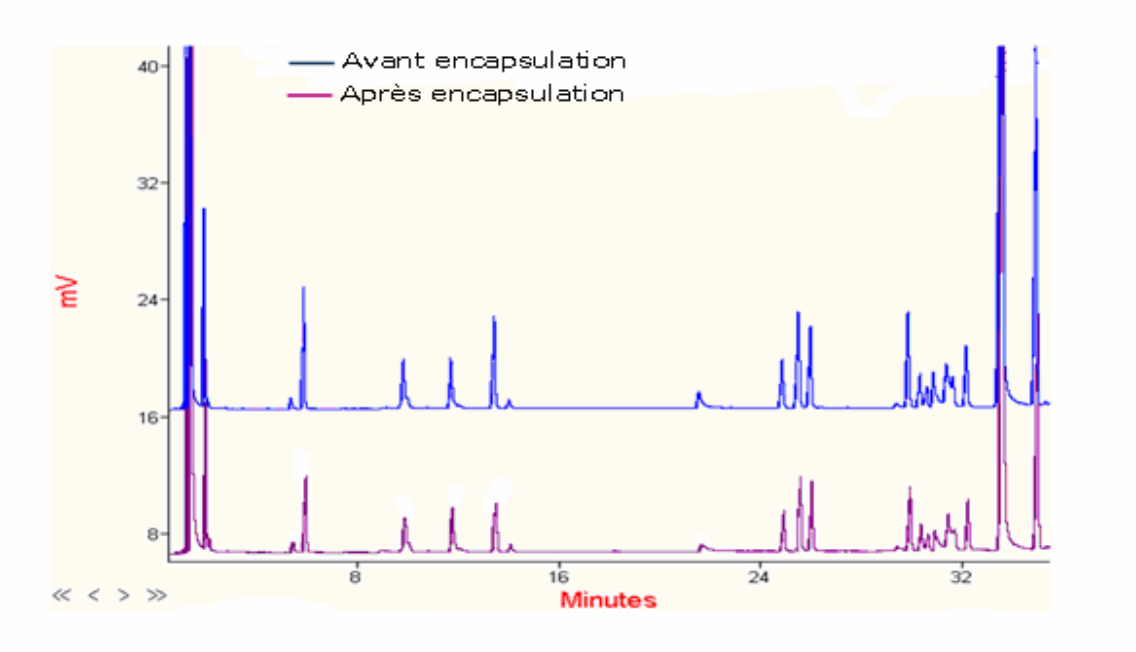


Figure 36 : Profils chromatographiques des molécules aromatiques avant et après encapsulation de la formulation C2 (1g d'arôme).

Globalement, on constate une diminution du rendement d'encapsulation en fonction de la teneur en arôme. En effet, il existe une corrélation positive entre le rendement d'encapsulation avec la concentration en arôme et la viscosité des émulsions (0,80 et 0,85 respectivement), au seuil de signification 0,05. Les mesures du rendement d'encapsulation global donne une idée générale sur la rétention de l'arôme viennoiserie, car ils tiennent compte plus de la vanilline (200g/l) et du propylène glycol (710g/l). Le rendement d'encapsulation relatif à chaque molécule volatile s'avère plus intéressant, puisque chaque composé d'arôme possède des propriétés physicochimiques différentes qui peuvent influencer leur rétention.

Si on s'intéresse spécifiquement à la vanilline, le rendement d'encapsulation augmente de 60,73% à 88,89% avec une augmentation de 0,2g (C5) à 5g (C1) en arôme dans l'émulsion. Cette amélioration de rétention d'arôme en fonction de la teneur en arôme est liée à la viscosité des émulsions. En effet, ce dernier paramètre influence la diffusion des arômes, plus le milieu est

visqueux, plus la migration des molécules est ralentie. Il joue aussi un rôle important dans la détermination du temps de formation de la membrane semi-perméable à la surface des particules séchées, la diffusion des arômes vers la surface de la matrice durant le séchage, la taille des particules et l'épaisseur de la croûte séché (Reineccius, 1988 ; Rosenberg *et al*., 1990). Selon Bangs & Reineccius, (1988) la durée de formation de la membrane semi-perméable de la capsule pendant le séchage est plus courte pour une forte teneur en matière sèche. Ce qui permet de mieux préserver les arômes contre leur perte par dégradation ou volatilisation.

La tendance à améliorer la conservation des arômes en augmentant la teneur en matière sèche totale des émulsions a été rapportée dans la littérature. Selon Teixeira *et al*. (2004) une concentration plus élevée en matière sèche favorise la formation de plus grandes gouttelettes dans les émulsions plus visqueuses, ce qui permet une meilleure conservation des molécules volatiles dans les capsules. Dans les émulsions à teneur élevée en matière sèche, il y'a moins d'eau à évaporer, ce qui permet une formation rapide de la membrane encapsulant les arômes. Cette croûte agit en tant que membrane semi-perméable permettant la diffusion continue de l'eau mais retenant efficacement les molécules aromatiques (Marousis & Saravacos, 1990).

Selon Flink & Karel (1975) au cours de la lyophilisation, le mécanisme de rétention est basé sur :

- le piégeage des composés aromatiques dans la matrice amorphe des polysaccharides, la formation et la maintenance de la structure de matrice sont critiques pour la conservation du principe actif ;
- l'apparition de microrégions permettant la rétention des volatiles ;
- le maintien des composés volatils sous forme de gouttelettes liquides dans ces microrégions.

Cette théorie de formation de microrégions peut être interprétée en suivant les étapes de la lyophilisation : au cours de la congélation, la formation de cristaux de glace entraîne la concentration de la solution interstitielle. Les molécules des polysaccharides se lient par liaisons hydrogènes et forment un réseau emprisonnant les gouttelettes de composé volatil. Contrairement à la formulation C5 (0,2g d'arôme), les microrégions formées dans C1 (5g d'arôme) sont plus nombreuses et se forment suite à une évaporation rapide de l'eau lors du séchage, ce qui permet une rétention élevée des molécules aromatiques.

II. 3. Influence des propriétés physico-chimiques des molécules volatiles

La conservation des composés aromatiques est un phénomène complexe auquel plusieurs facteurs participent. Les conditions des procédés d'encapsulation jouent un rôle important dans le phénomène de rétention. Mais indépendamment du processus choisi, la conservation des volatiles dépend strictement des propriétés physico-chimiques des molécules aromatiques et des polymères d'encapsulation (Carr *et al*., 1996).

L'arôme viennoiserie, extrêmement complexe est représentatif de la majorité des familles de molécules aromatiques, nous retrouvons des esters, des alcools, des acides, des carbonylés et des hétérocycles. L'encapsulation de cet arôme dans des matrices à base de maltodextrines et de gomme acacia par lyophilisation permet une bonne conservation qualitative puisqu'on retrouve tous les composés aromatiques après leur extraction des capsules. Cependant, les résultats obtenus mettent en évidence l'influence des propriétés physico-chimiques des molécules odorantes sur leur conservation au cours du procédé d'encapsulation.

Dans notre étude, les capsules étudiées consistent en gouttelettes d'arôme entourées par des polymères hydrophiles (polysaccharides). Le pourcentage de rétention des composés aromatiques dans les capsules après lyophilisation est représenté dans le tableau 17. Pour chaque formulation, la rétention des molécules volatiles augmente avec le poids moléculaire, le point d'ébullition et l'hydrophobicité, et diminue avec la polarité et la solubilité des composés. Ceci est vérifié avec les molécules suivantes : vanilline (PM=152), cinamate de méthyle (PM=162), acide décanoique (PM=172), furaneol (PM=128), G-décalactone (PM=170) et D-décalactone (PM=170). Ces résultats corroborent ceux trouvés par Goubet *et al.,* (1998) et selon Reineccius, (1995) et Goubet *et al*., (1998) les polysaccharides à haut poids moléculaires favorisent la conservation des molécules apolaires et des composés les moins volatils.

Plusieurs études ont montré que la rétention des molécules volatiles dépend essentiellement de la taille des molécules aromatiques, plus le poids moléculaire est élevé, plus la taille de la molécule est élevée, et donc plus sa diffusion est faible (Halek & Chan, 1994 ; Buffo *et al*., 2002 ; Kwak *et al*., 2003). L'effet du poids moléculaire sur la conservation des arômes est lié à l'aptitude des composés volatils à diffuser durant le séchage à travers du polymère encapsulant. Par

conséquence, le composé aromatique ne pourra pas atteindre facilement la surface de la matrice. Ce mécanisme de diffusion domine la libération dans des matrices d'encapsulation (Cussler, 1997). De plus, les composés à haut poids moléculaire possèdent une faible solubilité dans les phases aqueuses et sont très hydrophobes et moins volatils (Jouquand *et al*., 2004). Tandis que les composés polaires sont très hydrosolubles et subissent plus de perte au cours de l'encapsulation. C'est le cas de propylène glycol (log P = -1), d'acétoïne (log P = -1,73) et du maltol (log P = 0,95).

Par ailleurs, pour l'hexanoate éthyle le rendement d'encapsulation s'avère élevé malgré son faible point d'ébullition (149,9°C), ceci peut être lié à sa grande hydrophobicité et ses faibles valeurs de solubilité et de polarité. En effet, les molécules les plus polaires sont les moins retenues dans la capsule. Ceci peut être expliqué par la solubilité des molécules volatiles dans l'eau et par conséquence, leur diffusion à travers la matrice lors de l'opération de séchage est plus élevée par rapport aux composés apolaires ou hydrophobes (Rosenberg *et al*., 1990). D'après De Roos, (2003) la présence de l'eau autour des capsules est souvent une bonne barrière pour les molécules hydrophobes. En effet, la présence de faible quantité d'eau peut clairement provoquer la perte en arôme dû à l'augmentation de leur solubilité dans la matrice hydrophile.

Concernant le furaneol et le sulfurol, leur forte rétention malgré leur faible hydrophobicité (log P = -0,29 et log P = 0,63 ; respectivement) est notamment liée à leur point d'ébullition qui est très élevé, ce qui diminue leur volatilisation. Inversement, les isomères d'α-citral (géranial et le néral), malgré leur haut poids moléculaire (PM=152) et leur forte hydrophobicité (log P = 3), sont moins retenus. Ceci peut être expliqué par leur faible point d'ébullition (212°C) par rapport aux molécules les plus retenues. Ce point, caractérise la capacité d'un composé à atteindre la phase gazeuse, tient compte du poids moléculaire et de la polarité mais également des interactions avec le polymère d'enrobage.

En conclusion, cette première partie de l'étude physico-chimique, morphologique et taux d'encapsulation des cinq formulations de capsules a montré que :

- Les propriétés physico-chimiques (teneur en eau et taille des particules) et morphologiques des 5 formulations de capsules étudiées sont identiques, excepté pour la viscosité de la suspension avant surgélation et lyophilisation. L'augmentation de la teneur en matière sèche rend les émulsions plus visqueuses.

- La bonne conservation de l'arôme viennoiserie encapsulé est favorisée par la teneur en arôme dans les émulsions. Ainsi, la formulation C1 (5g d'arôme) présente les meilleurs rendements d'encapsulation.

- Sur le plan physico-chimique, la rétention des molécules volatiles est liée à la combinaison de plusieurs paramètres à savoir : poids moléculaire, point d'ébullition, hydrophobicité, solubilité, polarité et diffusion sélective des arôme à travers les polymères de la capsule. De ce fait, la matrice de la capsule constituée de gomme acacia et de maltodextrines favorise une rétention préférentielle des composés hydrophobes.

3ème partie : Transferts des composés d'arôme de la matrice modèle vers et au travers des emballages

Cette troisième partie concerne l'application des capsules étudiées dans la partie précédentes. Il s'agit ici d'enrichir une génoise en composés aromatiques encapsulés et de suivre la stabilité de la préparation au cours de la conservation sous emballage.

III. 1. Caractérisation des emballages

Le tableau 18 récapitule les propriétés de rugosité et de barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène. A titre d'exemple, quelques mesures de rugosité, de perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène sont représentées dans les figures 37, 38 et 39.

Tableau 18 : Propriétés de rugosité et de barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène du bOPP et du papier.

Films	Rugosité totale (µm)	Perméabilité à la vapeur d'eau ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	Perméabilité à l'oxygène ($L\ m^{-2}.j^{-1}.bar^{-1}$)
Papier	15,7 ± 4,7	85,2 ± 10,1	177 ± 8
bOPP	2,6 ± 0,7	8,8 ± 2,7	76 ± 2

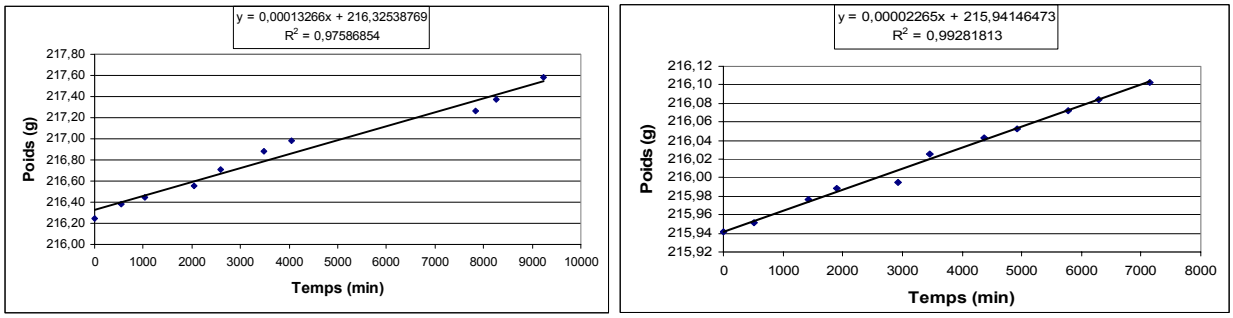


Figure 37 : Perméabilité à la vapeur d'eau du papier traité et du bOPP (38°C, 90% H.R.).

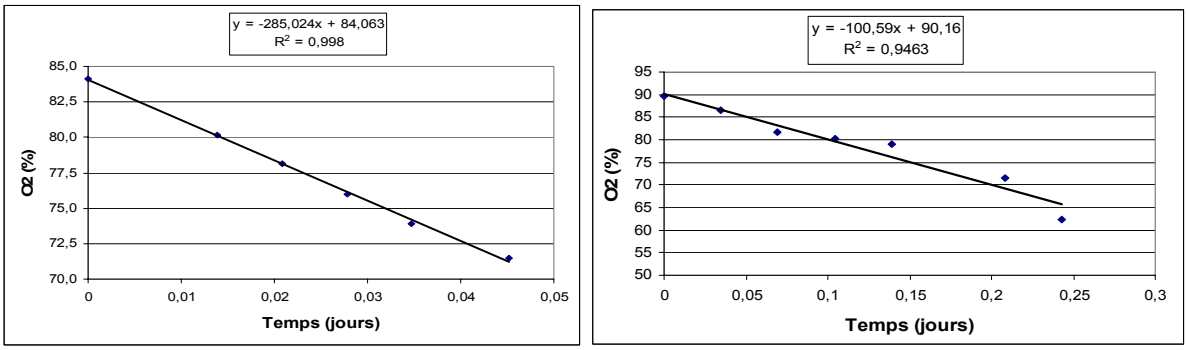


Figure 38 : Perméabilité à l'oxygène du papier traité et du bOPP (25°C).

