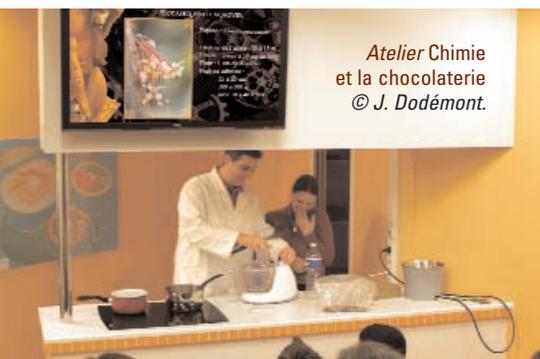


Chimie et la chocolaterie

JONATHAN DODÉMONT
Médiateur scientifique au département
de chimie du Palais de la découverte

Depuis novembre 2006, le Palais de la découverte, en partenariat avec la chocolaterie Michel Cluizel, présente au public une animation intitulée : « Chimie et la chocolaterie ». Son objectif est simple : faire comprendre comment chimie et biochimie interviennent dans la fabrication du chocolat, depuis la fève de cacao jusqu'au carré de la plaque. Au cours de l'exposé, certaines étapes de transformation des fèves de cacao sont reproduites par des expériences. Alors que diriez-vous d'une mise en bouche avant votre prochaine visite ?



Au départ il y a...

L'agriculteur qui plante des cacaoyers et récolte son fruit appelé cabosse. Cette dernière sera ensuite ouverte (fig. 1), puis son contenu récupéré et naturellement ensemencé en levures et bactéries. Il y a alors fermentation. Cette étape de transformation, qui peut durer jusqu'à huit jours, ne peut être présentée au public. En revanche, on peut facilement étudier le résultat de cette première modification chimique, indispensable pour obtenir un bon chocolat.

Une enquête qui tourne au vinaigre

La fermentation entraîne l'apparition d'acide acétique, couramment appelé vinaigre, au sein même des fèves. Pour vous donner un ordre de grandeur, 100 kilogrammes de graines fraîches de cacao produisent après fermentation entre 1,5 et 3,5 kilogrammes d'acide acétique, et n'en émettent que 0,5 à 2 kilogrammes lors du séchage. Comment ? Du vinaigre dans les fèves de cacao ? Prouvons-le par une expérience. Dans un premier temps, il faut extraire l'acide acétique des fèves. Un moyen simple consiste à utiliser de l'eau déminéralisée puis chauffée. Pourquoi déminéralisée ? Nombre de minéraux naturellement présents dans l'eau peuvent modifier son acidité et fausser



FIGURE 1
Coupe transversale d'une cabosse. © J. Dodémont.

notre mesure. Pourquoi chauffée ? Les principaux constituants de l'air peuvent se dissoudre dans l'eau. Et alors ? L'azote et l'oxygène ne posent pas de soucis.

En revanche, le dioxyde de carbone réagit en partie avec l'eau pour former de l'acide carbonique, gênant pour la précision de notre mesure. Il est donc nécessaire de chauffer au-dessus de 80 °C afin de retransformer l'acide carbonique présent dans l'eau en CO₂.

Ce phénomène est régulièrement observé en cuisine (fig. 2) !



FIGURE 2



FIGURE 3

Papier pH fréquemment utilisé en chimie pour connaître l'acidité ou la basicité d'une solution. Grâce au papier pH, nous pouvons prouver que les fèves de cacao renferment de l'acide acétique, ou vinaigre, après la fermentation.

Une fois ces étapes effectuées, l'expérience peut enfin commencer. Prenons une poignée de fèves de cacao fermentées et passons-les dans un mixeur. Remarquons que, même au-dessus du mixeur, le nez nous chatouille comme à l'ouverture d'un pot de moutarde ! Cette étape a pour objectif d'augmenter la surface de contact avec l'eau afin d'extraire un maximum d'acide acétique présent dans les fèves. Ensuite, chauffons ces dernières dans l'eau dégazée, pendant 5 minutes environ, sans les faire bouillir. Mesurons finalement l'acidité avec un pH-mètre ou du papier pH (fig. 3). L'analyse nous donne alors une valeur de 4-5 pH. Conclusion : nous nous retrouvons bien avec des fèves acidulées après la fermentation.

