

Les émulsions alimentaires, Utilisation de la Lécithine: Exemple de la mayonnaise

Serge Smidtas

Lycée Louis-le-Grand, Paris France

Introduction: Qu'est ce qu'une émulsion ?

L'encre de Chine que les anglais appellent en fait Indian Ink, vient en fait des Egyptiens, découverte voici 4000 ans. L'homme c'est vite aperçu que pour laisser une trace sur une surface, pour dessiner, il était commode d'employer un liquide coloré. Pour cela la technique la plus simple est de disperser dans l'eau un pigment coloré. Ainsi le liquide imbibe le support (papyrus, papier...) entraînant avec lui les grains colorés. Quand un scribe de l'ancien empire veut ainsi fabriquer de l'encre noire, il écrase d'abord la flamme d'une bougie sur une surface solide, et obtient du noir de fumée qu'il mélange à l'eau. Malheureusement quelques jours après avoir mélangé l'eau et le carbone, les grains noirs se retrouvent au fond de l'encrier, et tout est à recommencer. Quel scribe génial eut l'idée de mélanger alors un peu de gomme arabique à l'eau et de disperser ensuite le noir de fumée? on l'ignore, mais le résultat est étonnant!. L'encre reste stable pendant un an, et on utilise toujours ce procédé pour préparer l'aquarelle.

systeme Colloïdale

Cet encre de chine ainsi préparée est un système colloïdal. Le sang, le lait, la mayonnaise, le chocolat, la peinture sont de tels systèmes. Ils ont en commun leur hétérogénéité. Leurs entités structurales, ont une dimension linéaire comprise entre 1 micron et 1 nanomètre. Le type le plus simple de système colloïdal est appelé émulsion et consiste en une phase de particules dispersées dans une seconde, une dispersion de gouttelettes de liquide dans un milieu liquide.

Interet

Pourtant on a besoin de créer des émulsions, l'intérêt d'une émulsion eau huile pour la cosmétique est très important, puisque la majorité des principes actifs ne sont pas dans la phase aqueuse, mais dans l'huile. Pourtant, les crèmes doivent contenir beaucoup d'eau pour ne pas être irritantes. De même dans l'alimentation, les arômes seront plus riches, si on a accès à la fois à ceux solubles dans l'eau que dans l'huile. D'ailleurs, il est amusant de s'apercevoir qu'il ne faut pas faire des émulsions indestructibles sans quoi les gouttelettes d'huiles ne fusionneraient pas avec la salive, et adieu les bons arômes solubles dans l'huile.

I Qu'est ce qu'une émulsion ?

1 Modele et stabilité

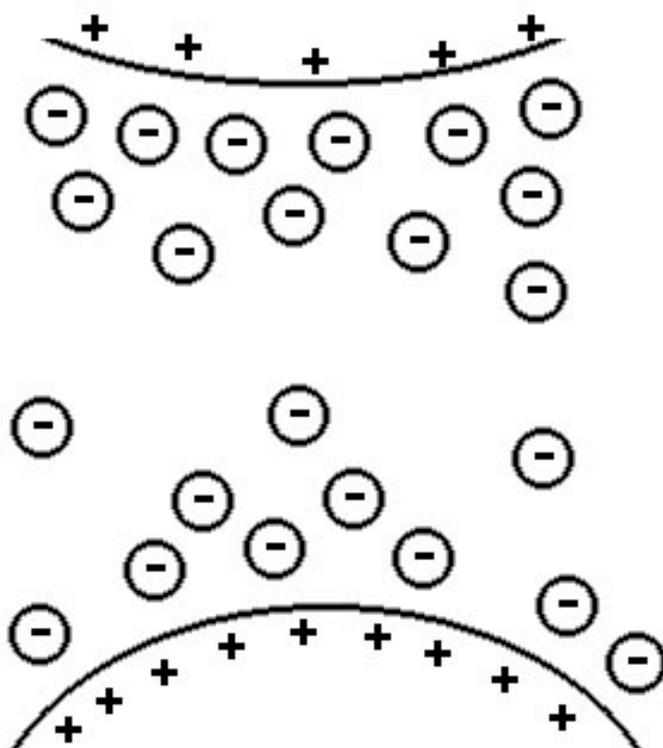
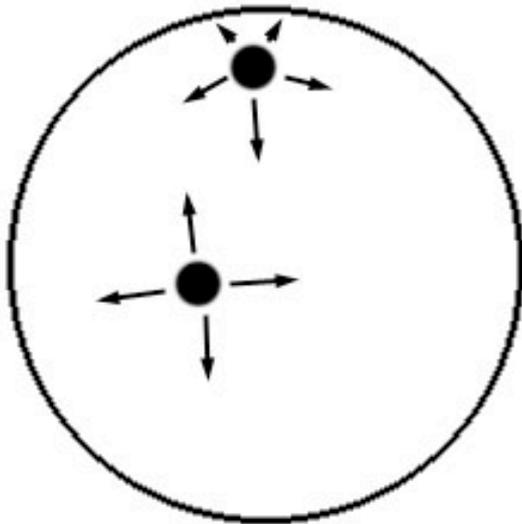
Lorsqu'on forme une vinaigrette en mélangeant de l'huile et de l'eau, on forme des petites gouttelettes d'huile dans l'eau d'environ 1mm qui fusionnent pour donner rapidement deux phases bien séparées d'eau et d'huile. L'émulsion n'est pas stable. Si on rajoute de la moutarde on

s'aperçoit en mélangeant qu'on "émulsifie" la solution. Les gouttes deviennent plus petites, leur dimension devient comparable à celle de la longueur d'onde de la lumière, ce qui rend la solution opaque, la lumière étant fortement diffusée.