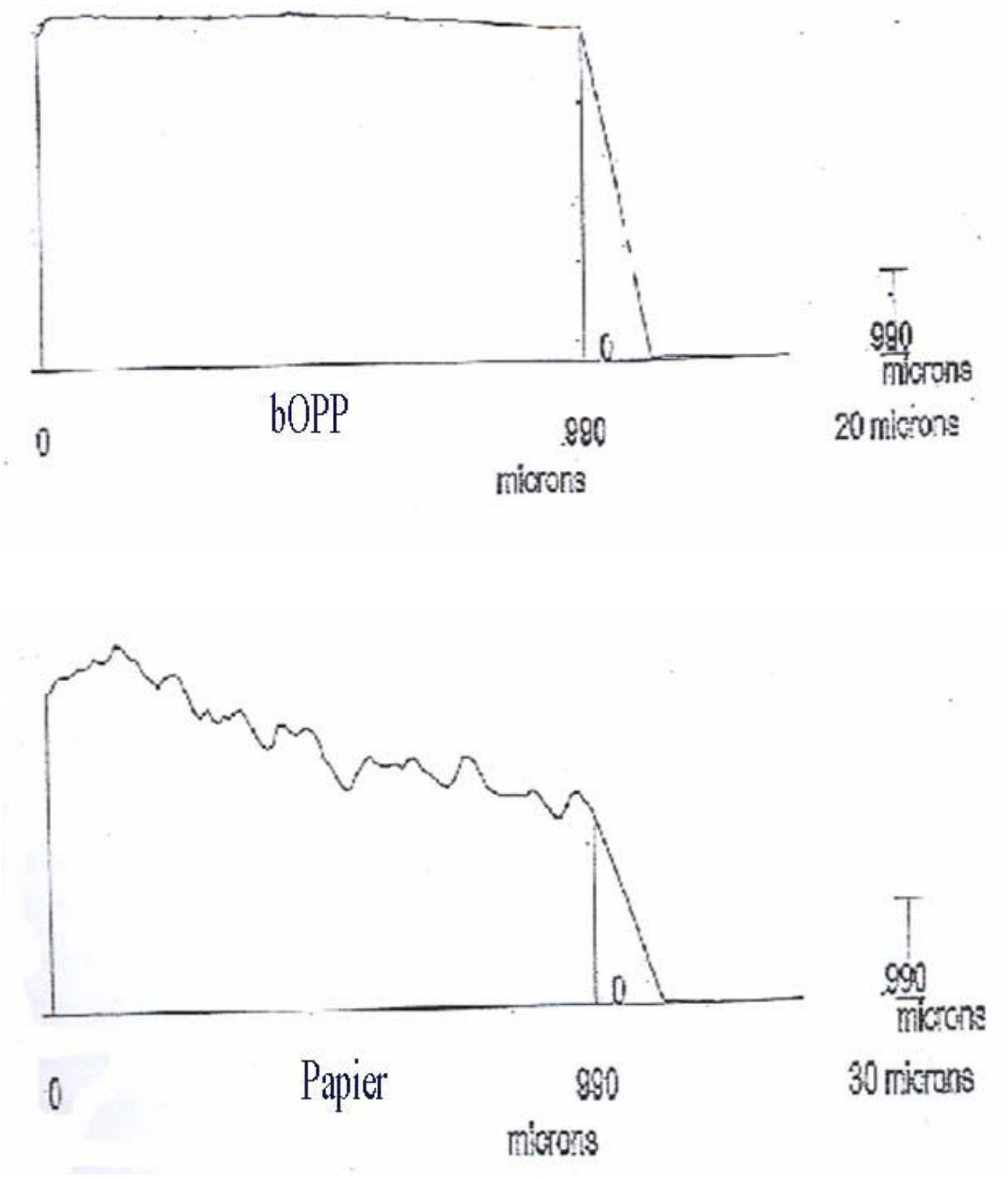


Figure 39 : Profils rugosimétriques des films d'emballage, bOPP (au dessus) et papier traité (en dessous).

Les résultats rugosimétriques obtenus sur la surface du film papier montrent que ce dernier est de ≈ 6 fois plus rugueux que le bOPP. Ceci est lié à l'hétérogénéité de surface bien connue du papier (enchevêtrement de fibres de cellulose) partiellement corrigée par les traitements de calandrage, d'imprégnation et de couchage qu'il a subis. Cependant, malgré ces différents traitements, le papier est le plus perméable à la vapeur d'eau (≈ 9 fois) et à l'oxygène que le plastique bOPP (≈ 2 fois). La présence de pores dans le papier favorise la diffusion des molécules d'eau et d'oxygène. Les faibles propriétés barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène du film papier ont été également soulignées par Dury-Brun (2006). La caractérisation morphologique des deux emballages par microscopie électronique à balayage environnemental montre que le film bOPP est très compacte et très dense tandis que le papier est partiellement poreux (Dury-Brun *et al*., 2006).

III. 2. Stabilité des arômes dans les génoises

III. 2. 1. Impact du mode d'incorporation des capsules dans la pâte sur la rétention des arômes

Dans la fabrication ou la préparation de nombreux aliments, les matières amylacées sont soumises à des traitements hydrothermiques en présence d'arôme. Dans notre étude, l'arôme viennoiserie étudié a été reconstitué à partir d'un mélange de 19 composés dissous dans le propylène glycol. Il en résulte une formation de nouvelles molécules issues de réactions chimiques (25 composés détectés). Puis lors de la cuisson des génoises aromatisées, il y a formation (composés endogènes des différents ingrédients, réaction de Maillard…) et/ou dégradation (évaporation, réaction chimique, dégradation…) de composés. Par conséquence, après cuisson, plus de 100 composés sont détectés dans la mie de la génoise.

Après cuisson des génoises aromatisées à 0,1% (m/m), les molécules volatiles se trouvent en faible concentration (ppm) et donc pour pouvoir les détecter en espace de tête statique, une aromatisation à 2,86% (m/m) a été nécessaire dans la poursuite du travail.

III. 2. 1. 1. Rétention des composés d'arôme dans la matrice alimentaire

La quantification des composés aromatiques présents dans la génoise emballé après 15 jours de stockage est déterminée à l'aide par headspace statique couplée à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse. Ceci permet de connaître l'influence de la nature des composés d'arôme ajoutés

à la matrice sur leur partage entre l'air et les matrices alimentaires et sur leur disponibilité dans la phase vapeur. En accord avec les partenaires du programme canal 4 composés ont été sélectionnés parmi les 19 de l'arôme viennoiserie pour des études de transfert fines.

Le benzaldéhyde est une molécule présente dans les génoises élaborées sans arôme. Ce composé est quantitativement le volatile majeur des œufs à l'état frais ou cuit (Umano *et al*., 1990 ; Warren, 1994 ; Warren *et al*., 1995). Ceci est aussi vérifié par Pozo-Bayon *et al*., (2006) sur des génoises élaborées de la même manière et aromatisées avec de l'arôme viennoiserie. Par ailleurs, afin de ne tenir compte que des composés de l'arôme viennoiserie, les aires des pics chromatographiques correspondant au benzaldéhyde sont calculées après soustraction des aires obtenues sur les génoises non aromatisées.

La rétention des 4 molécules aromatiques retenues comme marqueurs dans les génoises emballées après 15 jours de stockage est représentée dans la figure 40.

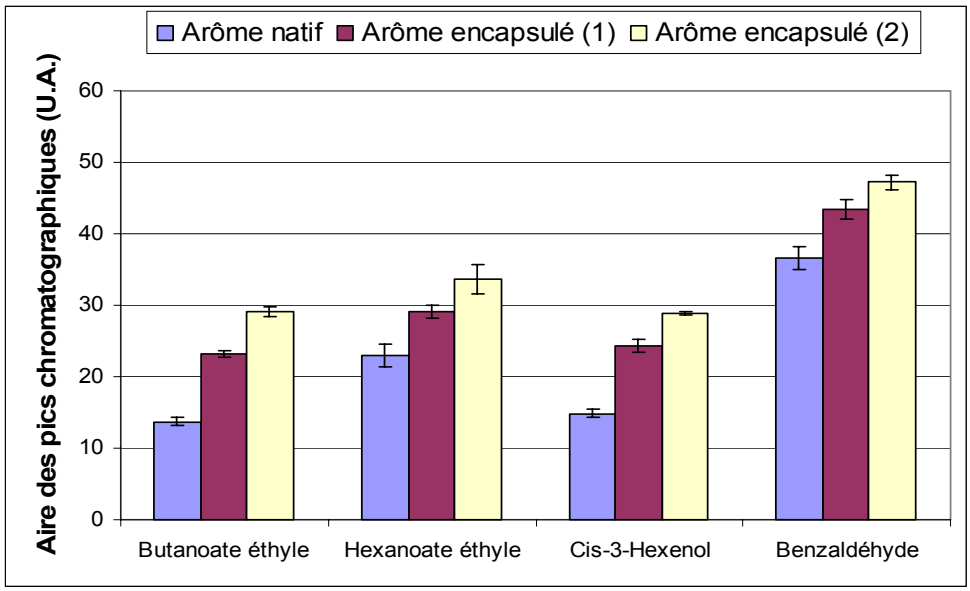


Figure 40 : Extraction des quatre composés d'arôme étudiés et retenus dans les génoises après 15 jours de stockage dans des emballages étanches à 25°C. Trois matrices ont été étudiées : génoise aromatisée avec l'arôme natif, génoise aromatisée avec de l'arôme encapsulé (mode 1 : capsules d'arôme incorporées dans la pâte des génoises) ; génoise aromatisée avec de l'arôme encapsulé (mode 2 : capsules d'arôme incorporées en lit entre deux tranches de la pâte).

La quantité résiduelle d'arôme dans les matrices alimentaires élaborées est variable selon la nature et les caractéristiques physico-chimiques des composés volatils.

La rétention des molécules augmente entre les composés d'arôme d'une même classe chimique lorsque le poids moléculaire, le point d'ébullition et l'hydrophobicité augmentent. C'est le cas

des deux esters étudiés : le butanoate d'éthyle et l'hexanaote d'éthyle. Les résultats obtenues mettent en évidence une rétention du benzaldéhyde > hexanoate d'éthyle > *cis*-3-hexenol > butanoate d'éthyle. La forte rétention du benzaldéhyde peut être expliquée par son haut point d'ébullition (177,45°C) par rapport aux autres molécules et sa forte rétention par la matrice alimentaire. L'hexanoate d'éthyle est aussi bien retenue dans la génoises après cuisson, ceci est lié à sa forte hydrophobicité (log P = 2,78). Ces résultats corroborent ceux trouvés par Pozo-Bayon *et al.,* (2006) sur des génoises formulées et aromatisées de la même manière.

Pour les génoises élaborées avec de l'arôme non encapsulé, on observe un pourcentage de rétention de 58,5% plus élevé pour le benzaldéhyde par rapport au butanoate d'éthyle. La faible rétention de ce dernier composé est due à son faible point d'ébullition (121,95°C). Heiderich & Reineccius, (2001) ont constaté une forte perte en butanoate d'éthyle estimée à 70%, dans des biscuits cuits à 191°C pendant 10 minutes.

En plus des propriétés physico-chimiques des arômes, les différences de rétention observées dans la matrice alimentaire peuvent aussi s'expliquer par la complexation de ces molécules avec les ingrédients présents dans la génoise (amidon, protéine et matière grasse). Les protéines et les aldéhydes sont connus pour pouvoir former des liaisons covalentes (Taylor, 2002) ce qui explique la forte rétention du benzaldéhyde. Tandis que pour l'hexanoate d'éthyle, composé le plus hydrophobe, sa forte rétention peut être expliquée par sa forte affinité avec la matière grasse. D'après Philippe *et al*. (2003) le taux de volatilisation des molécules aromatiques à partir d'une matrice alimentaire est principalement déterminé par le coefficient de partition, qui peut être affecté par la composition de l'aliment et par la résistance au transfert de masse.
Concernant l'effet de l'encapsulation sur la rétention des quatre arômes étudiés, on constate que ces molécules à l'état encapsulé sont mieux retenues dans les génoises après cuisson qu'à l'état natif. Bouwmeesters & De Roos, (1998), ont étudié la rétention après cuisson de 7 molécules d'arôme (butanoate d'éthyle, butanoate de butyle, octanoate d'éthyle, acétate de méthyl, hexanol, linalool et bornéol) dans des biscuits. Ces auteurs ont observé des différences de rétention de ces molécules à l'état encapsulé (dans des capsules à base d'alginates) ou liquide. Le mode d'incorporation des capsules dans la pâte influence légèrement la rétention des arômes après cuisson. En effet, l'incorporation des arômes en lit entre deux tranches de la pâte (mode 2) offre

une meilleure conservation des molécules après cuisson. On constate une conservation de 20,42%, 13,38%, 15,85%, 8%, plus élevée pour le mode d'incorporation (2) par rapport au mode (1) et de 60,45%, 34,05%, 52,36% et 32,06% plus élevée par rapport à l'utilisation d'arôme non encapsulé, respectivement pour le butanoate d'éthyle, l'hexanoate d'éthyle, l'hexenol-*cis*-3 et le benzaldéhyde. Ceci est lié au fait qu'entre deux tranches de pâte les capsules se trouvent dans un endroit où les températures de cuisson sont plus faibles par rapport aux couches superficielles de la génoise. Par conséquent, les températures atteintes à cœur des génoises sont plus douces par rapport à celles atteinte en surface. Ainsi, les capsules sont mieux protéger contre le traitement thermique et donc leur rétention est élevée.

Par ailleurs, la différence de rétention dans la matrice alimentaire entre l'arôme encapsulé et l'arôme natif est plus importantes dans les cas du butanoate d'éthyle, composé à faible point d'ébullition (121,95°C), et du cis-3-hexenol, composé à faible poids moléculaire (100,16) et à faible valeur d'hydrophobicité (log P = 1,43) par rapport aux deux autres molécules (benzaldéhyde et hexanoate d'éthyle). En effet, durant l'élaboration des génoises, les poudres d'arôme incorporées à la pâte se trouvent en contact de l'eau, ce qui favorise l'absorption des molécules d'eau par les polysaccharides des capsules (gomme acacia/maltodextrines) et augmente leur perméabilité durant la cuisson vis-à-vis des composés aromatiques les moins hydrophobes. Ainsi, la présence de cette eau autour des capsules offre souvent une bonne barrière pour les molécules hydrophobes par rapport aux molécules hydrophiles (De Roos, 2003).

III. 2. 1. 2. Libération des arômes dans l'espace de tête génoise – emballage plastique étanche

Dans un deuxième temps, nous avons choisi d'étudier le transfert dans un système fermé (emballage plastique étanche) des 4 composés aromatiques libérés à partir des génoises. Cette évaluation de la libération des molécules aromatiques est abordée par injection à la seringue de la phase vapeur après 15 jours de stockage de la matrice modèle.

Ces mesures permettent de déterminer le rôle positif que joue l'encapsulation dans la conservation des arômes dans la matrice alimentaire au cours du stockage et de confirmer les constatations observées et abordées dans le paragraphe III. 2. 1. 1. sur la rétention des molécules volatiles dans les génoises.

Les résultats de la libération des composés d'arôme dans l'espace de tête des génoises après 15 jours de stockage sont représentés dans la figure 41.

Selon l'affinité des composés aromatiques pour la matrice alimentaire, des profils différents de libération ont pu être observés, mettant en évidence que la diffusion de la molécule dans la génoise constitue une étape limitante du transfert notamment de l'hexanoate d'éthyle et du benzaldéhyde. En effet, ces deux derniers composés se trouvent en faible quantité dans la phase vapeur par rapport au butanoate d'éthyle et au *cis*-3-hexenol. Cette diminution de la volatilité dans le cas du benzaldéhyde et de l'hexanoate d'éthyle est liée à leur forte rétention par les capsules et leur interaction avec les ingrédients de la génoise évoquées dans le paragraphe précédant (III. 2. 1. 1).

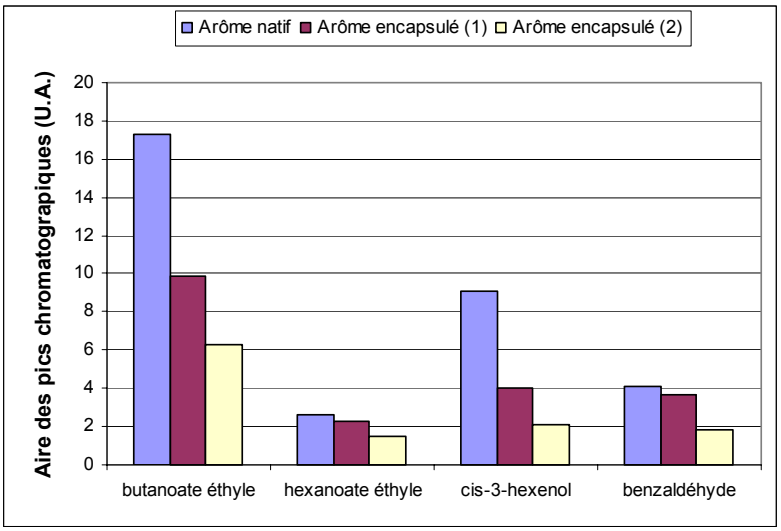


Figure 41 : Extraction des quatre composés d'arôme étudiés dans l'espace de tête se trouvant entre les génoises et l'emballage étanche après 15 jours de stockage à 25°C. Trois matrices ont été étudiées : génoise aromatisée avec l'arôme natif, génoise aromatisée avec de l'arôme encapsulé incorporé dans la pâte (mode 1) ; génoise aromatisée avec de l'arôme encapsulé incorporé en lit entre deux tranches de la pâte (mode 2).