Chasse à l'eau

Après fermentation, les fèves vont être séchées. Leur teneur en eau passe de 50 à 60 % à une valeur proche de 7 ou 8 %, soit par séchage solaire soit par séchage artificiel. Le séchage présente plusieurs intérêts pour l'acheteur. En premier lieu, puisqu'il achète le cacao à la tonne, le négociant ou le transfor-

mateur de fèves préfère acheter le moins d'eau possible. De plus, s'il y a trop d'eau dans les fèves, des moisissures risquent de se développer, détruisant les matières grasses et fabriquant des arômes rances (ce phénomène est appelé reprise de fermentation). L'eau diminue aussi la quantité d'acide présent dans les fèves.

En disposant les fèves de cacao sur une balance de précision, on observe un phénomène inconnu. En effet, au bout de quelques minutes on constate que leur masse a augmenté, elles sont plus lourdes. En fait, l'explication est simple : les fèves contiennent des molécules qui saisissent toutes les occasions pour s'entourer de molécules d'eau. Ainsi les fèves sèches absorbent l'humidité de l'air ambiant et nous constatons que la masse augmente tout doucement (se reporter à l'encadré *Pour les curieux*).

« Ça y est ! je suis grillée ! »

Voilà ce que pourrait dire la fève en arrivant chez le cacaofévrier, car après vérification de la qualité, elle entre dans l'étape de cuisson, appelée aussi torréfaction. Souvent, une pré-torréfaction est effectuée. Pourquoi ? S'il effectue directement la torréfaction des fèves, le transformateur risque de perdre une partie du beurre de cacao qu'elles contiennent. Sous l'effet de la chaleur, le beurre fond et migre vers la coque qui couvre les fèves. Ensuite, lorsque le cacaofévrier retire les coques, il peut perdre près de 1 % du beurre. Donc, pour diminuer ce phénomène, on effectue aujourd'hui une pré-torréfaction. On chauffe les fèves quelques minutes afin de décoller la coque du grain, soit dans des fours entre 140 et 150 °C pendant 35 à 40 minutes, soit dans des fours à infrarouge entre 80 et 100 °C pendant 1 à 2 minutes. La torréfaction proprement dite débute alors. Les paramètres temps et température varient d'un cacaofévrier à l'autre, selon l'origine des fèves et leur calibre.

Lors de l'animation au Palais de la découverte, une poignée de fèves à l'odeur acidulée est déposée dans le four entre 130 et 150 °C

pendant une vingtaine de minutes. Commence alors le supplice pour le public. L'esprit stimulé par les effluves libérés par le four après cinq minutes, le public demande avec insistance les pains au chocolat. Malheureusement, les fèves ne se transforment pas ! Sous l'action de la température, les notes aromatiques beurrées vont se libérer et, en se mélangeant aux premières molécules cacaotées, vont réveiller notre appétit. Terrible expérience. Mais ce n'est pas fini ! Le four va non seulement permettre de produire des arômes mais aussi de les distiller ! Après quelques minutes, les arômes cacao deviennent plus intenses. Les yeux brillent, une chaude odeur de gâteau au chocolat flotte dans la salle (fig. 4).

Pendant ce temps, nous illustrons cette transformation chimique créatrice d'arômes, appelée réaction de Maillard (se reporter à l'article *Les secrets aromatiques du chocolat* de Renaud Boulanger). Dans une casserole

avec un filet d'eau, on ajoute des molécules présentes dans les fèves avant la torréfaction : le glucose et la valine, ces deux produits n'ayant pas d'odeur particulière. On chauffe jusqu'à ébullition. La température ? Proche de 100 °C... mais toujours pas d'arômes. En fait, il faut attendre que l'eau se soit complètement évaporée pour que la température s'élève à nouveau. Cette opération est délicate. Entre 120 et 150 °C, les premiers arômes sont fruités et cuits. Il faut aussitôt arrêter de chauffer, sinon la réaction se poursuit et les sucres réagissent entre eux sans intervention directe des acides aminés (C'est ce qui se passe quand on synthétise des caramels). Ainsi dans le cacao, la torréfaction favorise des centaines de réactions chimiques. Pendant ce temps, le public peut prendre en note, en vingt secondes, les quelque 550 molécules aromatiques du cacao qui ont été répertoriées. Enfin... s'il y parvient.