a) Forces en présence

Pour essayer de comprendre comment créer une émulsion relativement stable, il faut tout d'abord comprendre quelles sont les forces mises en jeu. Les interactions entre les gouttelettes sont principalement de 3 types. Les trois contributions les plus importantes à l'énergie $u(h)$ (h étant la distance entre 2 gouttelettes) sont les forces électrostatiques, les forces de Van Der Waals, et les forces dites stériques.

1) Forces de Van Der Waals



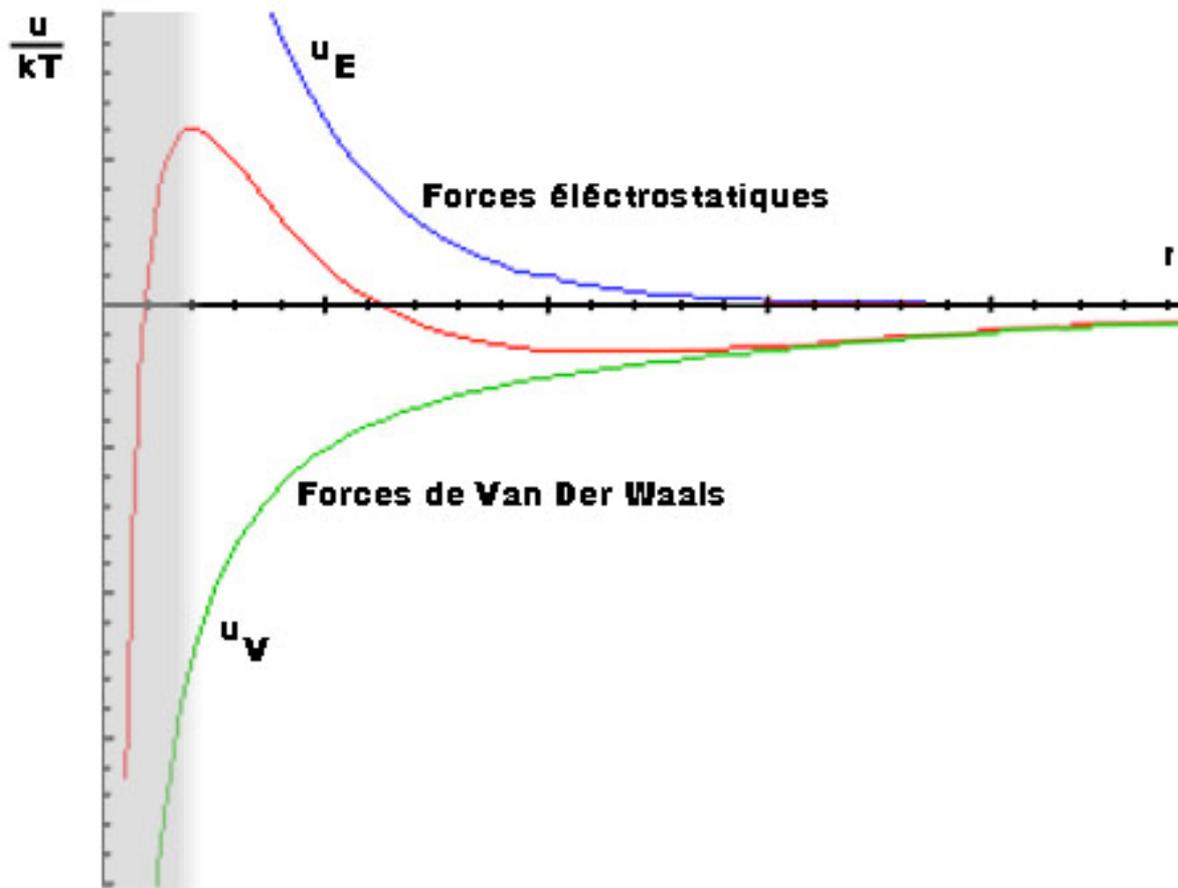
- E=Terme de Van Der Waals isotrope**
- Terme de tension superficielle
 - Interaction de double couche
 - Termes de Van Der Waals supplémentaires

Les forces de Van Der Waals sont attractives , avec un potentiel en $1/h^6$ (resultat classique dePCSI

pour des dipôles chargés) Ce résultat est toujours valable pour des particules non chargées si on considère que l'échange de charges entre 2 particules non chargées se fait en un temps grand devant le temps de retard du potentiel créé. Mais la résultante de ces forces dans toutes les directions et moyennée donne un potentiel en $-1/h$. D'où le graphique sur les transparents, énergie libre avec 1 minima, et un maxima.