Au terme de cette étude, nous constatons que :

- Les propriétés physico-chimiques des composés d'arôme ainsi que leurs interactions avec les ingrédients de la matrice alimentaire conditionnent leur conservation. L'hexanoate d'éthyle et le benzaldéhyde sont les deux molécules les plus retenues après cuisson et stockage des génoises.

- L'encapsulation offre une bonne conservation des arômes après cuisson et stockage des génoises.

- Le mode d'incorporation des capsules d'arôme dans la pâte des génoise joue un rôle important dans la conservation des composés volatils. Une forte rétention des quatre molécules étudiées est observée sur les génoises aromatisées avec des poudres d'arôme incorporées en lit entre deux tranches de la pâte. Néanmoins, ce mode d'incorporation n'est pas très pratique en industrie suite à la mauvaise présentation du produit et à la non homogénéité de la présence d'arôme dans la masse entière des génoises.

III. 2. 2. Rétention des arômes au cours de stockage des génoises non emballées

Les résultats obtenus sur la rétention de l'arôme à l'état natif et à l'état encapsulé après 0, 15, 30 et 50 jours de stockage des génoises, sont représentés respectivement sur les figures 42 et 43. Deux matrices ont été étudiées : génoise aromatisée avec l'arôme natif, génoise aromatisée avec de l'arôme encapsulé incorporé dans la pâte.

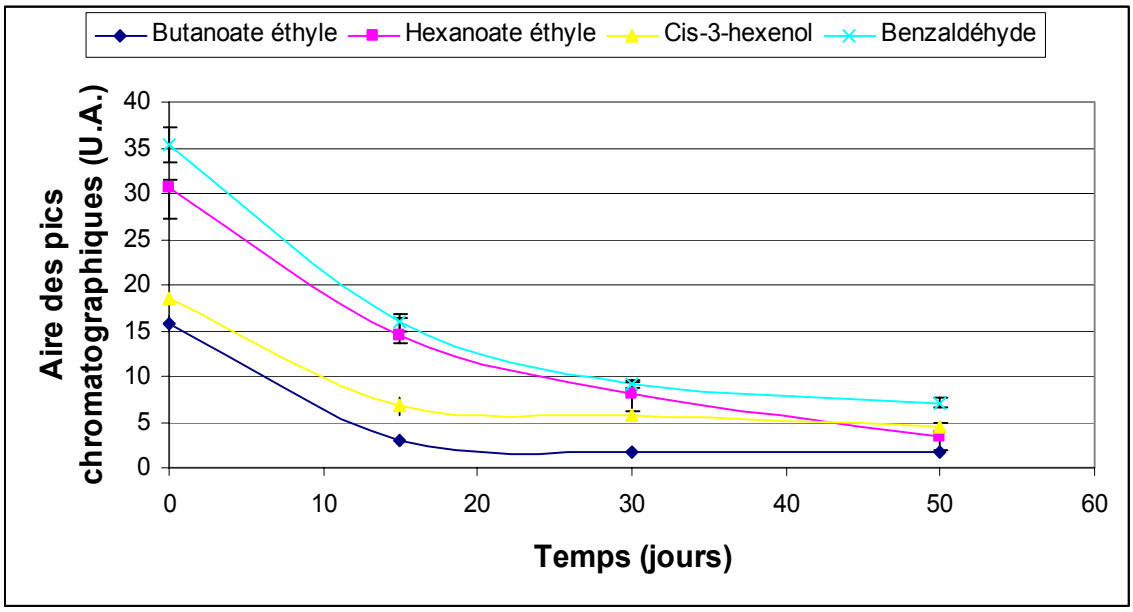


Figure 42 : Rétention des quatre composés d'arôme étudiés à l'état natif dans les génoises non emballées après 0, 15, 30 et 50 jours de stockage à l'air libre.

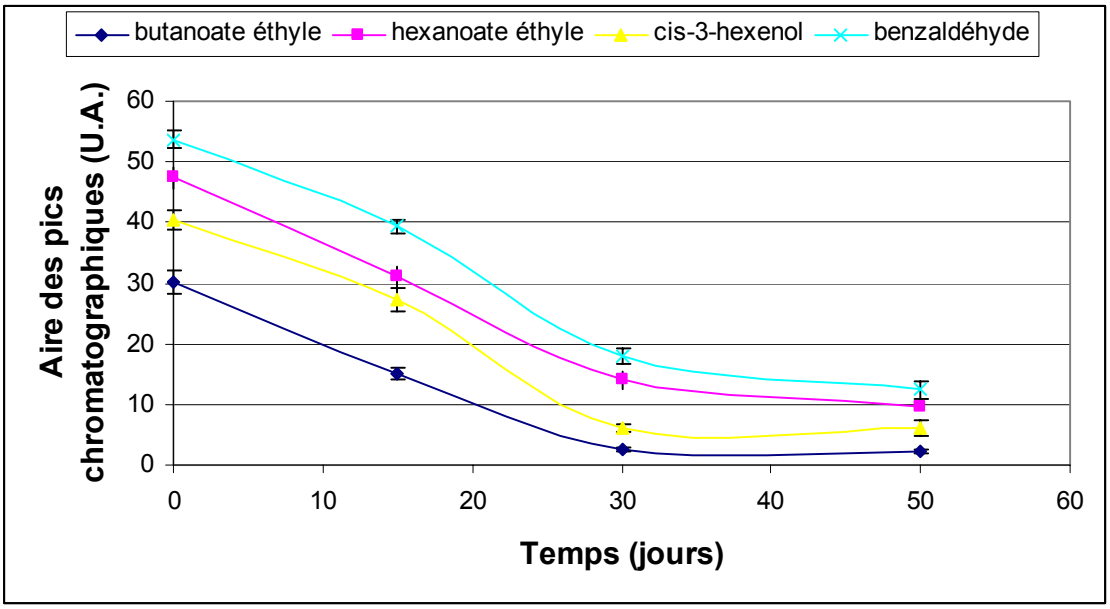


Figure 43 : Rétention des quatre composés d'arôme étudiés à l'état encapsulé dans les génoises non emballées après 0, 15, 30 et 50 jours de stockage à l'air libre.

On constate que l'encapsulation permet une meilleure conservation des composés d'arôme et ceci quelque soit leur nature et leurs caractéristiques physico-chimiques. Dans le cas de l'hexanoate d'éthyle, on observe une différence de 35,27%, 53,26%, 42,85% et 63,87% entre l'état natif et

l'état encapsulé, respectivement après 0, 15, 30 et 50 jours de stockage des génoises. Ceci permet de mettre en évidence le rôle positif des polymères d'encapsulation sur la rétention des composés aromatiques au cours de l'élaboration des génoises et leur stockage.

Le suivi de la cinétique de libération de l'hexanoate d'éthyle est représenté dans la figure 44.

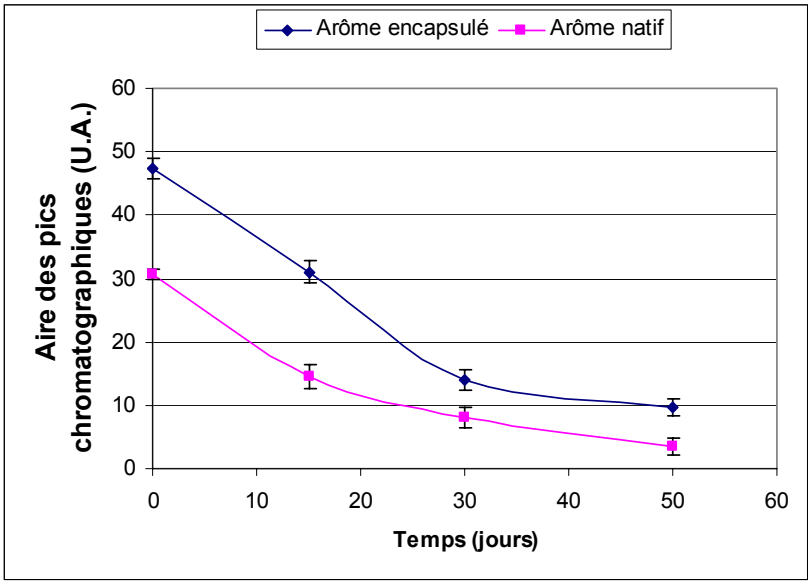


Figure 44 : Cinétique de rétention de l'hexanaote d'éthyle à l'état natif ou encapsulé dans les génoises non emballées après 0, 15, 30 et 50 jours de stockage à l'air libre.

Les résultats obtenus montrent qu'après cuisson, ce composé aromatique est 35% plus retenu dans la matrice alimentaire quand il est à l'état encapsulé. La libération de cette molécule volatile diminue d'une façon quasi linéaire après 30 jours de stockage, pour ensuite être ralentie. La surface des pics diminue de 47,3 ± 0,7 U.A. à 14 ± 0,5 U.A. après 30 jours et atteint 9,7 ± 0,3 U.A. après 50 jours de stockage. LA même constatation est enregistrée dans le cas de l'arôme à l'état non encapsulé.

Cependant, après toute la durée de stockage (50 jours), la concentration en composés aromatiques dans la matrice alimentaire ne s'annule pas, ceci est lié à sa forte rétention par les ingrédients de la génoise, notamment avec l'amidon et les protéines. De nombreuses études traitent les interactions entre les composés d'arôme et les amidons. Différents mécanismes sont impliqués : formation de complexes d'inclusion, liaisons hydrogènes et interactions hydrophobes. Plusieurs auteurs (Solms *et al*., 1973 ; Godshall & Solms, 1992 ; Jouquand *et al*., 2006) ont rapporté la formation de complexes d'inclusion entre l'amylose et des composés d'arôme de différentes

classes chimiques (ligands). Leur inclusion s'effectue à l'intérieur de l'hélice hydrophobe. La stabilité des complexes a été corrélée aux dimensions de l'hélice qui dépendent des dimensions du ligand. Les ponts hydrogènes formés entre les unités glucoses adjacentes, les forces hydrophobes et les interactions dipolaires, créés entre le ligand et la macromolécule, seraient à la base de la stabilité de la structure. La polarité plus forte et la solubilité des composés d'arôme, en plus de leur forme et de leur taille, influencent la structure et la stabilité des complexes. Les protéines présentes dans la génoise peuvent aussi interagir avec les molécules d'arôme, telles que les aldéhydes (benzaldéhyde). Hansen & Heinis, (1991, 1992) ont montré une diminution de l'intensité de perception des aldéhydes (benzaldéhyde et vanilline) en solution de protéines de lactosérum.

III. 2. 3. Rétention des arômes au cours de stockage des génoises emballées

Pour mieux comprendre les mécanismes de transfert des composés d'arôme, des comparaisons de surface des aires des 4 composés d'arôme dans l'espace de tête se trouvant entre la génoise et l'emballage, sont établies.

La libération du butanoate d'éthyle, d'hexanoate d'éthyle, du *cis*-3-hexenol et du benzaldéhyde après 15, 30 et 50 jours de stockage de génoises dans l'emballage plastique étanche est respectivement illustrée dans les figures 45 et 46 pour l'état natif et pour l'état encapsulé. Les profils chromatographiques des composés aromatiques à l'état natif ou encapsulé sont présentés dans la figure 47.

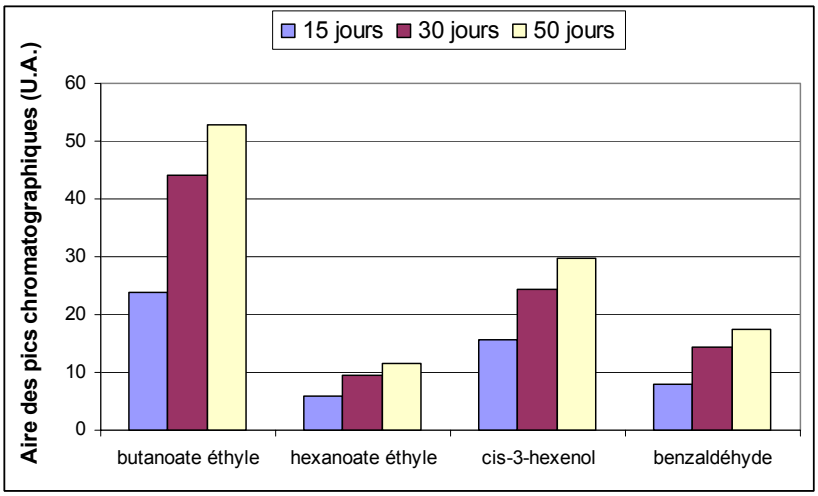


Figure 45 : Libération des quatre composés d'arôme non encapsulés dans l'espace de tête des génoises dans un emballage plastique étanche à 25°C après 15, 30 et 50 jours de stockage.

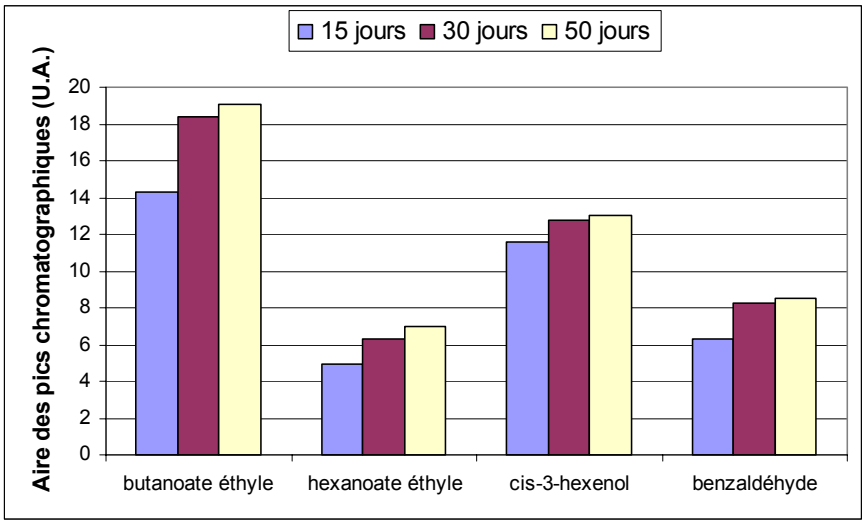


Figure 46 : Libération des quatre composés d'arôme encapsulé dans l'espace de tête des génoises dans un emballage plastique étanche à 25°C après 15, 30 et 50 jours de stockage.

La surface des pics chromatographiques correspondant aux différentes molécules étudiées présente des valeurs supérieures dans le cas de l'arôme natif par rapport à l'arôme encapsulé. En effet, la présence des 4 composés d'arôme est plus importante dans l'espace de tête des génoises emballées ayant été aromatisées avec des capsules d'arôme. Ceci signifie une rétention d'arôme plus élevée dans la matrice alimentaire pour les molécules encapsulées. Pour le butanoate d'éthyle, la surface des pics correspondant à cette molécule diminue de 39,87% grâce à l'encapsulation après 15 jours de stockage, et de 57,35% après 50 jours de stockage. Ces résultats confirment une fois de plus l'effet positif que joue l'étape d'encapsulation dans la préservation des molécules aromatiques après stockage.

III. 3. Stabilité des arômes dans les génoises emballées

Afin de déterminer l'impact de l'emballage sur les transferts des molécules aromatiques, la surface des pics des 4 composés d'arôme à l'état encapsulé présents dans l'espace de tête génoise – emballage est étudiée. Trois types d'emballage sont utilisés : plastique étanche, bOPP et papier. La libération dans l'espace de tête génoise - emballage, du butanoate d'éthyle, d'hexanoate d'éthyle, du cis-3-hexenol et du benzaldéhyde est respectivement représentée dans les figures 48, 49, 50 et 51 après 15, 30 et 50 jours de stockage à 25°C et 53%HR. Les profils chromatographiques des composés aromatiques sont présentés dans la figure 52.