Pour les curieux

Il est facile de définir le taux d'humidité des fèves en fonction du taux d'humidité relatif de l'air. Sur la figure 1, on voit deux courbes : la courbe rouge à 30 °C, principalement utilisée dans les pays producteurs de fèves où le climat est chaud, tandis que la courbe bleue à 25 °C est plutôt utilisée dans les pays transformateurs de fèves.

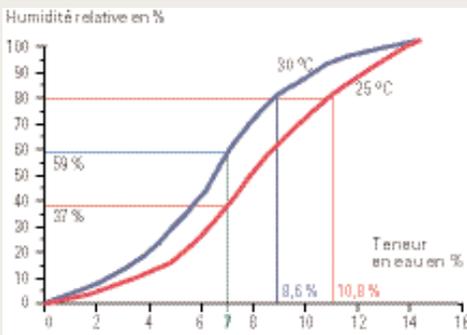


FIGURE 1
Courbes de sorption du cacao de 25 à 30 °C.

Pour connaître le taux d'humidité des fèves, on prélève un échantillon du stock. Il est pesé, puis placé dans une étuve à 103 °C, pendant environ 16 heures. La différence de poids rapportée en pourcentage définit le taux d'humidité. Lors de l'animation, un petit tour sur le site de Météo France nous permet de trouver facilement le taux d'humidité relatif du moment (attention ! la présence de personnes dans la salle augmente cette valeur !). Mais il existe aussi une méthode plus rapide, plus simple mais qui demande aussi plus d'expérience. Il faut tout simplement remuer les fèves. Le son sera plus ou moins sourd ou clair en fonction du taux d'humidité. Un scientifique peut aussi avoir l'oreille musicale (se reporter à la fiche *Expérience / Fèves à l'eau* !

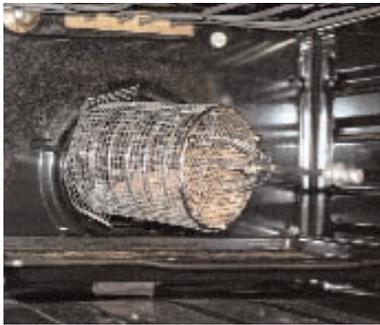


FIGURE 4

Montage de torréfaction dans un four traditionnel.

© J. Dodémont.

« Qui maîtrisait les odeurs, maîtrisait le cœur de l'humanité. »

(P. Süskind, *Le parfum.*)

On peut approfondir cette approche aromatique. La société Mane nous a fourni des échantillons de distillats de cacao obtenus par différentes techniques d'extraction. Ce qui est incroyable, c'est que chacune des techniques utilisées permet de récupérer des bouquets d'arômes différents, tel flacon rappelant un chocolat chaud et tel autre rappelant davantage les gâteaux. L'odeur du chocolat peut prendre tant de formes différentes dans notre esprit ! Il devient alors intéressant de s'attarder sur les molécules formant les odeurs du cacao.

On distingue différentes notes : les notes fruitées, qui correspondent au 2-phényléthanol (rose, fleur) (fig. 5), benzaldéhyde (amande, colle en petit pot) ; les notes vertes, l'hexanal (herbe fraîche) ; les notes animales ou beurrées le 1,4-diméthylbenzène (viande grasse froide) ou au diacétyl (beurre) ; enfin les notes grillées, le 2-acétylpyrasine (pop-corn) ou le maltol (caramel, barbe à papa).

Il existe aussi des arômes moins agréables : des odeurs de rance, de fromage, de plastique, ensemble d'odeurs indispensables à l'arôme de cacao, mais que nous passons sous silence « olfactif ». Tous sont naturellement présents après la torréfaction, les bons comme les mau-

vais ! Et grâce au savoir-faire de spécialistes, le tout forme un mélange harmonieux.