2) Forces électrostatiques

$$y = \ln(1 + e^{(-x)}) - \frac{1}{x}$$



Dans l'eau des particules colloïdales ou des gouttelettes portent des charges électriques nettes. Il y a deux sources principales de charges : l'ionisation des groupes acides et basiques (les groupes carboxyliques donnant CO_2^- et les groupes aminés donnant NH_3^+), et l'adsorption de petits ions comme Na^+ Cl^- (ce qui explique le rôle du sel dans la mayonnaise). Le signe et la valeur moyenne des charges dépend aussi du pH, d'où le rôle du citron dans la mayonnaise. Le jaune d'oeuf contient certaines protéines présentées plus loin ont de tels groupes. La chaîne carbonnée de ces protéines aura plutôt tendance à se placer dans la phase d'huile, et la "tête" de la molécule chargée aura plutôt tendance à se placer du côté aqueux. On a donc des gouttelettes d'huiles entourées de telles protéines, avec une tête aquafille, et une queue lipophile, lipophile-hydrophile qui se placent donc à l'interface entre l'eau et l'huile, et qu'on appelle tensio actif. La moutarde contient de tels tensio actifs, le jaune d'oeuf aussi. Lorsque 2 gouttelettes se rapprochent, l'une de l'autre, cela provoque une augmentation de la concentration des petits ions de charges opposées appelés contre-ions. Il en résulte une augmentation de la pression osmotique : Les gouttelettes d'huile

entourees de tensio actif chargee, va attirer des contres ions de charges opposes. on a donc une couche d'ion de charge opposee autour des gouttelletes. lorsque les gouttes se rapprochent, ces couches s'interpenetrent, et la concentrations des contres ions devient trop importante. c'est ce qui provoque la repulsion. On montre que l'energie d'interaction est proportionnelle a : $\ln(1+\exp(-h/k))$ ou k la distance caracteristique de la presence des contres ions. (plus k est grand plus la force sera importante. (l'exponentielle vient du fait que la concentration des contreions, fonction de h est donnee par $e^{-(\text{energie}/\text{energie thermique})}$ et $d^2E/dx^2 = -\rho_0/\epsilon_0$

3) Forces Steriques

Lorsque les gouttelletes sont encore plus pres l'une de l'autre il faut aussi etudier les forces dites steriques, , procurees par la gene sterique des proteines depassant de la gouttelletes. ce qui fait que ce graphe n'est pas valable pour les petites valeurs de h . On trouverait en fait un deuxieme minima.

b) Notion de potentiel

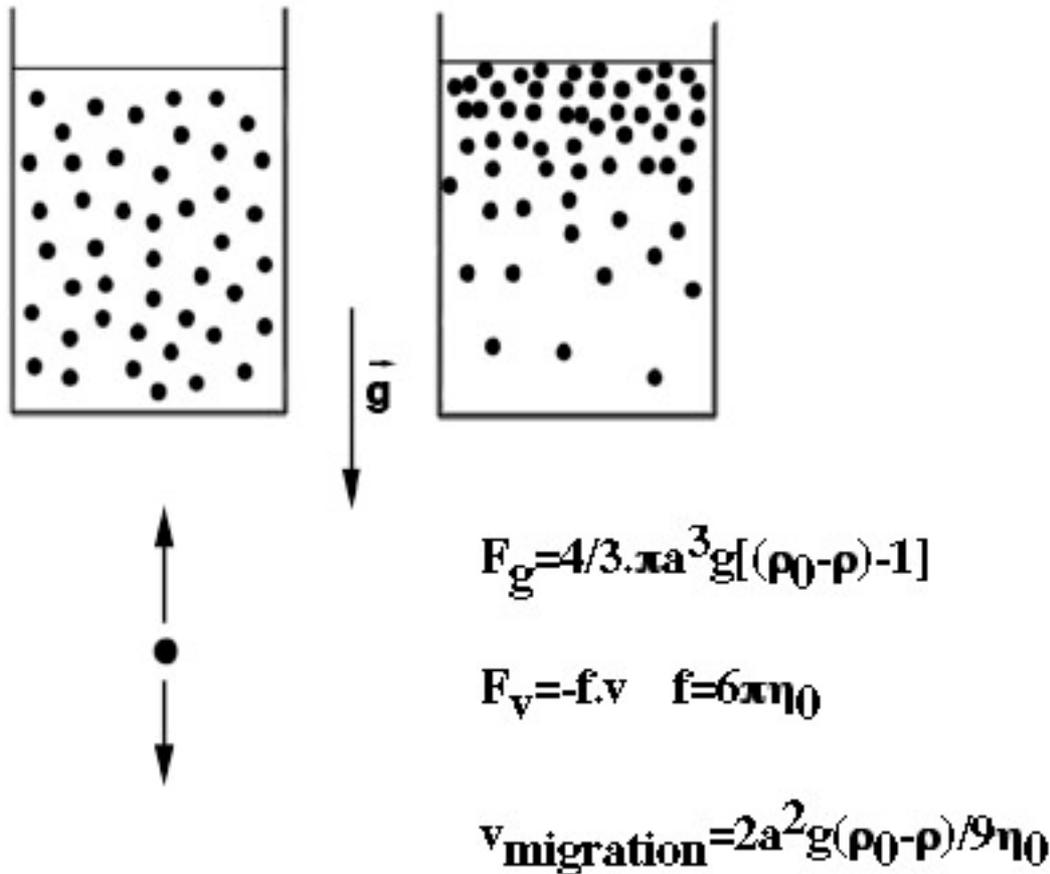
Le melange Eau-Huile est instable; [PS ds la mayonnaise l'eau est apportee par le jaune d'oeuf, d'ailleurs qd la mayonnaise tourne, au lieu d'ajouter un autre jaune parcequ'il y a pas assez d'eau, on peut ajouter de l'eau] en effet pour la former il faut fournir une energie proportionnelle a l'aire de l'interface cree. Le coefficient de proportionalite note γ est appele tension superficielle. [on a la relation $\gamma = d(\text{energie libre}/d\text{surface})$]. l'eau pure a une tension de surface $\gamma = 73$ milli Nm^{-1} (ou Jm^{-2}). entre l'huile et l'eau elle est de 10 milli Nm^{-1} . Si on s'interesse a diminution d'energie interfaciale lorsque 2 gouttes fusionnent, la surface de la goutte resultante est environ 3 fois plus petite. D'ou l'energie qui diminue d'autant.