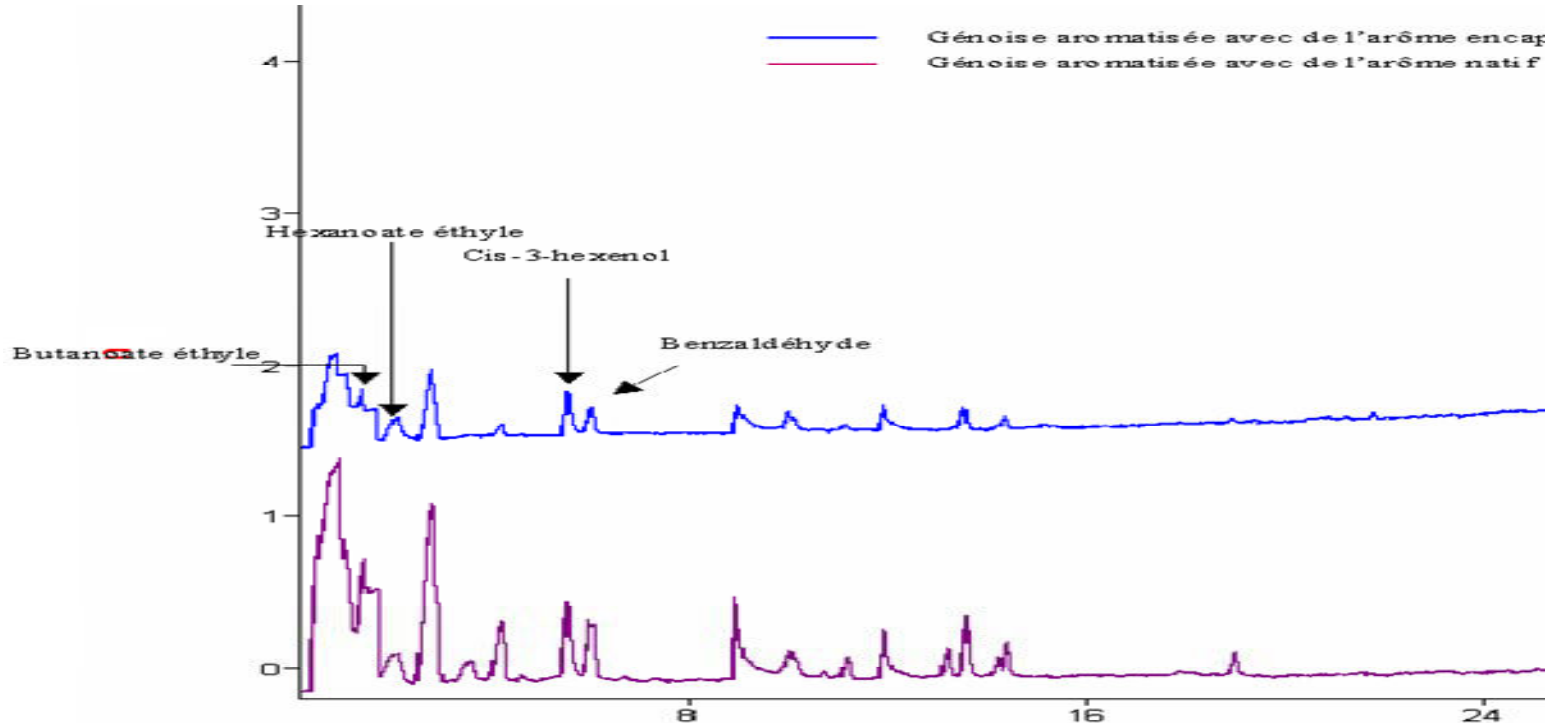


Figure 47 : Libération des quatre composés d'arômes encapsulés/non encapsulés dans l'espace de tête des génoises après 50 jours de stockage dans l'emballage plastique étanche.

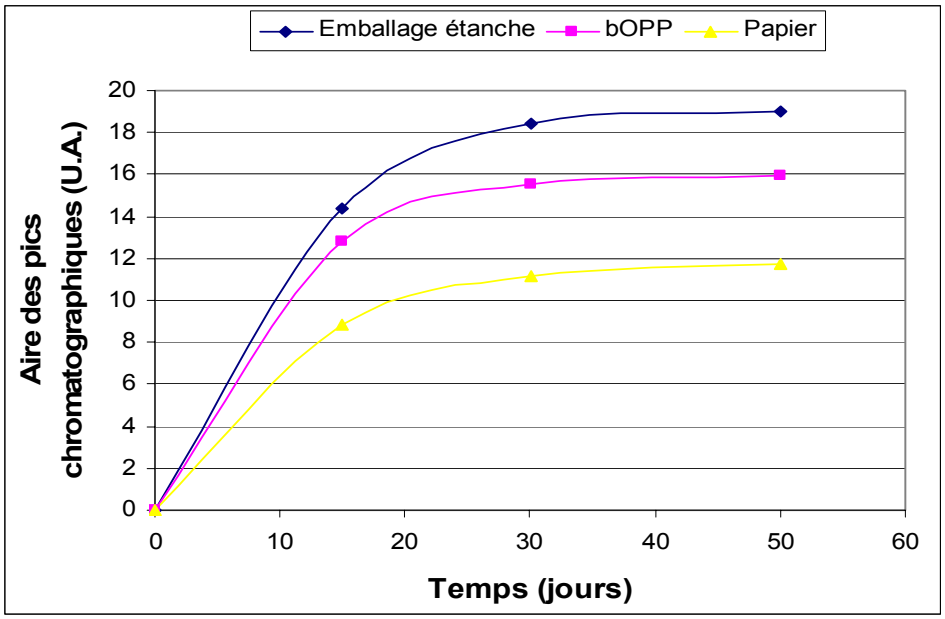


Figure 48 : Suivi de la libération du butanoate d'éthyle à l'état encapsulé dans l'espace de tête des génoises en fonction de la nature de l'emballage (emballage plastique étanche, bOPP et papier), après 15, 30 et 50 jours de stockage à 25°C et 53%HR.

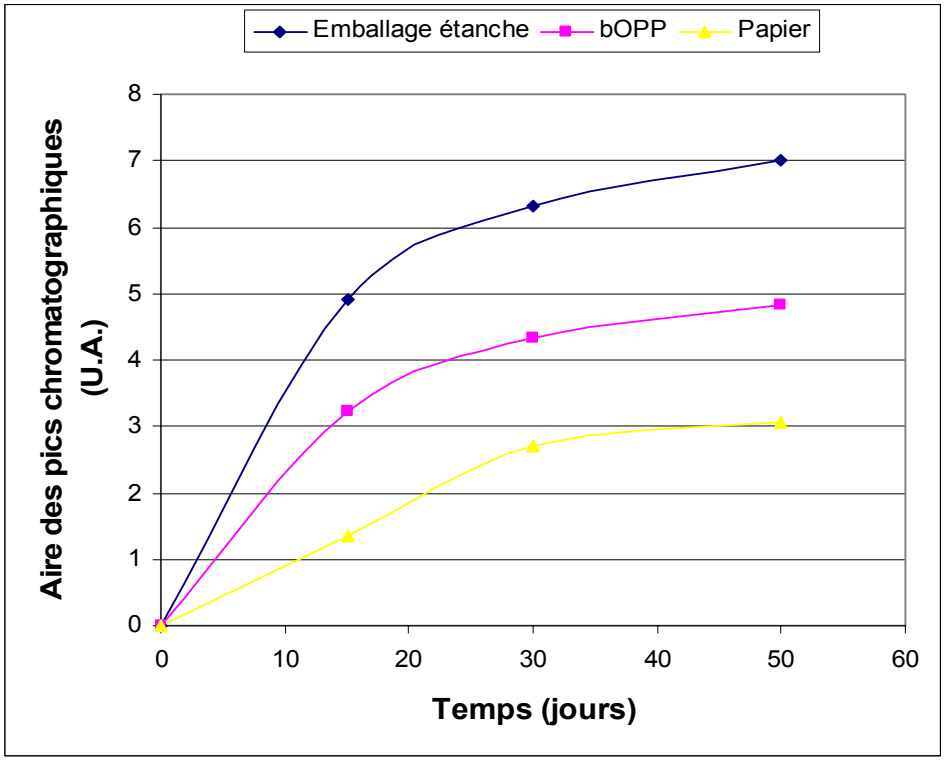


Figure 49 : Suivi de la libération de l'hexanoate d'éthyle à l'état encapsulé dans l'espace de tête des génoises en fonction de la nature de l'emballage (emballage plastique étanche, bOPP et papier), après 15, 30 et 50 jours de stockage à 25°C et 53%HR.

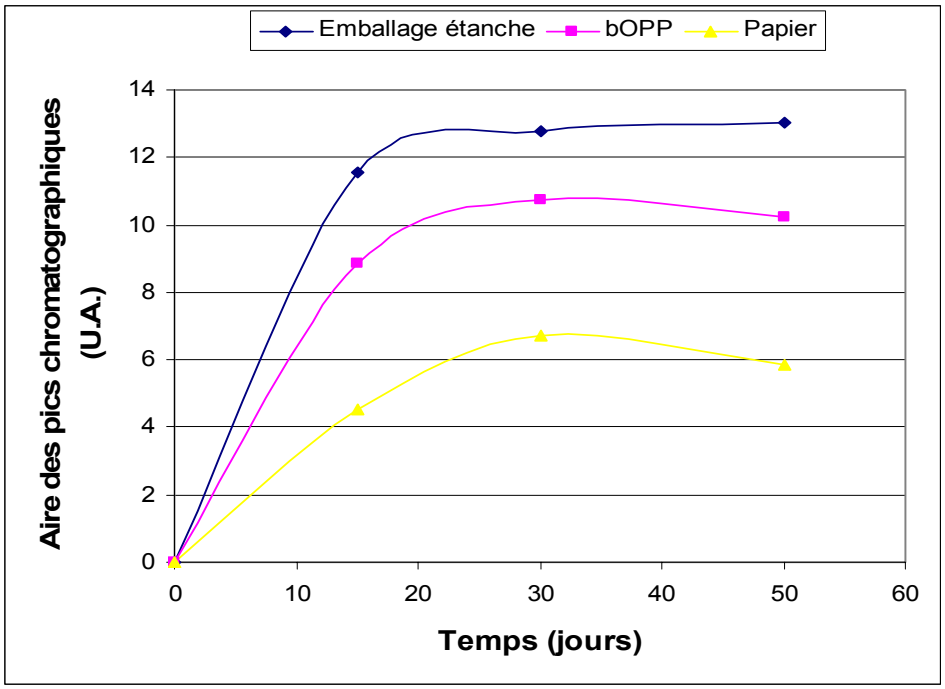


Figure 50 : Suivi de la libération du cis-3-hexenol à l'état encapsulé dans l'espace de tête des génoises en fonction de la nature de l'emballage (emballage plastique étanche, bOPP et papier), après 15, 30 et 50 jours de stockage à 25°C et 53%HR.

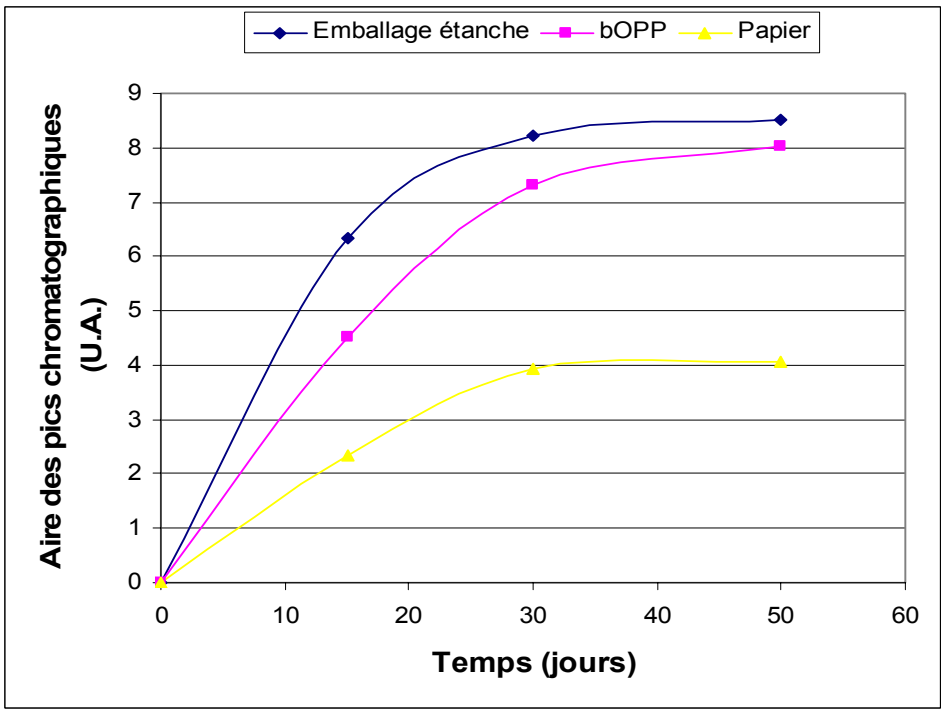


Figure 51 : Suivi de la libération du benzaldéhyde à l'état encapsulé dans l'espace de tête des génoises en fonction de la nature de l'emballage (emballage plastique étanche, bOPP et papier), après 15, 30 et 50 jours de stockage à 25°C et 53%HR.

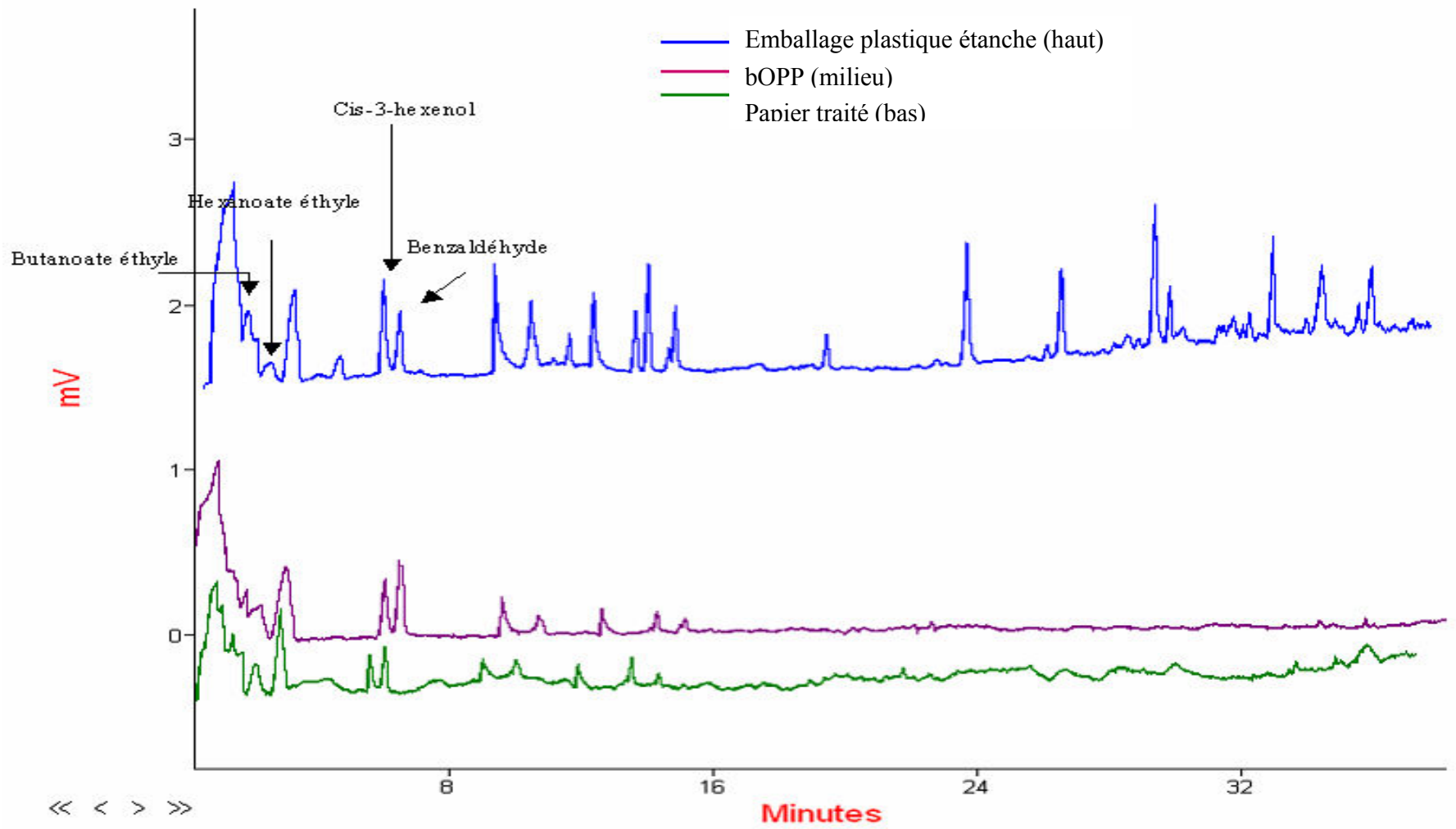


Figure 52 : Libération des quatre composés d'arômes dans l'espace de tête des génoises après 50 jours de stockage.