Une fois cuites, comme nous l'avons vu précédemment, les fèves sont concassées. Cette étape permet de séparer la coque et le germe du reste de la fève. Ensuite, la coque et le germe sont soit brûlés sur place pour fournir de l'énergie, soit utilisés comme alimentation animale ou engrais. Le cœur de la fève (les cotylédons) après le concassage est appelé grué. Ce dernier est ensuite broyé à chaud, ce qui fait ressortir les matières grasses (le beurre de cacao) et modifie la texture. On obtient alors de la pâte de cacao ! Dans notre exposé, on peut illustrer ce phénomène soit en mettant du grué chaud dans un bol mixeur pour obtenir de la pâte de cacao, soit en pressant et en frottant du grué entre le pouce et l'index pendant quelques secondes. Ensuite, une partie de cette pâte est pressée afin d'obtenir la poudre et le beurre de cacao. La poudre de cacao est alors plus ou moins alcalinisée en fonction de son utilisation (se reporter à l'encadré *Poudre piquante ou savonneuse*). Que devient alors le reste de pâte de cacao non pressée ?

La pâte de cacao est dans le pétrin

Résumons-nous. À partir de la pâte de cacao, on ajoute plusieurs ingrédients en fonction du type de chocolat que l'on souhaite fabriquer. Cette opération a lieu en deux temps. Tout d'abord, pour obtenir du chocolat noir, on ajoute dans un pétrin la pâte de cacao, le sucre, une partie du beurre de cacao et la

FIGURE 5

**Le cacao peut
avoir une note
florale de rose
par exemple.**

© J. Dodémont.



vanille. Ensuite, pour du chocolat au lait : les mêmes ingrédients que précédemment, auxquels on ajoute du lait en poudre, alors que pour fabriquer du chocolat blanc on mélange le lait, le sucre, le beurre de cacao et la vanille. Chacun de ces mélanges est envoyé vers les broyeurs à cylindres.

Cassons-lui du sucre sur le dos

Pour ce qui est du sucre, plusieurs choix sont possibles. Déjà sur sa forme de départ : cristal

ou glace ? À votre avis, utilise-t-on du sucre glace ou du sucre cristal ? Cela change-t-il quelque chose ? Faisons une expérience pour comprendre les avantages et les inconvénients des deux formes. Prenons deux verres d'eau. Dans l'un, dissolvons du sucre glace, dans l'autre, du sucre cristal, le tout dans les mêmes proportions. Que constatons-nous en les buvant ? Le résultat n'est pas identique. En fait, le sucre glace est un sucre finement broyé. Il est ensuite difficile de le conserver sans que les grains qui le

Poudre piquante ou savonneuse ?

Qu'est-ce que l'alcalinisation ? C'est une technique consistant à modifier l'acidité des poudres de cacao. C'est Casparus Van Houten (1770-1858) qui rapporta cette technique au XIX^e siècle en Europe après avoir observé des sorciers mexicains qui ajoutaient des cendres de bois dans leur préparation à base de cacao. Un peu plus tard, l'alcalinisation est devenue une technique classique pour neutraliser l'acidité, modifier la couleur et favoriser la solubilité du cacao dans l'eau. C'est une étape un peu particulière puisqu'elle peut avoir lieu à différents moments de la chaîne de transformation, directement sur les fèves, sur les fèves broyées, sur le cacao torréfié ou directement sur la poudre. C'est une étape souvent passée sous silence par les industries alimentaires. Pour quelle raison ? Parce que l'alcalinisation est une étape qui révèle toute la splendeur du chimiste. Il arrive, en partant de cacao acide et de « produits chimiques » au sens péjoratif du terme, à fabriquer un cacao ou un chocolat chaud que nous apprécierons. Les agents alcalins utilisés le plus souvent sont des carbonates et hydrocarbonates de potassium, des carbonates et des oxydes de magnésium, de la soude, de la potasse et des carbonates d'ammonium.

La sensibilité des colorants du cacao au pH est mise en évidence par une expérience simple (se reporter à l'*Expérience IV, Il en voit de toutes les couleurs*).

On comprend que c'est une étape délicate. Un excès de produit alcalin peut entraîner une réaction avec les matières grasses du cacao et fabriquer... du savon (fig. 1) ! Et il est certain qu'un chocolat à l'arôme de savon n'est franchement pas recherché ! Il est ainsi très facile d'illustrer ce phénomène avec un peu de beurre de cacao et de la soude. D'ailleurs, avant chaque expérience, chaque participant à l'exposé proposé au Palais de la découverte est invité à respecter les normes d'hygiène en se lavant les mains avec ce savon « maison ». Peut-être aurez-vous l'occasion de le tester lors de votre prochaine visite...