Donc on a bien pigé... le role du tensio actif, qui abaisse en fin de compte la tension de surface entre les gouttes d'huile et l'eau dues aux charges des tensio actifs qui entraînent les contres ions .. etc , les forces de van der waals, et puis la gene sterique.

Il faut donc apprendre a faire une emulsion la plus stable possible. et pour cela il faut limiter les nombreux facteurs de destabilisation qui sont: L'inversion de phase. En rajoutant trop d'huile dans l'eau, on obtient non plus des gouttes d'huile dans l'eau, mais des gouttes d'eau dans l'huile. La floculation: les gouttes se rapprochent en paquet. La coalescence qui est l'etude de la fusion de 2 gouttes. et enfin le cremage.

2) Crémage

a) Qu'est ce ?



Mais on ne peut pas totalement empêcher avec les tensio actifs 2 gouttelettes de fusionner puisqu'on ne fait que diminuer la tension interfaciale et non la supprimer. A moins de faire des micro émulsions, mais ça, c'est une autre histoire.

Mais pour éviter tout de même qu'elles fusionnent, il faut que les gouttelettes soient le plus loin les unes des autres à l'origine!. or Archimède nous apprend qu'une goutte d'huile moins dense que l'eau va monter avec la poussée d'Archimède. Les gouttes vont se retrouver en haut de la mayonnaise en concentrations très élevées (par rapport au bas de la mayonnaise), et vont s'entrechoquer, favorisant leur fusion. C'est ce qu'il faut éviter! on appelle ce phénomène le *cremage*.

La poussée d'Archimède étant $F_g = mg[(\rho_0 - \rho) - 1]$ ce qui donne pour une sphère de rayon a : $F_g = 4/3 \cdot \pi \cdot a^3 \cdot g \cdot (\rho_0 - \rho) - 1$. De plus la force subit lors de son ascension une force de friction de la forme $F_v = -f \cdot v$ (on peut connaître f (Stokes) $f = 6\pi\eta_0 a$ le principal étant que f est proportionnel à a) A l'équilibre $v = \text{cst}$ c'est-à-dire $f v = 4/3 \cdot \pi \cdot a^3 \cdot g \cdot (\rho_0 - \rho) - 1$ d'où $v_{\text{migration}} = 2a^2 g (\rho_0 - \rho) / 9\eta_0$. (η_0 est la viscosité de cisaillement). Pour une gouttelette d'huile dans l'eau de la mayonnaise, et dont la taille est d'environ $1\mu\text{m}$, on trouve une vitesse de migration de $1\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$. Au-dessous de $1\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$ cet effet est négligeable devant les autres causes de déstabilisation. Comme les mouvements browniens. (rappel c'est l'agitation aléatoire des particules dans le liquide du aux chocs aléatoires d'autres particules, découvert par le professeur Brown qui observait des grains de pollen sous un microscope et qui n'arrêtaient pas de bouger))

[paragraphe inutile] En fait, cette loi n'est applicable que pour des sphères rigides infiniment diluées. Pour des fractions volumiques $\phi < 0$

$f = 0,2$ $v_{\text{reel}} = 30\% v_{\text{migration}}$ (crème liqueur)

$f=0,4$ $v_{reel} = 10\%$ $v_{migration}$ (sauce salade)

$f=0,6$ $v_{reel} = 2\%$ $v_{migration}$ (mayonnaise)

Cette loi montre qu'il y a 3 façons d'inhiber le crémage:

b) Comment empêcher le crémage

1/ Réduire la taille moyenne des gouttelettes: a

Pour produire de fines gouttelettes, il faut apporter beaucoup d'énergie lors de la préparation. Pour cela dans l'industrie on n'utilise pas des batteurs pour faire de la mayonnaise, mais on mélange à l'aide de forte pression l'eau et l'huile. On peut donc comparer le temps de crémage d'une mayonnaise avec des petites ou des grosses gouttelettes d'huile. Par exemple en faisant une mayonnaise à la main ou au batteur, après avoir mesuré la taille des gouttelettes au microscope.