Les résultats obtenus sur les 4 composés aromatiques présents dans l'espace de tête génoise – emballage après 50 jours de stockage montrent une surface des pics faible dans le cas du film papier par rapport aux emballages plastiques, et ceci quelque soit la nature de la molécule étudiée. La porosité élevée dans le film papier favorise la diffusion des molécules à travers l'emballage. Malgré l'enduction du film papier pour améliorer ces propriétés barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène, ceci ne limite pas la perte en arôme lors du stockage. D'après Haslach, (2000) l'emballage papier est perméable à l'eau et aux composés aromatiques, bien que pendant la fabrication, les fibres de cellulose ont été orientées et compressés.
Du point de vue positif, nous constatons cependant que la rétention d'arôme à l'intérieur de l'emballage papier est loin d'être nulle et ce malgré sa forte perméabilité aux gaz. Les couches limites diffusionnelles présentes en surface de l'emballage jouent certainement un rôle prépondérant dans cette rétention d'arôme. Les propriétés barrière aux composés aromatiques de la cellophane et des films composés de cellulose ont été déjà caractérisées (Debeaufort & Voilley, 1994 ; Quezada-Gallo *et al*., 1999). Cependant, l'effet du calandrage et de l'imprégnation sur les transferts des composés aromatiques par les emballages papier n'a pas été l'objet d'études précédentes ce qui nous ne permet pas de comparer nos résultats à ceux de la littérature.

Les observations obtenues sur la rétention des molécules volatiles dans l'espace de tête génoise – emballage, montrent que les propriétés barrière aux arômes sont améliorées par l'utilisation d'emballages plastiques qui sont plus denses que le papier. Ainsi, on a une perte en composés volatils : papier > bOPP > plastique étanche. Le matériau plastique étanche est plus barrière aux transferts des molécules aromatiques et ceci quelque soit le composé d'arôme. Sa nature barrière à l'oxygène permet de diminuer la diffusion des molécules odorantes à travers ce film. Un emballage présentant de bonnes propriétés barrières aux arômes est intéressant pour préserver la note aromatique d'un aliment. Le phénomène de diffusivité, fonction essentiellement de la taille de la molécule, joue donc un rôle essentiel dans la perméabilité aux arômes du papier.

Les propriétés physicochimiques influencent la libération des arômes dans l'espace de tête présents entre la génoise et son emballage. Le taux de libération des molécules aromatiques dans l'espace de tête génoise – emballage évolue comme suit : butanoate d'éthyle > *cis*-3-hexenol > benzaldéhyde > hexanoate d'éthyle. Les faibles valeurs de surface des pics correspondants au

benzaldéhyde et à l'hexanoate d'éthyle sont dues d'une part à la forte rétention de ces deux molécules dans la matrice alimentaire, et d'une autre part à leur forte hydrophobicité.

Concernant le suivi de la libération des arômes au cours de stockage, l'augmentation de la concentration des molécules volatiles dans l'espace de tête génoise – emballage est plus élevée entre 0 et 15 jours, pour ensuite être légèrement freinée entre 15 et 30 jours, puis se stabiliser entre 30 et 50 jours. Ceci est notamment observé dans le cas du bOPP et du papier. Pour le film bOPP, la surface des pics du benzaldéhyde, augmente de 38,38% entre 15 et 30 jours, et de 8,95% entre 30 et 50 jours. Pour le papier, cette surface augmente de 40,45% entre 15 et 30 jours et de 3,44% entre 30 et 50 jours. Cette diminution du taux de concentration après 30 jours de stockage est liée à la diminution du transfert d'arômes vers l'espace de tête génoise - emballage. Par ailleurs, pour le cis-3-hexenol (figure 48), la perte en cet arôme à travers le film bOPP et le papier, après 30 jours de stockage, peut être lié à son faible poids moléculaire (100,16) qui facilite sa diffusion à travers ces films. Plusieurs études ont révélé l'effet du poids moléculaire des arômes sur leur diffusion à travers l'emballage. Dans le PVOH, une diminution de diffusion des molécules aromatiques à travers le film avec l'augmentation du poids moléculaire lié à l'encombrement stérique a été observée (Landois-Garza & Hotchkiss, 1998). Aussi, d'après Zobel, (1985) il existe une relation linéaire entre l'augmentation du volume et diminution de la diffusion à travers le polypropylène des molécules aromatiques.

En conclusion, les résultats obtenus en terme de cette étude ont permis :
- de mettre en évidence l'effet positif de l'encapsulation sur la rétention et la protection des molécules d'arômes pendant le stockage, quelque soit la nature de l'emballage ;

- de déterminer l'importance du type du matériau employé et l'intégrité de l'emballage sur les transfert d'arôme dans les emballages alimentaires. Le papier est plus perméable à la vapeur d'eau, à l'oxygène et aux composés aromatiques que les films plastiques et ceci quelque soit la nature de la molécule, le rendant moins approprié à la conservation de nos génoises aromatisées ;

- de montrer que les transferts de molécules d'arôme vers l'emballage dépendent des interactions entre les composés d'arôme et la matrice alimentaire. Ces interactions possèdent un impact sur les transferts arôme - emballage.

Conclusion générale & perspectives

Ce travail avait pour objet d'étudier les transfert de molécules aromatiques à l'état encapsulé et non encapsulé, à travers une matrice alimentaire aromatisée de type génoise emballée avec différents types de films (papier et plastiques). Les objectifs étaient de mieux optimiser le procédé d'encapsulation de l'arôme viennoiserie et de mieux comprendre les facteurs physicochimiques et les facteurs impliqués dans le transfert de composés d'arôme à travers la matrice.

Dans un premier temps, les propriétés physicochimiques des capsules d'arôme obtenues par lyophilisation ont été déterminées pour cinq formulations à différentes teneurs en arôme. Les résultats montrent que si la concentration en arôme augment dans les capsules, la teneur en eau et la taille des particules des capsules restent identiques, alors que la viscosité de la suspension augmente. De plus, l'effet de la concentration en arôme des formulations de capsules sur le rendement d'encapsulation s'avère important pour la conservation des molécules aromatiques. En effet, plus la formulation est chargé en arôme mieux les composés volatils sont conservés au cours du procédé d'encapsulation. Ainsi, pour chaque composé d'arôme, la formulation C1 (5g d'arôme) donne des meilleures valeurs de rendement d'encapsulation par rapport aux autres formulations.
Les propriétés physicochimiques des composés d'arôme influencent également leur rétention dans les polymères d'encapsulation, à savoir le mélange gomme acacia - maltodextrines. Il s'est avéré que la conservation des arômes au cours de l'encapsulation est liée à la combinaison de plusieurs paramètres qui sont : poids moléculaire, point d'ébullition, hydrophobicité, solubilité, polarité et diffusion sélective des molécules volatiles à travers la capsule. Le mélange gomme acacia - maltodextrines favorise la rétention des composés à poids moléculaire, point d'ébullition, hydrophobicité élevés et à polarité et solubilité faibles. Il s'agit notamment des composés suivants : vanilline, sulfurol, acide décanoique, δ-décalactone, γ-décalactone, méthyle cinamate, furanéol et hexanoate d'éthyle.

Dans un deuxième temps, l'incorporation de grandes quantités de capsules d'arôme dans la pâte des génoises influence leurs propriétés physiques. Cependant, les faibles quantités de capsule donnent des résultats similaires aux génoises élaborée avec de l'arôme non encapsulé.

En effet, la présence de grandes quantités de capsule accroît le teint brun des génoises, suite aux réactions de Maillard entre les protéines de la coule d'œuf et les polysaccharides des capsules. Aussi, cet ajout favorise le durcissement de la croûte et rend plus molle la mie. Ceci est lié à la forte teneur en matière sèche des génoises aromatisées avec des grandes quantités de capsule. Ainsi, lors de la cuisson, la croûte se durcit rapidement suite à l'évaporation d'eau et les transferts de chaleur (de la croûte vers la mie) et de vapeur d'eau (de la mie vers la croûte) diminuent.

Dans un troisième temps, nous nous sommes intéressés aux transferts de quatre composés d'arômes : benzaldéhyde, butanoate éthyle, hexanoate éthyle et cis-3-hexenol de la génoise vers et au travers des emballages. On a étudié leur rétention dans la matrice et aussi leur libération dans l'espace de tête génoise – emballage.

Les résultats observés sur le stockage des génoises emballées montrent le rôle positif que joue l'encapsulation dans la conservation des arômes dans la matrice alimentaire.

La rétention des arômes dans la matrice alimentaire a été déterminée au moyen d'un chromatographe à espace de tête statique. Les plus grande rétention d'arôme sont obtenues sur les génoises élaborées avec de l'arôme encapsulé et ceci quelque soit la nature du composé d'arôme envisagé. Les propriétés physicochimiques des molécules d'arômes et leurs interactions avec les ingrédients de la matrice alimentaire influence spécifiquement leur rétention. L'hexanoate éthyle et le benzaldéhyde, molécules les plus hydrophobes, sont les plus retenues dans les génoise après stockage.

Le mode d'incorporation des capsules dans la pâte des génoises influence la conservation des arômes après stockage. Ainsi, il s'est avéré que l'ajout de capsules en lit entre deux tranches de la pâte favorise mieux la rétention des molécules volatiles dans la matrice alimentaire par rapport à leur ajout directement dans la masse de la pâte. La température plus faible atteinte au coeur de la génoise durant la cuisson est certainement le facteur essentiel de cette meilleures rétention. Par ailleurs, le parcours plus long (diffusion, capillarité) pour la libération des molécules aromatiques hors de la génoise favorise également leur rétention. Ces observations ont été vérifiées sur les quatre composés aromatiques choisis.

L'effet de l'emballage sur les transferts d'arôme a été étudié sur des génoises emballées avec 3 types différents d'emballage (emballage plastique, bOPP, papier) et stockées pendant 50 jours à 25°C. Cette partie confirme une fois de plus le rôle bénéfique que joue l'encapsulation sur la

rétention et la protection des molécules volatiles après stockage. En effet, après toute la durée de stockage, la libération de l'arôme non encapsulé dans l'espace de tête génoise – emballage s'avère plus importante ceci quelque soit la nature de la molécule volatile. Ce qui signifie une rétention d'arôme plus élevée dans la matrice alimentaire pour les arômes encapsulés.

L'effet de la nature de l'emballage sur la rétention d'arôme dans l'espace de tête génoise-emballage a été étudié par le suivi de la cinétique de libération des arômes. Une meilleure conservation d'arôme a été constatée dans le cas des plastiques par rapport au papier. La perte en arôme est de l'ordre suivant : papier > Bopp > plastique étanche. Ceci est lié à la faible diffusion des molécules volatiles dans les plastiques. Le papier est le moins dense que l'emballage plastique étanche et le bOPP. Il contient une certaine porosité résiduelle bien qu'il ait été soumis à une enduction afin d'améliorer ces propriétés barrières.

Plusieurs perspectives peuvent être dégagées de ce travail :

Tout d'abord lors de l'encapsulation de l'arôme de viennoiserie, il serait intéressant d'optimiser une autre technique à savoir l'atomisation, un procédé largement utilisé en industrie, afin d'améliorer le rendement d'encapsulation et d'établir une étude comparative entre les capsules lyophilisées et les capsules atomisées.

La compréhension des interactions physicochimiques entre l'arôme et les polymères d'encapsulation s'avère intéressante afin de permettre de minimiser les pertes des composés odorants et les changements du profil aromatique durant l'encapsulation.

Dans la caractérisation des formulations de capsules, il serait utile d'étudier davantage les émulsions en caractérisant leur distribution de taille et leur stabilité et d'étudier la quantité résiduelle en arôme en surface des capsules. Aussi, il serait important d'étudier les propriétés d'écoulement des différentes formulations de capsules afin d'optimiser leur stockage et leur manipulation.

Il serait aussi utile d'étudier davantage les interactions arômes – capsule – aliment – emballage en intégrant les variations de structure des emballages. Aussi, il serait intéressant d'étudier l'effet des transferts de vapeur d'eau et d'oxygène à travers les emballages sur les transferts d'arôme (transferts couplés).

Enfin, une approche sensorielle devra être engagée pour comparer l'intensité de l'arôme, la texture et le goût des génoises emballées et élaborées avec de l'arôme encapsulé et non encapsulé. Ceci permettra d'évaluer le rôle que peut jouer l'encapsulation dans la préservation des qualités organoleptiques des génoises durant le stockage.

Références Bibliographiques

AACC, AACC Approved Methods, 8th ed., American Association of Cereal Chemists, St Paul, MN, USA, 1990.

AFNOR (2002). NF ISO 5492. Analyse sensorielle. Vocabulaire, dans AFNOR (Eds). Pp. 5-30. Paris. AFNOR.

Aguilera, J. M., Chiralt, A. & Fito, P. (2003). Food dehydration and product structure. *Trends in Food Science and Technology*, **14**, 432−437.

Amrita, K., Dabur, R.S. & Kapoor, C.M. (1999). Application of microencapsulation technology in dairy industry. *Indian Food Industry*, **18**, 57–64.

An, D. J. & Halek, G. W. (1995). Partitioning of printing ink solvents between cookies ingredients and air before and after baking. *Journal of Food Science*, **61**, 185-187.

Anandaraman, S. & Reineccius, G.A. (1986). Stability of encapsulated orange peel oil. *Food Technology*, **40**, 88–93.

Apintanapong, M. & Noomhorm, A. (2003). The use of spray-drying to microencapsulate 2-acetyl-1-pyrroline, a major flavour component of aromatic rice. *International Journal of Food Science and Technology*, **38**, 95–102.

Arab Tehrany, E. & Desobry, S. (2004). Partition coefficient in food/packaging systems. *Food additives Contaminants*, **21**(12), 1186-1202.

Arab Tehrany, E. & Desobry, S. (2005). Comparaison entre les différents modèles de mesure de coefficients de partage de composes d'arômes de classes chimiques différentes, entre octanol et eau. *Science des Aliments*, **25**(1), 23-36.

Arshady, R. (1999). Microspheres, microcapsules and liposomes. In : Preparation and Chemical Applications (edited by R. Arshady), Vol. I. Pp. 279–322. London, UK : Citus Books.

Arvisenet, G., Le Bail, P., Voilley, A. & Cayot, N. (2002a). Influence of physicochemical interactions between amylose and aroma compounds on the retention of aroma in food-like matrices. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **50**, 7088–7093.

Arvisenet, G., Voilley, A., & Cayot, N. (2002b). Retention of aroma compounds in starch matrices : competitions between aroma compounds toward amylose and amylopectin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**, 7345–7349.

Augustin, M.A., Sanguansri, L., Margetts, C. & Young, B. (2001). Microencapsulation of food ingredients. *Food Australia*, **53**, 220–223.

Bakker, M.A.E., Galema, S.A. & Visser, A. (1999). Microcapsules of Gelatin and Carboxy Methyl Cellulose. European Patent Application EP 0 937 496 A2, Unilever NV, NL; Unilever PLC, GB.

Bangs, W.E. & Reineccius, G.A. (1981). Influence of dryer infeed matrices on retention of volatile flavor compounds during spray-drying. *Journal of Food Science*, **47**, 254–259.

Bangs, W.E. & Reineccius, G.A. (1988). Corn starch derivatives. In : Flavor Encapsulation (edited by S.J. Risch & G.A. Reineccius). ACS Symposium Series 370. Pp. 12–28. Washington, DC : American Chemical Society.

Barbosa-Canovas, G.V. & Vega-Mercado, H. (1996). Dehydratation of Foods. New York, NY : Chaman & Hall.

Benczedi, D. & Blake, A. (1999). Encapsulation and the controlled release of flavors. *Leatherhead Food RA Industry Journal*, **2**, 36–48.

Benczedi, D. & Bouquerand, P.E. (2001). Process for the Preparation of Granules for the Controlled Release of Volatiles Compounds. PCT WO 01/17372 A1, Firmenich SA, Geneva.