FIGURE 1
Savon à base de
beurre de
cacao.

© J. Dodémont.



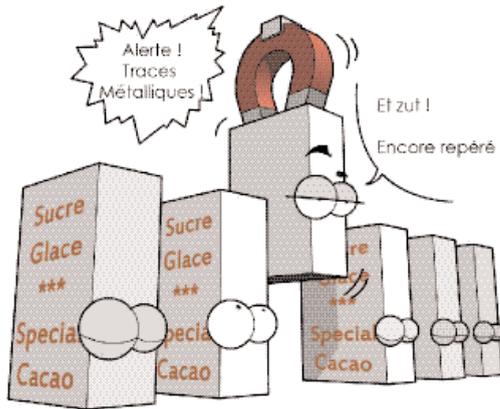


FIGURE 6
Des traces de fer
sont généralement
présentes dans le
sucres glacés.

constituent ne se collent les uns aux autres. Pour cette raison, les industries du sucre incorporent dans ce dernier de l'amidon de maïs ou de pomme de terre comme anti-agglomérant, ou encore de la silice. Mais dans la bouche, cela donne une sensation de farine sucrée mélangée à de l'eau. Peu agréable ! C'est dommage car la taille des grains de sucre glace serait proche de celle souhaitée pour fabriquer du chocolat. On peut envisager d'acheter du sucre sans anti-agglomérant mais, dans ce cas, il sera nécessaire de surveiller de très près le taux d'humidité lors du transport et du stockage.

De plus, pour produire le chocolat, il est nécessaire de faire passer du sucre cristal, plus gros, entre des cylindres métalliques. La dureté du sucre entraîne un échauffement et une érosion des cylindres. Le sucre prend alors des saveurs métalliques. Ces dernières seront plus ou moins perçues dans le chocolat, en fonction de la sensibilité du consommateur (fig. 6).

Séjour en chambre à concher

L'affinage de tous ces produits nécessite l'utilisation d'une conche, un appareil qui effectue un malaxage mécanique. Cela permettra d'évaporer l'humidité encore présente, de dissiper les notes acides présentes dans le mélange, de former de nouvelles notes aroma-

À l'échelle du chocolat

Taille du sucre cristal : 0,500 à 0,650 millimètres
 Taille du sucre glace : 0,070 à 0,110 mm
 Taille des particules solides dans le chocolat : 0,015 à 0,025 mm
 Seuil de perception dans la bouche : taille supérieure à 0,020 mm

tiques en favorisant le contact des différents ingrédients et d'augmenter la fluidité.

On procède en deux étapes : à sec d'abord, en dessous de 80 °C, on mélange les premiers ingrédients (pâte de cacao, sucre, vanille) afin d'optimiser le goût et d'obtenir la fluidité désirée. Puis, vient le raffinage liquide permettant de stabiliser la viscosité et le goût. On ajoute le beurre de cacao, et habituellement la lécithine.

Mêler les couleurs et les matières

L'ajout de sucre blanc dans la pâte de cacao lors du conchage fait apparaître un nouveau problème. Comment mélanger le sucre avec le gras ? C'est comme mélanger de l'eau avec de l'huile ! Pas facile... Aussi, les fabricants de chocolat se réfèrent aujourd'hui aux recherches

d'un chimiste français du milieu du XIX^e siècle, Nicolas-Théodore Gobley (1811-1876), en utilisant des phospholipides. Regardez la composition de la tablette que vous avez à la maison : vous y lisez la plupart du temps « *lécithine* », autrement dit un phospholipide (se reporter à l'encadré *La lécithine, alias E 322*).

Le phospholipide a une particularité : il peut couvrir les molécules hydrophiles (comme le sucre, le lait, les particules de cacao) tout en couvrant en même temps les molécules lipophiles (comme les matières grasses). On dit que c'est un émulsifiant.

Pourquoi en ajouter dans le cacao ? Les particules de cacao et de lait sont comme de petites éponges. Elles contiennent de l'eau à l'intérieur ainsi qu'en surface. Le sucre, quant à lui, sous forme de cristal, sera seulement couvert d'une couche très fine d'eau. Ainsi la lécithine se plaçant à la surface de ces ingrédients limitera les contacts entre les molécules hydrophiles et les matières grasses du chocolat. Seule la partie lipophile de la lécithine sera en contact avec les matières grasses. Qu'est-ce que cela change ?