2/ Réduire la différence de masse volumique: r_0-r

Le crémage peut être totalement éliminé si r_0-r . En fait il y a très peu de marges de manoeuvre en tenant compte des contraintes chimiques légales et toxicologiques. Ainsi la différence de masse volumique entre l'eau et l'huile alimentaire est environ 50kg.m^3 mais on peut alourdir la phase aqueuse en y ajoutant de l'éthanol, des protéines ou des sucres. On peut arriver ainsi à un écart de 5kg.m^3 . Dans la masse de la gouttelette, on compte la masse de l'huile et la masse du tensioactif qui l'entoure. Et proportionnellement la masse du tensioactif intervient d'autant plus que la gouttelette est fine. (Dans le lait homogénéisé on trouve des gouttelettes de masse apparente identique à celle de la phase continue, donc impossible à crêmer qqsoit la force centrifuge)

3/ Augmenter la viscosité du milieu

Pour augmenter la viscosité du milieu on utilise des gommes généralement adragantes (c'est le produit durci à l'air de l'exsudat visqueux fourni par l'*Astragalus gummifer* (légumineuse)* ou arabiques (exsudat naturel ou provoqué par l'incision du tronc et des branches d'*Acacia* du Sénégal :*Acacia verek* (légumineuse)* [voir étiquette de mayonnaise] ce sont de longues chaînes qui rendent le liquide plus visqueux. [TP rajouter de la gomme ou non ds la mayonnaise et comparer] la gomme arabe se trouve en pharmacie.

c) Mesure

[TP: Comparer pour une même force centrifuge, le temps de crémage suivant qu'on fasse une mayonnaise avec de l'eau et de la lécithine E322 achetée en pharmacie (généralement extraite de graine de Soja) et avec du jaune d'oeuf (eau+lécithine+protéines) Pour comparer, on mesure la hauteur de la couche de crème sur la hauteur totale à l'oeil nu (on peut aussi congeler la mayonnaise et observer au microscope, mais là aussi on risque d'agir sur le milieu en formant des cristaux indésirables). Pour ne pas du tout modifier le milieu en mesurant, on peut utiliser des ultrasons (et en mesurant leur vitesse en fonction de la hauteur de prise d'essai, on connaîtra la concentration des gouttes d'huile dans l'eau car le son ne se propage pas à la même vitesse dans l'eau et dans l'huile d'après la $c=1/\text{racine}(\chi \cdot \text{masse volumique})$ qui donnent de très beaux graphes (cf Doc).]

II) La Lécithine

La Lécithine un super genial emulsifiant naturel.

1/ ou la trouve t on ?