Beristain, C.I., Mendoza, R.E., Garcia, H.S. & Vaequez, A. (1994). Co-crystallization of Jamaica (Hibiscus sabdarifa L.) granules. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **27**, 347–349.

Beristain, C.I. Vazquez, A. Garcia, H.S. & Vernon-Carter, E.J. (1996). Encapsulation of orange peel oil by cocrystallization. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **29**, 645–647.

Bhandari, B.R., Datta, N., D'Arcy, B.R. & Rintoul, G.B. (1998). Co-crystallization of honey with sucrose. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **31**, 138–142.

Bhandari, B.R., D'Arcy, B.R. & Padukka, I. (1999). Encapsulation of lemon oil by paste method using b-cyclodextrin : encapsulation efficiency and profile of oil volatiles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**, 5194–5197.

Blake, A. (1994). Flavor encapsulation with carbohydrate glasses. *International Food Ingredient*, **3**, 30–34.

Boland A.B., Delahunty C.M. & Ruth S.M.V. (2006). Influence of the texture of gelatin gels and pectin gels on strawberry flavour release and perception. *Food Chemistry*, **96**, 452–460.

Bomben, J.L., Bruin, B. Thijssen, H.A.C. & Merson, R.L. (1973). Aroma recovery and retention in concentration and drying of foods. *Advances in Food Research*, **20**, 2–11.

Boutboul, A., Giampaoli, G., Feigenbaum, A & Duvruet, V. (2002a). Use of inverse gas chromatography with humidity control of the carrier gas to characterize aroma-starch interactions. *Food Chemistry*, **71**, 387–392.

Boutboul, A., Giampaoli, P., Feigenbaum, A. & Ducruet, V. (2002b). Influence of the nature and treatment of starch on aroma retention. *Carbohydrate Polymers*, **47**, 73-82.

Bouwmeesters, J. F. G., & De Roos, K. B. (1998). Process for preparing beads as food additive, WO 98/15192.

Brannon-Peppas, L. (1993). Properties and applications. In : Polymeric Delivery Systems (edited by M.A. El-Nokaly, D.M. Piatt & B.A. Charpentier), Pp. 52. ACS Symposium Series 520. Washington, DC : American Chemical Society.

Brazel, C.S. (1999). Microencapsulation : offering solution for the food industry. *Cereal Foods World*, **44**, 388–393.

Buffo, R.A. & Reineccius, G.A. (2001). Comparison among assorted drying processes for the encapsulation of flavors. *Perfumer and Flavorist*, **26**, 58–67.

Buffo, R.A., Probst, K., Zehentbauer, G., Luo, Z. & Reineccius, G.A. (2002). Effects of agglomeration on the properties of spray-dried encapsulated flavours. *Flavour and Fragrance Journal*, **17**, 292–299.

Buma, T.J. & Henstra, S. (1971a). Particles structure of spray-dried milk products as observed by scanning electron microscopy. *Netherlands Milk and Dairy Journal*, **25**, 75–80.

Buma, T.J. & Henstra, S. (1971b). Particles structure of spray-dried caseinate and spray-dried lactose as observed by scanning electron microscopy. *Netherlands Milk and Dairy Journal*, **25**, 278–283.

Carr, J. Baloga, D. Guinard, J.X., Lawrter, L. Marty, C. & Squire, C. (1996). The effects of gelling agent type and concentration of flavour release in model systems. In : Flavor-Food Interactions (edited by R. McGorrin & J. Leland). American Chemistry Society.

Chao, R. R. & Rizvi, S. S. H. (1988). Oxygen and water vapour transport through polymeric films – a review of modelling approaches. In food packaging interactions (edited by J.H. Hotchkiss). Pp : 217-242. American Chemistry Society.

Chang, Y.I, Scire, J. & Jacobs, B. (1988). Effect of particles size and microstructure properties on encapsulated orange oil. In : Flavor Encapsulation (edited by S.J. Risch & G.A. Reineccius). Pp. 87–102. ACS Symposium Series 370. Washington, DC : American Chemical Society.

Charumanee, S., Titwan, A., Sirithunyalug, J., Weiss-Greiler, P., Wolschann, P., Viernstein, H. & Okonogi1, S. (2006). Thermodynamics of the encapsulation by cyclodextrins. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **81,** 523–529.

Chen, A.C. (1994). Ingredient technology by the sugar cocrystallization process. *International Sugar Journal*, **96**, 493–494.

Chen, A.C., Veigra, M.F. & Anthony, B.R. (1988). Cocrystallization : an encapsulation process. *Food Technology*, **42**, 87–90.

Chua, K.J. & Chou, S.K. (2003). Low-cost drying methods for developing countries. *Trends in Food Science and Technology*, **14**, 519–528.

Courraze, G., Porte H., 1993. Procédés de microencapsulation pour la réalisation de système à libération modifiée de principe actif.

Crank, J. (1975). The Mathematics of Diffusion, 2nd edition. Oxford : Oxford University Press.

Cussler, E.L. (1997). Diffusion, mass transfert in fluid sustmes. Second edition Oxford University Press, Oxford.

Crocker, G.C. & Pritchett, D.E. (1978). Improved encapsulated citrus oils. *Food Technology*, **32**, 36–45.

Crouzet, J. (1998). Arômes alimentaires. In : Techniques de l'ingénieur, Agroalimentaire F 4100, 1–16, Paris.

Cussler, E.L. (1997). Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems, 2nd edn. Cambridge : Cambridge University Press.

Dalgleish, D.G. (1997). Adsorption of proteins and the stability of emulsions. *Trends Food Science and Technology*, **8**, 1–6.

De Roos, K.B. (2000). Physicochemical models of flavour release from foods. In : Flavour Release (edited by D.D. Roberts & A.J. Taylor). Pp. 126–141. Washington, DC : American Chemical Society.

De Roos, K.B. (2003). Effect of texture and microstructure on flavour retention and release. *International Dairy Journal*, **13**, 593-605.

Debeaufort, F. & Voilley, A. (1994). Aroma compound and water vapor permeability of edible films and polymeric packagings. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **42**(12), 2871-2875.

Deis, R.C. (1997). Spray-drying-innovative use of an old process. *Food Product Design*, **7**, 97–113.

Desobry, S. & Hardy, J. (1997). The increase of CO_2 permeability with paper hydration. *Internacional Journal of Food Science and Technology*, **32**, 407-411.

Desobry, S., Netto, F.M. & Labuza, T.P. (1997). Comparison of spray-drying, drum-drying and freeze-drying for β-carotene encapsulation and preservation. *Journal of Food Science*, **62**(6), 1158–1162.

Dezarn, T.J. (1998). Food ingredient encapsulation. In : Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients (edited by S.J. Risch & G.A. Reineccius). Pp. 74–86. ASC Symposium Series 590. Washington, DC : American Chemical Society.

Dickinson, E. (2001). Milk protein interfacial layers and the relationship to emulsion stability and rheology. *Colloids Interfaces B*, **20**, 197–210.

Dokic-Baucal, L., Dokic, P., & Jakovljevic, J. (2004). Influence of different maltodextrins on properties of O/W emulsions. *Food Hydrocolloids,* **18,** 233–239.

Downes, T. W. (1987). Practical and theoretical considerations in migration. In : Food product-Package Compatibility (edited by J.E. Gray, B. Harte & J. Miltz). Pp : 44-58. PA : Technomics Publishing.

Ducel, V., Richard, J., Saulnier, P., Popineau, Y & Boury, F. (2004). Evidence and characterization of complex coacervates containing plant proteins : application to the microencapsulation of oil droplets. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical Engineering Aspects*, **232**, 239–247.

Dury-Brun, C. (2006). Transferts de molécules volatiles entre une matrice solide alimentaire et un emballage souple. Thèse de Doctorat, ENSBANA, Dijon.

Dury-Brun, C., Lequin, S., Chalier, P. Desobry, S. & Voilley, A. (2006). V-Preventing aroma loss from a flavoured solid matrix during storage by use of treated-papers and plastic packaging. Integral physicochemical approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. In press.

Dziezak, J.D. (1988). Microencapsulation and encapsulation ingredients. *Food Technology*, **42**, 136–151.

Escher, F.E., Nuessli, J. & Conde-Petit, B. (2000). Interactions of flavor release. In : Flavour Release (edited by D. Roberts & A. Taylor). Pp. 230–245. ACS Symposium. Washington, DC : American Chemical Society.

Fäldt, P. & Bergenstahl, B. (1996). Spray-dried whey protein/lactose/soy-bean oil emulsions. 1. Surface composition and particle structure. *Food Hydrocolloids*, **10**, 421–429.

Fan, L.T. & Singh, S.K. (1989). Controlled Release : A Quantitative Treatment. Berlin : Springer-Verlag.

Fayoux, S. C., Seuvre, A. & Voilley, A. (1997). Aroma transfers in and through plastic packagings : orange juice and d-limonene. A review part I : Orange juice aroma sorption. *Packaging Technology & Science*, **10**, 68-82.

Ferry A.L., Hort J., Mitchell J.R., Cook D.J., Lagarrigue S. & Valles Pamies B. (2006). Viscosity and flavour perception : Why is starch different from hydrocolloids?. *Food Hydrocolloids,* **20**, 855–862.

Figge, K. (1996). Plastic packages for foodstuffs (Stuttgart : Wissenschaftliche Verlagesellschaft mbH), pp : 77.

Flink, J. & Karel, M. (1970). Effects of process variables on retention of volatiles in freeze drying. *Journal of Food Science*, **35**, 444-447.

Flores, R.J., Wall, M.D., Carnahan, D.W. & Orofino, T.A. (1992). An investigation of internal phase losses during the microencapsulation of fragrances. *Journal of Microencapsulation*, **3**, 287–307.

Fuchs, M., Turchiuli C., Bohin M., Cuvelier M.E., Ordonnaud C., Peyrat-Maillard M.N. & Dumoulin E. (2006). Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidised bed agglomeration. *Journal of Food Engineering,* **75,** 27–35.

Giacin, J.R. (1995). Factors affecting permeation, sorption, and migration processes in package-product systems. In : Food and packaging materials-chemical interactions (edited by P. Ackermann, M. Jagerstad & T. ohlsson). Pp : 12-22. Cambridge, Great Britain : The Royal Society of Chemistry.

Gibbs, B.F., Kermasha, S., Alli, I. & Mulligran, C.N. (1999a). Pressure-and heat-induced gelation of mixed beta-lactoglobulin/polysaccharide solutions : scanning electron microscopy of gels. *Food Hydrocolloids*, **13**, 339–351.

Gibbs, B.F., Kermasha, S., Alli, I. & Mulligan, C.N. (1999b). Encapsulation in the food industry. *International Journal of Food Science and Nutrition*, **50**, 213–224.

Gilbert, S.G. (1976). Migration of minor constituents from food packaging materials. *Journal of Food Science*, **41**, 955-958.

Gilbert, S. G., Miltz, J. & Giacin, J. R. (1980). Transport considerations of potential migrants from food packaging materials. *Journal of Food Processing and Preservation*, **4**, 27-49.

Glenn, G.M. & Stern, D.J. (1999). Starch-Based Microcellular Forms. US Patent Serial 5958589, Washington, DC.

Godshall, M. A. & Solms, J. (1992). Flavor and sweetener interactions with starch. *Food Technology*, June, 140-145.

Godshall, M.A. (1997). How carbohydrates influence food flavor. *Journal of Food Technology*, **51**, 63–67.

Golovnya, R.V., Misharina, T.A. & Terenina, M.B. (1998). GC evaluation of flavour compound sorption from water solutions by corn starch cryotextures obtained by freezing. *Narhung*, **42**, 380–384.

Goubet, I., Le Quere, J.L. & Voilley, A. (1998). Retention of aroma compounds by carbohydrates : influence of their physicochemical characteristics and of their physical state. *Journal of Agricultural of Food Chemistry*, **48**, 1981–1990.

Gouin, S. (2004). Microencapsulation : industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science and Technology*, **15**, 330–347.

Gourdel, Y. & Tronel, J. (2001). Flavoured Gelatin Capsules Capable of Containing Various Substances Used in the Food, Animal Feed, Dietetic and Pharmaceutical Sectors. French Patent Application FR 2 807 677 A1, Gourdel Tronel Man, France.

Green, B.K. & Scheicher, L. (1955). Pressure Sensitive Record Materials. US Patent no. 2, 217, 507, Ncr C.

Greenblatt H.C., Dombroski, M. Klishevich W., Kirkpatrick J., Bajwa I., Garrison W. & Redding B.K. (1993). Encapsulation and controlled release of flavours and gragrances. In : Encapsulation and Controlled Release (edited by Karda & Stephenson), Pp.148-162. Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park Cambridge.

Greenwald, C.D. (1980). Particle morphology in the spray-drying of foods. PhD Thesis, University of California, Berkeley, CA.

Greenwald, C.G. & King, C.J. (1982). The mechanism of particle expansion in spray-drying of foods. *AIChE Symposium Series*, **218**, 101–108.

Guichard, E. (2000). Interaction of food matrix with small ligands influencing flavour and texture. Food Research International. *COST Action*, **96**, 187–190.

Guichard, E. (2002). Interactions between flavor compounds and food ingredients and their influence on flavour perception. *Food Reviews International*, **18**, 49–70.

Guichard E. (2006). Flavour retention and release from protein solutions. *Biotechnology Advances,* **24**, 226–229.

Halek, G.W. & Chan, A. (1994). Partitioning and absolute flavour threshold interactions of aliphatic food packaging solvent homologs in hight-fat cookies. *Journal of Food Science*, **59**, 420-423.

Halek, G. W. & Levinson, J. J. (1988). Partitioning behaviour and off-flavour thresholds in cookies from plastics packaging film printing ink compounds. *Journal of Food Science*, **53**, 1806-1822.

Halek, G.W. & Meyers, M.A. (1989). Comparative sorption of citrus flavour compounds by low-density polypropylene. *Packaging Technology & Science*, **2**, 141-146.

Halek, G. W. & Levinson, J. J. (1989). Partitioning and absolute flavour thresholds interactions of aliphatic food packaging solvents homologs in high-fat cookies. *Journal of Food Science*, **59**, 420-423.

Halek, G. W. & Chan, A. (1994). Partitioning and absolute flavour thresholds interactions of aliphatic and aromatic food packaging solvents in high-fat cookies. *Journal of Food Science*, **54**, 173-176.

Hansch, C. & Leo, A.J. (1979). Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology. New York : Wiley.

Hansen, A. P. & Arora, D.K. (1990). Loss of flavour compounds from aseptically processed food products packaged in aseptic containers. In : Barrier Polymers and Structures. Pp : 318-332. Washington, DC : American Chemical Society.

Hansen, H. & Heinis, J. J. (1991). Decrease of vanillin flavor perception in the presence of casein and whey proteins. *Jounal of Dairy Science*, **74**, 2936-2940.

Hansen, H. & Heinis, J. J. (1992). Benzaldehyde, citral and d-limonene flavor perception in the presence of casein and whey proteins. *Jounal of Dairy Science*, **75**, 1211-1215.

Hasatani, M., Arai, N., Harui, H., Itaya, Y., Fushida, N. & Hori, C. (1992). Effect,of drying on heat transfer of bread during baking in oven. *Drying Technology*, **10**(3), 623-629.

Haslach, H.W.Jr. (2000). The moisture and rate-dependent mechanical properties of paper : a review. *Mechanics of time-dependent materials*, **4**, 169-210.

Hedges, A.R., Shiech, W.J. & Sikorski, C.T. (1995). Use of cyclodextrins for encapsulation in the use and treatment of food products. In : Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients (edited by S.J. Risch & G.A. Reineccius). Pp. 60–71. Washington, DC : American Chemical Society.
Hedges, A & McBride, C. (1999). Utilization of β-cyclodextrin in food. *Cereal Foods World*, **44**, 700–704.

Heelan, B.A. & Corrigan, O.I. (1998). Preparation and evaluation of microspheres prepared from whey protein isolate. *Journal of Microencapsulation*, **15**, 93–105.

Heiderich, S., & Reineccius, G. (2001). The loss of volatile esters from cookies. *Perfumer and Flavorist*, **26**, 14–21.

Heinemann, C., Zinsli, M., Dzik, D., Graf, S., Escher, F., & Conde-Petit, B. (2003). Starch-flavour inclusion complexation in aqueous systems. In : Flavour research at the dawn of the twenty-first century (edited by J. L. Le Quéré & P. X. Etiévant). Pp. 33–38. Paris : Lavoisier.