Il est facile de le comprendre avec une expérience : essayons dans un premier temps de nous laver les mains avec seulement un peu d'eau. Lorsque les mains se frottent l'une contre l'autre rapidement, on ressent une adhérence entre elles et un léger échauffement.

Maintenant, ajoutons un peu de savon. Constat immédiat : les mains glissent plus facilement l'une contre l'autre et même en frottant rapidement, il n'y a pas d'échauffement. De la même manière que le

savon, la lécithine diminue les frictions entre les différents constituants et augmente la fluidité.

Illustrons maintenant un autre intérêt de la lécithine. Dans deux bols, ajoutons de l'eau chaude et de l'huile. Ajoutons dans l'un des deux bols un peu de lécithine achetée en pharmacie. Mélangeons au mixeur moins d'une dizaine de secondes. Après 20 minutes, on constate que des flaques d'huile apparaissent en surface dans le bol sans lécithine (fig. 7). On comprend donc le principal atout de la lécithine dans le chocolat : maintenir le mélange des ingrédients et ralentir la remontée des matières grasses en surface du chocolat (dans ce cas, on dit que le chocolat blanchit).

Conclusions des experts

Nous avons bien travaillé, non ? Il y a encore beaucoup de choses à dire mais mieux vaut rester un peu sur sa faim. Le reste est à découvrir au Palais de la découverte ! Que diriez-vous de finir sur une note joyeuse ? Quittons-nous sur un grand classique de la chimie : la distillation. Mais pas n'importe laquelle : la distillation buccale ! Oui, le

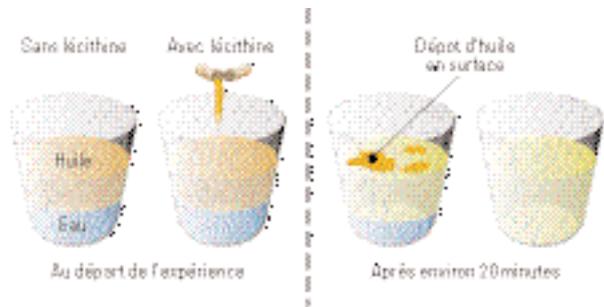


FIGURE 7

De la même manière que le savon, la lécithine diminue les frictions entre les différents constituants et augmente la fluidité.

La lécithine, alias E 322

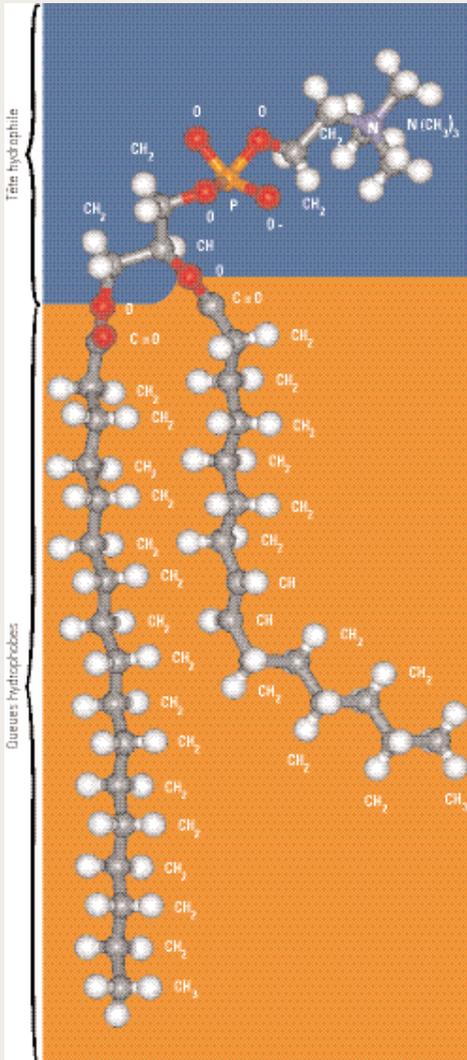


FIGURE 1
Représentation moléculaire de la lécithine.