a) Du Jaune d'oeuf

Préparation du jaune d'oeuf

Mélange de jaune à 5 volumes de NaCl à 1%

2 mL de jaune dillué

3 mL de propan-2-ol

2 mL d'éther de pétrole

Préparation de la lécithine

Mélange à 0,2 % de lécithine dans l'éther de pétrole

Eluant

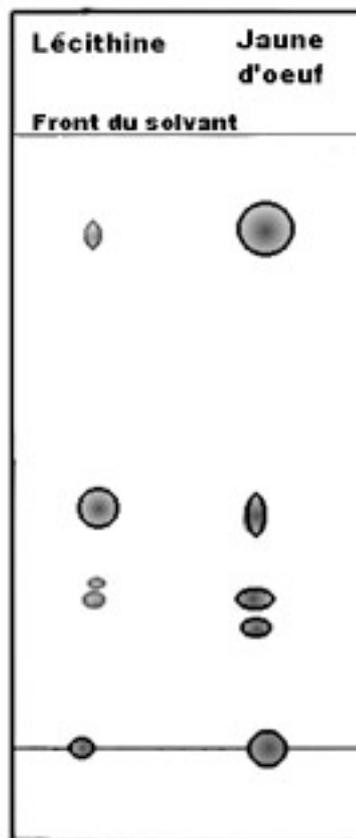
75 % Ether de pétrole

25 % diéthyl-ether

1 % Acide acétique

Révélation

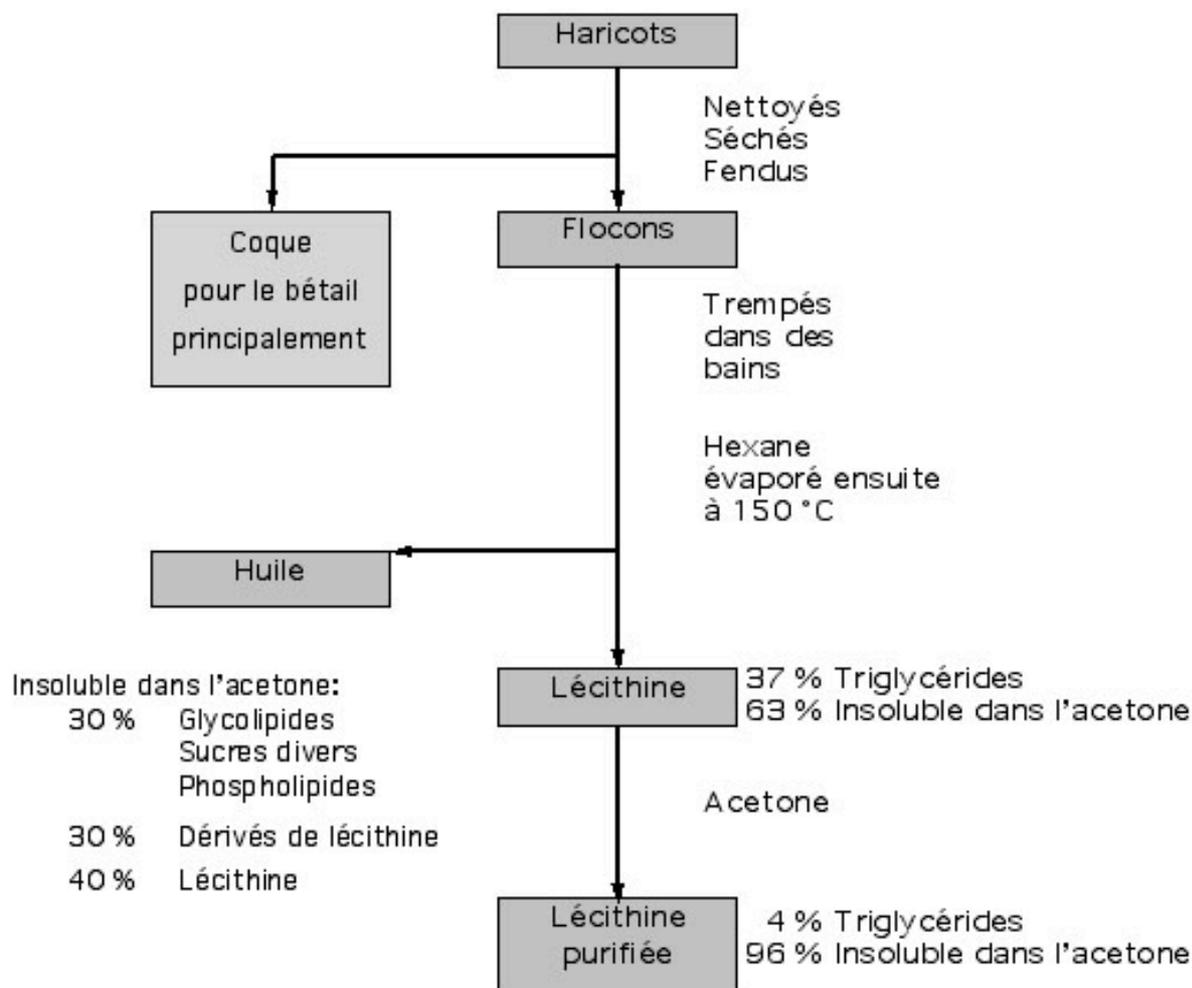
Vapeur de diode



Provient du grecque lekiqos.

jaune d'oeuf. car c'est une proteine qui se trouve dans le jaine d'aouf. On peut pour s'en persuader faire un chromatographie sur couche mince. C'est le principale emulsifiant dans la mayonnaise.

a) Extraction du soja



On trouve de la lécithine dans le soja (c'est la principale source aujourd'hui de lécithine) et dans le jaune d'oeuf (on l'extrait de l'oeuf principalement pour la cosmétique).

Les graines de soja sont nettoyée, séchées et fendu pour retirer la coque. (la coque de soja sert dans l'alimentation du bétail). Les flocons sont ensuite immergés dans un bain de solvant (hexane). L'huile de soja brute subit alors la degommation pour séparer la lécithine brute de l'huile (avec la lécithine, on sépare aussi le calcium, le magnésium, fer, cuivre). le solvant est évaporé. Le reste des flocons entre aussi dans l'alimentation des bestiaux comme substituant de la viande. Ensuite on peut purifier encore la lécithine avec de l'acétone. Mais il faut ensuite enlever le solvant qui est évaporé lentement pendant plusieurs jours à l'air. Les traces de solvant restant sont en quantité inférieure aux normes légales. On peut aussi raffiner la lécithine brute avec du CO2 qui a l'avantage de ne pas être toxique.