Heinemann C., Zinsli M., Renggli A., Escher F. & Conde-Petit B. (2005). Influence of amylose-flavor complexation on build-up and breakdown of starch structures in aqueous food model systems. *LWT*, **38**, 885–894.

Heinzelmann, K. & Franke, K. (1999). Using freezing and drying techniques of emulsions for the microencapsulation of fish oil to improve oxidation stability. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, **12**, 223–229.

Heinzen, C. (2002). Microencapsulation solve time dependent problems for foodmakers. *European Food and Drink Review*, **3**, 27–30.

Hernandez, R. J. (1997). Food packaging materials, barrier properties, and selection. In : Handbook of food engineering practice (edited by K.J. Valentas, E. Rotstein & R.P. Singh). Pp : 334-358. CRS Press, New York.

Hernandez, R. J. & Gavara, R. (1999). Plastics packaging-methods for studying mass transfer interactions. Pp : 53. UK : International, Leatherhead.

Hirose, K., Harte, B.R., Giacin, J.R., Miltz, J. & Stine, C. (1988). Sorption of d-limonene by sealant films and effect on mechanical properties. In : Food and Packaging Interactions (edited by J.H. Hotchkis). Pp : 28-41. Washington, DC : American Chemical Society.

Hogan, S.A., McNamee, B.F., O'Riordan, E.D. & O'Sullivan, M. (2001). Microencapsulating properties of whey protein concentrate 75. *Food Engineering and Physical Properties*, **66**, 675–680.

Ikegami, T., Nagashima, K., Shimoda, M., Tanaka, Y. & Osajima, Y. (1991). Sorption of volatile compounds in aqueous solution by ethylene-venyl alcohol copolymer films. *Journal of Food Science*, **56**, 500-509.

Imagin T., Harte, B. R. & Giacin, J. R. (1990). Partition distribution of aroma volatiles from orange juice into selected polymeric sealant films. *Journal of Food Science*, **55**, 158-161.

Imagi, J., Muraya, K., Yamashita, D., Adachi, S. & Matsuno, R. (1992). Retarded oxidation of liquid lipids entrapped in matrixes of saccharides or protein. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **56**, 1236–1240.
Jackson, L.S. & Lee, K. (1991). Microencapsulation in the food industry. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **24**, 289–297.

Jacquot, M. (2002). Encapsulation de systèmes enzymatiques d'intérêt alimentaire. Thèse de Doctorat, ENSAIA-INPL, Nancy.

Jacquot, M. & Pernetti, M. (2003). Spray coating and drying processes. In : Cell Immobilization Biotechnology (edited by U. Nedovic & R.Willaert). Pp. 343–356. Series : Focus on biotechnology. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers.

Jouenne, E. & Crouzet, J. (2000). Effect of pH on retention of aroma compounds by β-lactoglobulin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **48**, 1273–1277.

Jouquand, C., Ducruet, V. & Giampaoli, P. (2004). Partition coefficients of aroma compounds in polysaccharide solutions by the phase ratio variation method. *Food Chemistry*, **85**, 467–474.

Jouquand, C., Ducruet, V. & Lebail, P. (2006). Formation of amylose complexes with C6-aroma compounds in starch dispersions and its impact on retention. *Food Chemistry*, **96**(3), 461–470.

Kalab, M. (1979). Microstructure of dairy foods. 1. Milk products based on protein. *Journal Dairy Science*, **62**, 1352–1364.

Keith, A. (1983). Factors governing surface morphology in spray-drying of foods. PhD Thesis, University of California, Berkeley, CA.

Kenyon, M.M. (1995). Modified starch, maltodextrin, and corn syrup solids as wall materials for food encapsulation. In : Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients (edited by S.J. Risch & G.A. Reineccius). Pp. 43–50. ASC Symposium Series 590. Washington, DC : American Chemical Society.

Keogh, M., O'Kennedy, B., Kelly, J. et al. (1999). Stability to oxidation spray-dried fish oil powder microencapsulated using milk ingredients. *Journal of Food Science*, **66**, 217–224.

Kim, Y.D. & Morr, C.V. (1996). Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins : spray-dried orange oil emulsion particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **44**, 1314–1320.

Kim, Y.D., Morr, C.V. & Schenz, T.W. (1996). Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins : liquid orange oil emulsion particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **44**, 1308–1313.

King, A.K. (1995). Encapsulation of food ingredients : a review of available technology, focusing on hydrocolloids. In : Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients (edited by S.J. Risch & G.A. Reineccius). Pp. 26–41. Washington, DC : American Chemical Society.

Kinsella, J.E. & Damadoran, S. (1980). Flavor problems in soy proteins : origine, nature, control and binding phenomena. In : The Analysis and Control of Less Desirable Flavors in Foods and Beverages (edited by G. Charalambous). Pp. 95–131. New York : Academic Press.

Kouadri-Henri, A., Azema, N. & Benhassaine, A. (1999). Flowability of a mixture of two powders obtained by co-grinding, mixing and surface treatment. *Powder Technology*, **10**(3), 37-43.

Koros, W. J. & Hopfenberg, H.B. (1979). Scientific aspects of migration of indirect additives from plastics to food. *Food Technologist*, 33, 56-60.

Krishnan S., Bhosale R., Singhal R.S. (2005). Microencapsulation of cardamom oleoresin : Evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials. *Carbohydrate Polymers,* **61**, 95–102.

Kroh, L. & Schulz, A. (2001). News on the Maillard reaction of oligomeric carbohydrates : a survey. *Nahrung-Foof*, **45**(3), 160-163.

Kuge, T. & Takeo, K. (1968). Complexes of starchy materials with organic compounds: Part I. Affinity observed by gas chromatography. *Agricultural and Biological Chemistry*, **32**, 753–758.

Kwak, S., Viet, M.T.P & Lafleur, M. (2003). Self- and mutual-diffusion coefficients measurements by 13P NMR 1D profiling and PFG-SE in dextran gel. *Journal of Magnetism Resonance*, **162**(1), 198-205.

Kwapong, O.Y. & Hotchkis, J.H. (1987). Comparative sorption of aroma compounds by polyethylene and ionomer food-contact plastics. *Journal of Food Science*, **52**, 761-763, 785.

LaBell, F. (1991). Co-crystallization process aids dispersion and solubility. *Food Processing*, **52**, 60–63.
Lamb (1987). Spray chilling. *Food FIPP*, **9**, 39–43.

Landois-Garza, J. & Hotchkiss, J.H. (1998). Permeation of high-barrier films by ethyl esters : effect of permeant molecular weight, relative humidity and concentration. In : food and packaging interactions (edited by J.H. Hotchkiss). Pp. 42-58. Washington DC : ACS Symposium Series 365.

Landois-Garza, J. & Hotchkiss, J.H. (1987). Plastic packaging can cause aroma sorption. *Food Engineering*, April, 39-42.

Landy, P., Druaux, C. & Voilley, A. (1995). Retention of aroma compounds by proteins in aqueous solution. *Food Chemistry*, **54**, 387–392.

Langourieux, S. & Crouzet, J. (1994). Study of aroma compounds-polysaccharides interactions by dynamic exponential dilution. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **27**, 544–549.

Leahy, M., Anandaraman, M., Bangs, W.E. & Reineccius, G.A. (1983). Spray-drying of food flavors of food flavors. II. A comparison of encapsulating agents for the drying of artificial flavor. *Perfumer and Flavorist*, **8**, 49–52, 55–56.

Lee, S.W., Kim, M.H. & Kim, C.K. (1999). Encapsulation of ethanol by spray-drying technique : effects of sodium lauryl sulfate. *International Journal of Pharmaceutics*, **187**, 193–198.

Lee, S.Y. & Krochta, J.M. (2002). Accelerated shelf life testing of whey protein coated peanuts analysed by static gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**, 2022–2028.

Le Meste, M., Roudaut, E.C., Simatos, D. & Colas, B. (2001). Propriétés fonctionnelles de l'eau dans les aliments. *Industrie Alimentaire & Agricole*, **118**, 21–28.

Loftsson, T. & Kristmundsdottir, T. (1993). Microcapsules containing water-soluble cyclodextrin inclusion complexes of water-insoluble drugs. In : Polymeric Delivery Systems (edited by M.A. El-Nokaly, D.M. Piatt & B.A. Charpentier). Pp. 168–189. Washington, DC : American Chemical Society.

Lostie, M. (1998). Etude expérimentale et numérique de la cuisson d'une pâte à gâteau foisonnée. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, France.

Lostie, M., Peczalski, R., Andrieu, J., & Laurent, M. (2002a). Study of sponge cake batter baking process. Part I : Experimental data. *Journal of Food Engineering*, **51**, 131–137.

Lostie, M., Peczalski, R., Andrieu, J., & Laurent, M. (2002b). Study of sponge cake batter baking process. II. Modeling and parameter estimation. *Journal of Food Engineering*, **55**, 349–357.

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.

Lubbers, S., Landy, P & Voilley, A. (1998). Retention and release of aroma compounds in food containing proteins. *Journal of Food Technology*, **52**, 68–74.

Maier, H.G. (1975). Binding of volatile aroma substances to nutrients and foodstuffs. In : Aroma Research (edited by H. Maarse & P.J. Groenen). Pp. 143–157. Wageningen : Pudoc.

Manely, D.J.R. (1991). Technology of biscuits crackers and cookies. 2nd edition, Chichester, UK : Ellis Horwood.

Mannheim, C.H., Miltz, J. & Letzter, A. (1987). Interaction between polyethylene laminated carbons and aseptically packed citrus juices. *Journal of Food Science*, **52**, 737-740.

Mannheim, C.H., Miltz, J. & Passy, N. (1988). Interaction between aseptically filled citrus products and laminated structure. Food and Packaging Interactions. Pp : 68-82. Washington, DC : American Chemical Society.

Marousis, S.N. & Saravacos, G.G. (1990). Density and porosity of drying starch materials. *Journal Food Science*, **55**, 1367-1372.

McGorrin, R. J., Pofahl, T. R. & Croasmun, W. R. (1987). Identification of musty component from an off-flavour packaging film. *Analytical Chemistry*, **59**, 1109A-1112A.

McHuguet, T.H., Krochta, J.M. (1994). Sorbitol-vs glycerol-plasticized whey protein edible films : integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42, 842-845.

McNamee, B.F., O'Riodan, E.D. & O'Sullivan, M. (1998). Emulsification and microencapsulation properties of gum arabic. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**, 4551–4555.

Mearse, P. (1977). The mechanism of water transport in membranes. *Phil. Trans. R. Soc. Lond*., **287B**, 113-160.

Menting, L.C., Hoogstad, C.J. & Thijssen, H.A.C. (1970). Aroma retention during the drying of liquid foods. *Journal of Food Technology*, **5**, 127–139.

Miao, S., & Roos, Y.H. (2004). Comparison of nonenzymatic browning kinetics in spray-dried and freeze-dried carbohydrate-based food model systems. *Journal of Food Science*, **69**(7), 322−331.

Miao, S. & Roos, Y.H. (2006). Isothermal study of nonenzymatic browning kinetics in spray-dried and freeze-dried systems at different relative vapor pressure environments. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, in press.

Millqvist-Fureby, A., Burns, N., Landström, K., Fäldt, P. & Bergenstahl, B. (1999). Surface activity at the air-water interface in relation to surface composition of spray-dried milk protein-stabilizes emulsions. In : Food Emulsions and Foams (edited by E. Dickinson & J.M. Rodriguez-Patino)
London : Royal Society of Chemistry.
Minemoto, Y., Adachi, S. & Matsuno, R. (1997). Comparison of oxidation of menthyl linoleate encapsulated with gum arabic by hot-air-drying and freeze-drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **45**, 4530–4534.

Minemoto, Y., Adachi, S. & Matsuno, R. (1999). Autoxidation of linoleic acid encapsulated with polysaccharides of differing weight ratio. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **63**, 866–869.

Mistry, V.V., Hassan, H.N. & Robinson, D.J. (1992). Effect of lactose and protein on microstructure of dried milk. *Food Structure*, **11**, 73–82.

Moreau, D.L. & Rosenberg, M. (1993). Microstructure and fat extractability in microcapsules based on whey proteins or mixtures of whey proteins and lactose. *Food Structure*, **12**, 457–468.

Moreau, D.L. & Rosenberg, M. (1996). Oxidative stability of anhdrous milkfat microencapsulated in whey proteins. *Journal of Food Science*, **61**, 39–43.

Moreau, D.L. & Rosenberg, M. (1998). Porosity of whey protein-based microcapsules containing anhydrous milkfat measured by gas diplacement pycnometry. *Journal of Food Science*, **63**, 819–823.

Moreau, D.L. & Rosenberg, M. (1999). Porosity of microcapsules with wall systems consisting of whey proteins and lactose measured by gas displacement pycnometry. *Journal of Food Science*, **64**, 405–409.

Mujumdar, A.S. & Devahastin, S. (2000). Fluidized bed drying. In : Developments in Drying Vol. 1 : Food Dehydratation (edited by A.S. Mujumdar & S. Suvachittanont). Pp. 59–111. Bangkok : Kasetsart University Press.

Mullin, J.W. (1972). Crystallization Kinetics. Crystallization. Pp. 213–216. Cleveland, OH : CRC Press, Inc.

Mutka, J.R. & Nelson, D.B. (1988). Preparation of encapsulated flavors with high flavor level. *Food Technology*, **42**, 154–157.

NF H 00-030 (1974). Matière en feuille – Détermination du coefficient de transmission de la vapeur d'eau pour matières en feuilles. Association Française de Normalisation, Paris.

Nielson, T. J. & Jagerstad, I. M. (1994). Flavour scalping by food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, **5**, 353-356.

O'Brian, C.M., Chapman, D., Neville, D.P., Keogh, M.K. & Arent, E.K. (2003). Effect of varying the microencapsulation process on the functionality of hydrogenated vegetable fat in shortdough biscuits. *Food Research International*, **36**, 215-221.

O'Neill, T. (1996). Flavor binding by food proteins : an overview. In : Flavor-Food Interactions (edited by R.J. McGorrin & J.V. Leland). Pp. 59–74. Washington, DC : American Chemical Society.

O'zgûr, A. B, & Mustafa, B. A. R. T. (2005). Spray drying of sumac flavour using sodium chloride, sucrose, glucose and starch as carriers. *Journal of Food Engineering*, **69**, 253–260.

Panda, R.C., Zank, J. & Martin, H. (2001). Modelling the droplet deposition behaviour on a single particle in fluidized bed spray granulation process. *Powder Technology*, **115**, 51–57.

Philippe, E., Seuvre, A.M., Colas, B., Langendorff, V., Schippa, C. & Voilley, A. (2003). A behaviour of flavour compounds in model food systems : a thermodynamic study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**, 1393-1398.

Piringer, O. (1986). Interactions between packaging and food consequences for manufactures and consumers. Paper presented at a Meeting on Food Packaging at SIK-The Swedish Food Institute, May 29.

Pothakamury, U.R. & Barbosa-Canovas, G.V. (1995). Fundamental aspects of controlled release in foods. *Trends in Food Science and Technology*, **6**, 397–406.

Pozo-Bayon M.A., Guichard E. & Cayot N. (2006). Feasibility and application of solvent assisted flavour evaporation and standard addition method to quantify the aroma compounds in flavoured baked matrices. *Food Chemistry*, **99**, 416–423.

Pszczola, D.E. (1998). Encapsulated ingredients : providing the right fit. *Food Technology*, **52**, 70–76.

Qi, Z.H.& Xu, A. (1999). Starch-based ingredients for flavour encapsulation 1999. *Cereal Foods World*, **44**, 460–465.

Quellet, C., Schudel, M. & Ringgenberg, R. (2001). Flavors and fragrance delivery systems. *Chimia*, **55**, 421–428.

Quezada-Gallo, J.A., Debeaufort, T. & Voilley, A. (1999). Interactions between aroma and edible films. 1. Permeability of methylcellulose and low-density polyethylene films to methyl ketones. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**, 108-113.

Re-MI (1998). Microencapsulation by spray-drying. *Drying Technology*, **16**, 1195–1236.

Reineccuis, G.A. & Coulter, S.T. (1969). Flavor retention during drying. *Journal of Dairy Science*, **25**, 1219–1224.