Histoire et fabrication

Il y aurait beaucoup à dire sur le lécithine, cet additif sans arôme particulier couramment utilisé dans la fabrication du chocolat. La lécithine (fig. 1) a été mise en évidence dans le jaune de l'œuf au milieu du XIX^e siècle par Nicolas-Théodore Gobley. Ce n'est qu'à partir de 1951 que la législation française autorisa son utilisation dans le chocolat. Aujourd'hui, on y trouve plusieurs avantages. Elle permet d'utiliser moins de beurre de cacao et d'obtenir néanmoins la viscosité et la limite d'écoulement recherchées. Elle présente également l'avantage de diminuer la durée de conchage (mélange des ingrédients) et donc de réaliser des économies d'énergie. Aujourd'hui, la lécithine est extraite principalement du soja grâce à une technique très simple. On fait germer les graines de soja pendant sept à dix jours. Puis, on les presse pour en extraire l'huile. Le reste est revendu sous forme de farine de soja. L'huile obtenue sera ensuite chauffée à 60 °C environ, puis de l'eau est ajoutée. L'émulsion obtenue sera ensuite centrifugée. On récupère alors la lécithine dans l'eau et il ne reste plus qu'à effectuer une évaporation sous vide pour ne garder que cette dernière sous forme d'un liquide visqueux jaune orangé. La lécithine de soja n'est pas un produit pur mais un mélange de différentes molécules appartenant à la famille des matières grasses. Elle contient plusieurs phosphates constitués de :

- 19 à 24 % d'acides gras palmitiques et stéariques ;
- 9 à 11 % d'acides gras oléiques ;
- 56 à 60 % d'acides gras linoléiques ;
- 6 à 9 % d'acides gras alpha-linoléiques.

Et demain, pour la lécithine ?

Actuellement, des difficultés se présentent pour la lécithine. D'ici les années 2008 ou 2009, il deviendra difficile de garantir ce produit sans organisme génétiquement modifié (OGM) ou même d'en obtenir suffisamment pour l'ensemble de la production mondiale de chocolat.

En fonction des prix et de la sensibilité du consommateur, il faudra peut-être envisager des produits de substitution.

Dès à présent, quelques molécules sont envisagées pour la remplacer :

- des copies moléculaires de synthèse, appelées phosphatides d'ammonium (E 442) qui ont l'inconvénient d'être plus chères que la lécithine mais qui conservent les mêmes avantages. De plus, après un certain seuil, ces produits abaissent la limite d'écoulement sans augmenter la viscosité, contrairement à la lécithine ;
- le E 472C ou esters citriques d'acides gras qui, outre un coût supérieur, demandent un certain nombre d'ajustements des procédés. En revanche, c'est un émulsifiant utilisable dans plusieurs produits chocolatés ;
- le polyricinoléate de polyglycérol, ou PGPR, obtenu à partir de glycérol et d'huile de ricin. Pour sa part, il n'est utilisé qu'en complément de la lécithine car son action se concentre uniquement sur la limite d'écoulement.

Si les consommateurs sont méfiants vis-à-vis de ces additifs, il est toujours possible d'utiliser la technique ancestrale avec des appareils modernes : mettre plus de beurre de cacao et travailler davantage le mélange. Dans ce cas, le « chocophile » doit aussi accepter de payer un peu plus cher.

simple fait de mettre un carré de chocolat dans la bouche est une expérience de chimie en soi. En effet, lorsque nous déposons du chocolat sur la langue, nous sentons déjà des arômes avant même de le croquer. Ce sont les notes les plus volatiles. Et si nous commençons à le faire fondre dans la bouche, de nouveaux arômes s'échappent. Après quelques minutes, notre bouche distille encore les dernières notes cacaotées du chocolat. Alors, que pensez-vous de cette distillation fractionnée ? Dans tous les cas et pour conclure, n'oubliez pas que cette expérience doit être réalisée avec... modération.

J. D.



Jonathan Dodémont est médiateur scientifique depuis neuf ans au sein du département de chimie du Palais de la découverte. Ses études universitaires l'ont conduit dans les domaines de la biologie (DEUG) et de la chimie jusqu'à la maîtrise. Il est à l'origine du retour de l'animation *Cuisine et chimie* au Palais de la découverte en 2006, ainsi que de la création de l'animation *Chimie et la chocolaterie* et *De l'eau dans les plastiques*.