On obtient en fait un mélange insoluble d'acétone constitué de Phosphatidylcholine (PC), phosphatidylethanolamine (PE), phosphatidyl-inositol(pi), acide phosphatidique (PA)

2/ Présentation de la molécule

a) La molécule

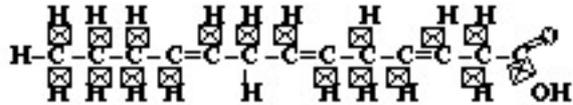
Triglycérides



Acide gras saturé



cis-Acide gras insaturé
moins stable



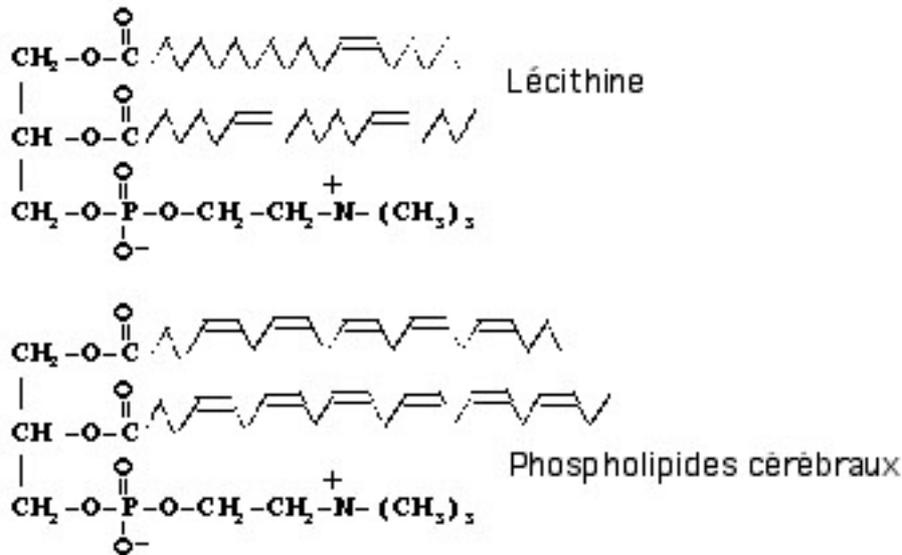
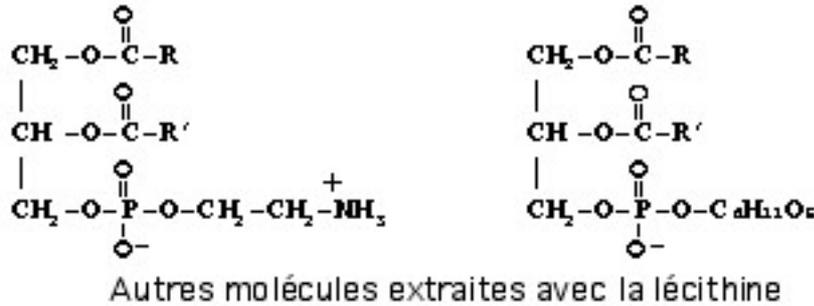
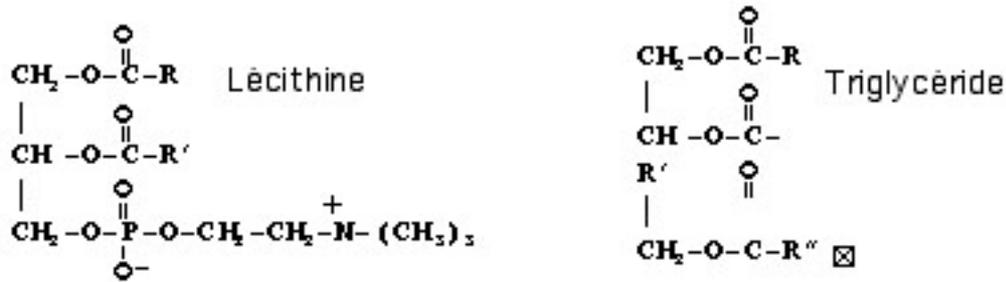
trans-Acide gras insaturé
plus stable nocif

La lecithine est le produit de la condensation d'un diglycéride et de l'ester phosphorique de choline.

La structure moléculaire des phospholipides dérive de celle des triglycérides. Les acides gras des végétaux contiennent de 14 à 18 carbones. La forme liquide ou solide d'un acide gras dépend de son degré de saturation et ensuite de sa longueur. Les acides gras des végétaux sont à 80% insaturés et sont donc liquides (huile). Ceux d'origine animale seulement 50%, ils restent à l'état solide à température ambiante (graisse). Très présents dans l'organisme ils servent aussi de réserve d'énergie.

(il faut faire attention pendant le processus d'extraction à ne pas chauffer trop, ce qui transformerait les acides gras insaturés cis en configuration trans, qui se comporte en fait comme un acide gras saturé, sa température de fusion ayant augmenté et au-dessus de 150°C ils deviennent mutagènes)

Phospholipides



Les phospholipides sont comme les triglycérides sauf que le 1er acide gras a été remplacé par une molécule contenant un phosphate polaire + un autre groupe polaire aussi. Ce qui signifie qu'un phospholipide a une partie hydrophobe et une hydrophyle.