Reineccius, G.A. & Risch, S. (1986). Encapsulation of artificial flavours by b-cyclodextrin. *Perfumer and Flavorist*, Aug-Sept, **11**, 1–11.

Reineccius, G.A. (1988). Spray-drying of food flavors. In : Flavor Encapsulation (edited by S.J. Risch & G.A. Reineccius). Pp. 55–66. ACS Symposium Series 370. Washington, DC : American Chemical Society.

Reineccius, G.A. (1989). Flavor encapsulation. *Food Reviews International*, **5**, 147–176.

Reineccius, G.A. (1991). Carbohydrates for flavor encapsulation. *Food Technology*, **45**, 144–147.

Reineccius, GA (1995). Liposomes for controlled release in the food industry. In : Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients (edited by S.J. Risch & G.A. Reineccius). Pp. 113–131. ACS Symposium Series 590. Washington, DC : American Chemical Society.

Reineccius, T.A., Reineccius, G.A. & Peppard, T.L. (2002). Encapsulation of flavors using cyclodextrins : comparison of flavor retention in alpha, beta and gamma types. *Journal of Food Science*, **67**, 3271–3279.

Reling, P. & Gouble, B. (2004). Détermination de la diffusion des gaz O_2 et CO_2 à travers les emballages plastiques. *Cahier des Techniques de l'INRA (FRA)*, **51**, 15-21.

Richard, H. (1992). Connaissance de la nature des arômes. In : Les arômes alimentaires (etited by H. Richard & J. Multon). Pp. 134-145. Technique & Documentation, Lavoisier, Paris.

Richard, J. & Benoît, J.P. (2000). Microencapsulation. In : Techniques de l'ingenieur. J. 2210, 1–20. Paris, Techniques de l'ingénieur.

Risch, S.J. (1988). Encapsulation of flavours by extrusion. In : Flavour Encapsulation (edited by S.J. Risch & G.A. Reineccius). Pp. 103–109. ACS Symposium Series 370. Washington, DC : American Chemical Society.

Risch, S.J. (1995). Encapsulation : overview of uses and techniques. In : Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredient (edited by S.J. Rish & G.A. Reineccius). Pp. 2–7. Washington, DC : American Chemical Society.

Rizvi, S.S.H., Mulvaney, S.J. & Sokhey, A.S. (1995). The combined application of supercritical fluid and extrusion technology. *Trends in Food Science and Technology*, **6**, 232–240.

Robertson, A.R. (1997). The CIE 1976 color-difference formulae. *Color Research and Application*, **2**(1), 7-11.

Rosenberg, M. (1985). Structure characterization and volatile retention in spray-drying microencapsulation. DSc Thesis, Technion, Israel Institute of Technology, Haifa, Israel.

Rosenberg, M., Kopelman, I.J. & Talmon, Y. (1990). Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile material. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **38**, 1288–1294.

Rosenberg, M & Young, S.L. (1993). Whey protein as microcapsulating agents. Microencapsulation of anhydrous milkfat-structure evaluation. *Food Structures*, **12**, 31–41.

Rosenberg, M & Sheu, T.Y. (1996). Microencapsulation of volatiles by spray-drying in whey protein-based wall systems. *International Dairy Journal*, **6**, 273–284.

Rosenberg, M. (1997). Milk Derived Whey Protein-Based Microencapsulating Agents and a Method of Use. US Patent no. 5,601,760. California Corporation, Oakland, CA.

Sadler, G.D. & Braddock, R.J. (1990). Oxygen permeability of low-density polypropylene as a function of limonene absorption : an approach to modelling flavour scalping. *Journal of Food Science*, **56**, 35-37, 54.

Sanchez, C. & Renard, D. (2002). Stability and structure of protein-polysaccharide coacervates in the presence of protein aggregates. *International Journal of Pharmaceutics*, **242**, 319–324.

Sankarikutty, B., Sreekumar, M.M., Narayanan, C.S. & Mathew, A.G. (1988). Studies on encapsulation of cardamom oil by spray-drying technique. *Journal of Food Science and Technology*, **25**, 352–356.

Schalmeus, W. (1995). Centrifugal extrusion encapsulation. In : Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredient (edited by S.J. Rish & G.A. Reineccius). Pp. 96–103. Washington, DC : American Chemical Society.

Shahidi, F. & Han, X.Q. (1993). Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **33**, 501–547.

Sharma, D.K. & Tiwari, B.D. (2001). Microencapsulation using spray-drying. *Indian Food Industry*, **20**, 48–51.

Sheu, T.Y. & Rosenberg, M. (1995). Microencapsulation by spray-drying ethyl caprylate in whey protein and carbohydrate wall systems. *Journal of Food Science*, **60**, 98–103.

Sheu, T.Y. & Rosenberg, M. (1998). Microstructure of microcapsules consisting of whey proteins and carbohydrates. *Journal of Food Science*, **63**, 491–494.
Shieh, W.J. & Hedges, A.R. (1996). Properties and applications of cyclodextrins. *Journal of Macromolecular Science*, **33**, 673–683.

Shiga, H., Yoshii, H., Nishiyama, T. (2001). Flavor encapsulation and release characteristics of spray-dried powder by the blended encapsulant of cyclodextrin and gum arabic. *Drying Technology*, **19**, 1385–1395.

Shimoda, M., Ikegami, T. & Osajima, Y. (1988). Sorption of flavour compounds in aqueous solution into polypropylene film. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **42**, 157-163.

Shu B., Yu W., Zhao Y. & Liu X. (2006). Study on microencapsulation of lycopene by spray-drying. *Journal of Food Engineering,* **76**, 664–669.

Solms, J. (1986). Interaction of non-volatile and volatile substances in food. In : Interactions of Food Components (edited by G.G. Birch & M.F. Lindley). Pp. 189–210. London : Elsevier.

Solms, J., Osman-Ismail, F. & Beyeler, M. (1973). The interaction of volatiles with food components. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, **6**, A10–A16.

Soottitantawat, A., Bigeard F., Yoshii H., Furuta T., Ohkawara M., Linko P. (2005a). Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated d-limonene by spray drying. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **6,** 107–114.

Soottitantawata, A., Takayamaa K., Okamuraa K., Muranakaa D., Yoshiia H., Furutaa T., Ohkawarab M. & Linkoc P. (2005b). Microencapsulation of *l*-menthol by spray drying and its release characteristics. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **6**, 163–170.

Soper, J.C. (1995). Utilization of Coacervated Flavors. Pp. 104–112. ACS Symposium Series 590. Washington, DC : American Chemical Society.

Sparks, R.E., Jacobs, J.C. & Mason, N.S. (1995). Centrifugal suspension-separation for coating food ingredients. In : Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredient (edited by S.J. Rish & G.A. Reineccius). Pp. 87–89. Washington, DC : American Chemical Society.

Steinbock, B., Vichailkul, P.P. & Steinbock, O. (2001). Nonlinear analysis of dynamic binding in affinity capillary electrophoresis demonstrated for inclusion complexes of b-cyclodextrin. *Journal of Chromatography A*, **943**, 139–146.

Striegel, A.M., Plattner, R.D. & Willett, J.L. (1998). Effect of branching on the chromatographic behaviour of dendrimers vs. linear polysaccharides. *Polymer Preprints*, **39**, 727–728.

Swisher, H.E. (1957). Solid flavouring composition and method of preparing same. US Patent no. 2,809,895. Sunkist Growers Inc., Sherman Oaks, CA.

Tari, T.A. & Singhal, R.S. (2002). Starch based spherical aggregates : reconfirmation of the role of amylose on the stability of a model flavouring compound, vanillin. *Carbohydrates Polymers*, **50**, 279–282.

Taylor, A.H. (1983). Encapsulation systems and their applications in the flavor industry. *Food Flavor Ingredient and Process Packaging*, Sept, **4**, 48–52.

Taylor, A.J. (1998). Physical chemistry of flavour. *International Journal of Food Science and Technology*, **33**, 53–62.

Taylor, A.J. (2002). Release and transport of flavors in vivo : physicochemical, physiological, and perceptual considerations. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, **1**, 45- 57.

Teixeira, M.I., Andrade, L.R., Farina, M. & Rocha-Leao, M.H.M. (2004). Characterization of short chain fatty acid microcapsules produced by spray drying. *Materials Science and Engineering C*, **24**, 653–658.

Thomas, D.J. & Atwell, W.A. (1999). Starches. St Paul, MN : Eagan Press.

Thomasin C., Merkle, H.P. & Gander B.A. (1997). Physico-chimical parameters governing protein microencapsulation into biogradable polysters by coacervation. *International Journal of Pharmaceutics*, **147**, 173-186.

Thorvaldsson, K., & Janestad, H. (1999). A model for simultaneous heat, water, and vapor diffusion. *Journal of Food Engineering*, **40**, 167–172.

Thorvaldsson, K., & Skjölderbrand, C. (1998). Water diffusion in bread during baking. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **31**, 658–663.

Tolstuguzov, V.B. & Rivier, V. (1997). Encapsulated Particles in Protein from a Polysaccharide-Containing Dispersion. European Patent Application, EP 0 797 925 A1. Nestlé SA, Vevey, Switzerland.

Trubiano, P.C. & Lacourse, N.L. (1988). Emulsion-stabilizing starches : use in flavour encapsulation. In : Flavour Encapsulation (edited by S.J. Risch & G.A. Reineccius). Pp. 45–54. ACS Symposium Series 370. Washington, DC : American Chemical Society.

Tuley, L. (1996). Breaking free update on controlled flavour release. *International Food Ingredients*, **3**, 14–18.

Uhlemann, H. & Mörl, L. (2000). Wirbelschicht-Sprühgranulation. Berlin : Springer.

Uhlemann, J., Schleifenbaum, B. & Bertram, H.J. (2002). Flavor encapsulation technologies : an overview including recent developments. *Perfumer and Flavorist*, **27**, 52–61.

Umano, K., Hagi, Y., Shoji, A., & Shibamoto, T. (1990). Volatile compounds formed from cooked whole egg, egg yolk and egg white. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **38**, 461–464.

Versic, R.J. (1988). Flavor encapsulation : an overview. In : Flavour Encapsulation (edited by S.J. Risch & G.A. Reineccius). Pp. 1–6. ACS Symposium Series 370. Washington, DC : American Chemical Society.

Villota, R. & Hawkes, J. G. (1994). In : Thermally Generated Flavors Maillard, Microwave, and Extrusion Processes (edited by T. H., Morello, M. J., & McGorrin, R. J.). Pp. 280–295. American Chemical Society, Washington, DC, ACS Symposium Series 543.

Wampler, D.J. (1992). Flavor encapsulation : a method for providing maximum stability for dry flavor systems. *Cereal Foods World*, **37**, 817–820.

Wang, Y.J. & Wang, L. (2000). Structures and properties of commercial maltodextrins from corn, potato and rice starches. *Starch/Stärke*, **52**, 296–304.

Watanabe, Y., Fang, X., Minemoto, Y., Adachi, S. & Matsuno, R. (2002). Suppressive effect of saturated Lascorbate on the oxidation of linoleic acid encapsulated with maltodextrin or gum arabic by spray-drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**, 3984–3987.

Wählby, U., & Skjöldebrand, C. (2002). Reheating characteristics of crust formed on buns and crust formation. *Journal of Food Engineering*, **53**, 177–184.

Warren, M. W. (1994). Egg flavor. *Poultry Science*, **3**, 169–181.

Warren, M. W., Larick, D. K., & Ball, H. R. (1995). Volatiles and sensory characteristics of cooked egg yolk, white and their combinations. *Journal of Food Science*, **60**, 79–84, 97.

White, D.R. Jr, Hudson, P. & Adamson, J.T. (2003). Dextrin characterization by high-performance anion-exchange chromatography-pulsed amperometric detection and size-exclusion chromatography-multi-angle light scattering-refractive index detection. *Journal of Chromatography A*, **997**, 79–85.

Whorton, C. (1995). Factors influencing volatile release from encapsulation matrices. In : Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients (edited by S.J. Rish & G.A. Reineccius). Pp. 134–142. Washington, DC : American Chemical Society.

Whorton, C. & Reineccius, G.A. (1995). Evaluation of the mechanisms associated with the release of encapsulated flavor from maltodextrin matrices. In : Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients (edited by S.J. Rish & G.A. Reineccius). Pp. 143–160. Washington, DC : American Chemical Society.

Williams, P.A. & Phillips, G.O. (2000). Gum arabic. In : Handbook of Hydrocolloids (edited by G.O. Phillips & P.A. Williams). Pp. 155–168. Cambridge : Woodhead Publishing Limited.

Wulff, G., Avgenaki G. & Guzmann M.S.P. (2005). Molecular encapsulation of flavours as helical inclusion complexes of amylase. *Journal of Cereal Science,* **41**, 239–249.

Yoshii, H., Furuta, T., Kawasaki, K. et al. (1997). Oxidative stability of powder tridocosahexanoin included in cyclodextrin and its application to fish meal paste. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **61**, 1376–1378.

Yoshii, H., Soottitantawat, A., Liu, X.D. (2001). Flavor release from spray-dried maltodextrin/gum arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **2**, 55–61.

Young, S.L., Sarda, X. & Rosenberg, M. (1993a). Microencapsulating properties of whey proteins. 1. Microencapsulation of anhydrous milk fat. *Journal of Dairy Science*, **76**, 2868–2877.

Young, S.L., Sarda, X. & Rosenberg, M. (1993b). Microencapsulating properties of whey proteins. 2. Combination of whey protein with carbohydrates. *Journal of Dairy Science*, **76**, 2878–2885.

Zeller, B.L. & Saleeb, F.Z. (1996). Production of microporous sugars for adsorption of volatile flavors. *Journal of Food Science*, **61**, 749–759.

Zobel, M.G.R. (1985). The odour permeability of polypropylene film. *Testing*, **5**, 153-165.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Madame Andrée VOILLEY, Professeur, ENSBANA, Dijon

Madame Violette DUCRUET, Ingénieur de Recherche, INRA, Massy

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur MADENE Atmane

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude des transferts d'arômes encapsulés dans une matrice alimentaire type Génoise

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Procédés biotechnologiques et alimentaires** »

Fait à Vandoeuvre, le 02 novembre 2006
Le Président de l'I.N.P.L.,
L. SCHUFFENECKER

Par délégation
Le Secrétaire Général,

J.Y. RIVIERE

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Résumé. Ces travaux portent sur l'étude du transfert de l'arôme viennoiserie encapsulé dans une matrice constituée du mélange gomme acacia – maltodextrines et incorporé dans une génoise emballée (plastiques et papier), dans des conditions contrôlées de stockage (humidité relative et température). Le procédé d'encapsulation utilisé dans cette étude est la lyophilisation. Les propriétés physicochimiques des molécules volatiles influencent leur rétention. Ainsi, les molécules hydrophobes à haut poids moléculaire sont mieux conservées dans ce système. L'incorporation de capsules d'arômes dans les génoises influence leurs propriétés physiques (la couleur et la texture) et favorise la formation d'une croûte pouvant jouer un rôle barrière sur les transferts d'arômes. Au cours du stockage des génoises emballées, l'apport positif de l'encapsulation sur la rétention des arômes a été révélé. Le type d'emballage peut influencer la perte en composés d'arôme dans l'espace de tête génoise – emballage. Ainsi, les emballages plastiques offrent une meilleure conservation des molécules volatiles par rapport aux papiers traités.

Mots clés : Encapsulation, composés d'arômes, lyophilisation, génoise, stockage, texture, emballage, perméabilité.

Abstract. This study deals with transfer of *viennoiserie* aroma encapsulated in a acacia gum - maltodextrines matrix and incorporated in a packaged sponge cake (plastic and treated-paper), under controlled storage conditions (temperature and relative humidity). The process of encapsulation used in this work is freeze-drying. The physicochemical properties of the volatiles molecules influence their retention in the matrix. Thus, the hydrophobic molecules with high molecular weight are more retained. The incorporation of capsules in the sponge cake matrix influences the physical properties of food matrix (color and texture) and supports the formation of a crust which acts as a barrier in the flavour transfer. It was noted that encapsulation contributed in retaining flavour compounds during the storage of packaged sponge cake. Also, the type of packaging can influence the loss of flavour in the headspace between sponge cake and packaging. Indeed, plastic packaging offers a better conservation of volatiles molecules compared to treated-papers.

Keywords : Encapsulation, flavour compounds, freeze-drying, sponge cake, storage, texture, packaging, permeability.