On trouve aussi des phospholipides dans le cerveau. Ils ont des chaînes carbonées plus longues (20 à 22 carbones) et comportent beaucoup plus de doubles liaisons. Ils forment toutes les membranes, et servent de réserve d'énergie.

Ainsi la lécithine n'est pas du tout toxique et parfaitement assimilable. On la donne même aux personnes qui ont un mauvais taux de bon cholestérol pour le contrebalancer.

b) Utilisation

Ces phospholipides ont donc tendances à former des bicouches, formant ainsi naturellement des bicouches des membranes de toutes les cellules. Ils servent aussi d'émulsifiant, c'est ce qui nous interesse ici. on a vu ds la 1ere partie comment

Utilisé dans la peinture, shampoing, dépoussiérant (poussière->agglomérats), dispersant (pigments dans l'eau), chocolat, sauces.....lubrifiant (moules etc.. en bombe), améliore l'elasticité du pain et de toutes les pates au four. bref partout! En plus, pour l'alimentation, il améliore notre santee taux Bon/Mauvais cholesterole, car constitué d'acides gras insaturés.

c) Interet

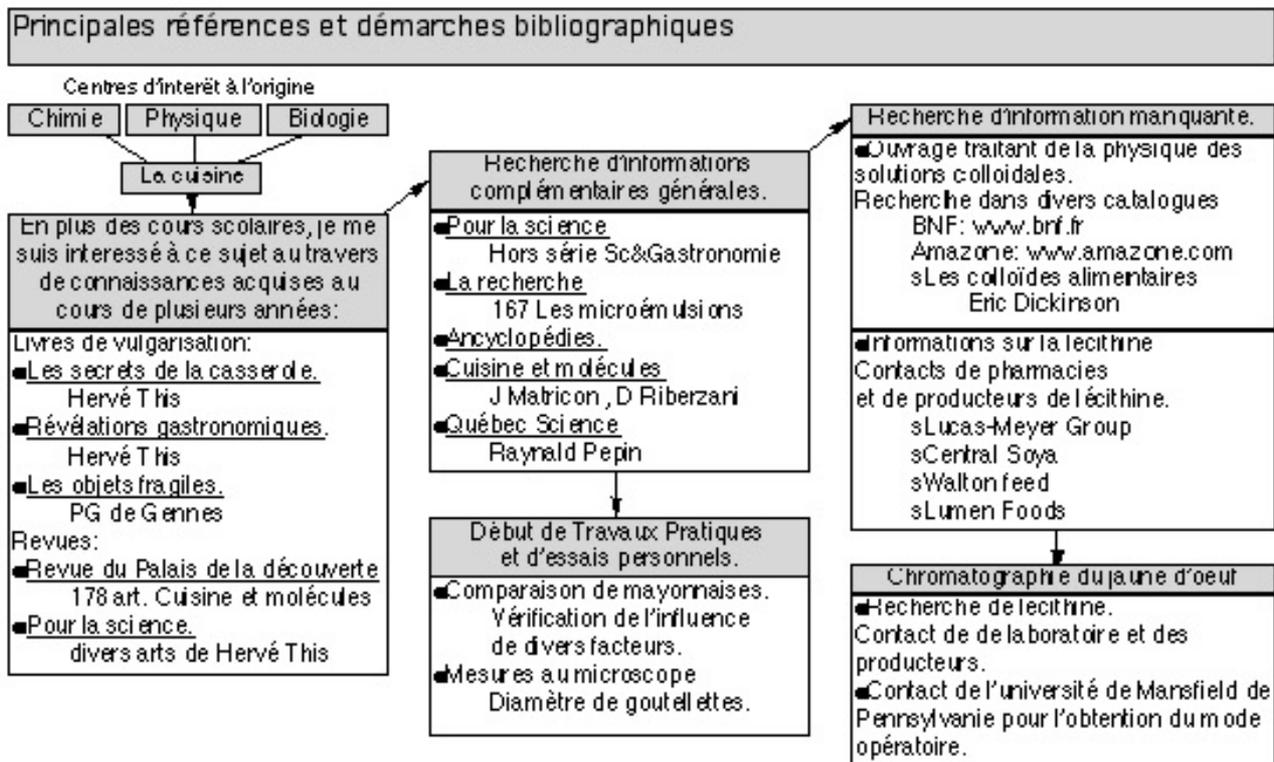
Parcequ'il est très présent dans l'organisme et tres bien toléré, on utilise la lécithine de soja dans de plus en plus de produits comme émulsifiant:

En plus, pour l'alimentation, il améliore notre santee taux Bon/Mauvais cholesterole, car constitué d'acides gras insaturés.

Cout peu eleve . surtout depuis que le soja a ete genetiquement modifie. c'est ce qui a marque son essort.

Conclusion

La lecithine trouve de plus en plus d'application comme emulsifiant naturel. et depasse largement le cadre de l'alimentation. Elle a un bel avenir devant elle.



Bibliographie

Hervé This PG de Gennes
Revue du Palais de la découverte

The Sergi5.com Journal Vol.5 No.5 pp.55-555, 1998

Pour la Science

Raynald Pepin

J Matricon, D. Riberzani