



Casseroles, éprouvettes et émulsions

Objectifs du programme

Se nourrir au quotidien : exemple des émulsions

Structure simplifiée des lipides.

Espèces tensioactives ; partie hydrophile, partie hydrophobe.

Formation de micelles.

Interpréter le rôle d'une espèce tensioactive dans la stabilisation d'une émulsion.

Pratiquer une démarche expérimentale pour mettre en évidence les conditions physicochimiques nécessaires à la réussite d'une émulsion culinaire.

Un livre référence : Hervé Thys, *Casseroles et éprouvettes* (éd. Belin, juin 2002)

1 - Quelques expériences

Expérience n°1

Dans un tube à essai, placer 2 mL d'huile puis 5 mL d'eau.

Observation : il y a deux phases, l'huile surnage.

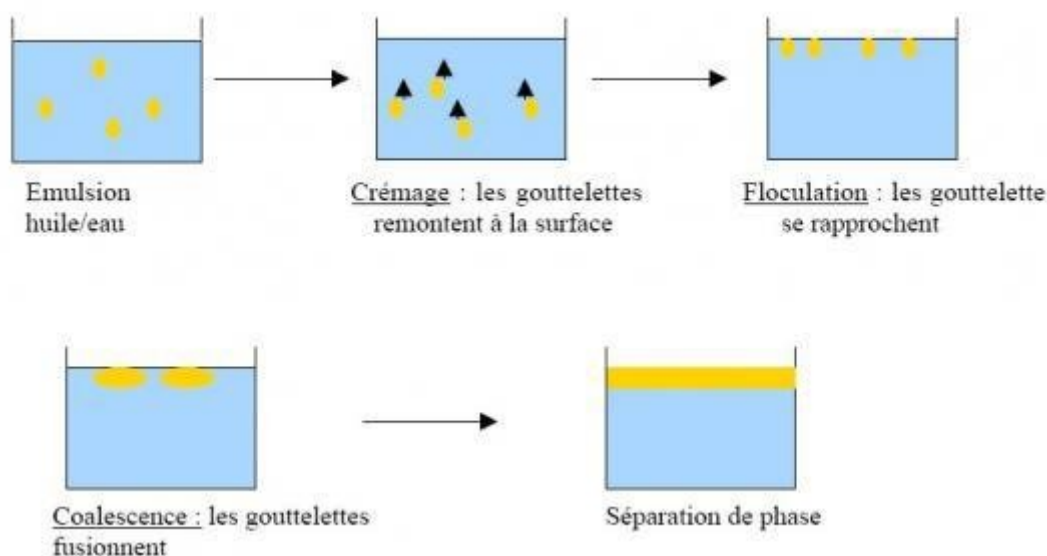
Interprétation : les deux liquides ne sont pas miscibles, et l'huile est moins dense que l'eau.

Expérience n°2

Agiter vivement le tube précédent

Observation : il y a des gouttelettes d'huile dans l'eau.

Interprétation : c'est une émulsion, instable car après quelques secondes, l'huile et l'eau forment à nouveau deux phases distinctes (crémage, floculation puis coalescence).



Une émulsion est la dispersion de gouttes d'un liquide dans un autre liquide avec lequel il n'est pas miscible.

Expérience n°3



Ajouter un peu de lécithine au tube précédent puis agiter.

Observation : l'huile et l'eau semblent ne plus se dissocier.

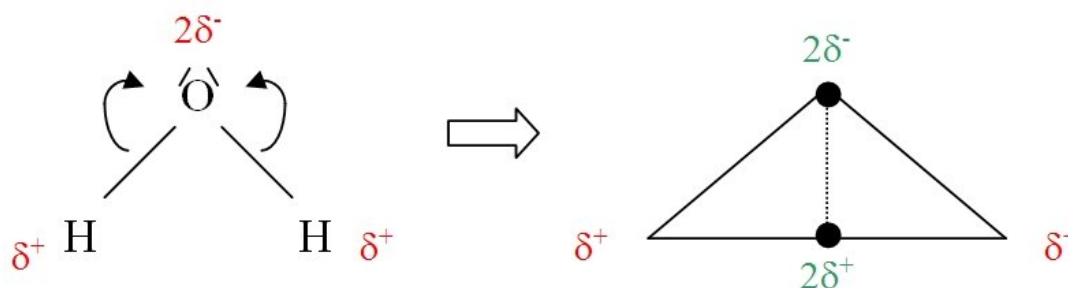
Interprétation : l'émulsion est rendue stable par la lécithine, qui constitue ce qu'on appelle un émulsifiant.

2 - Comprendre

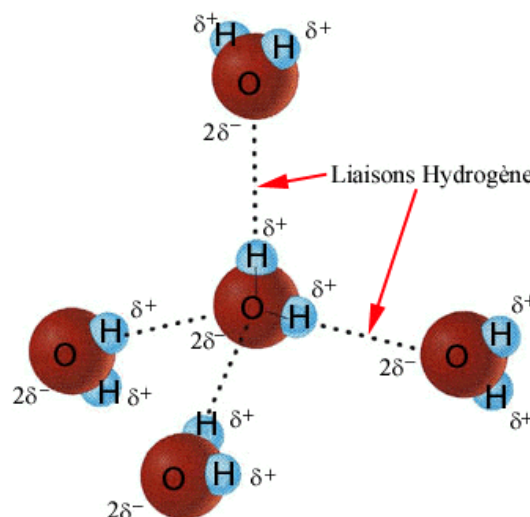
2.1 - Structure de la molécule d'eau

La molécule d'eau est constituée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. Bien que globalement neutre (comme toutes les molécules), elle présente la particularité d'être polarisée.

Cette propriété tient à la différence d'électronégativité entre les atomes O et H : l'atome d'oxygène a tendance à attirer à lui les électrons (il forme d'ailleurs l'ion O^{2-} dans d'autres circonstances) alors que l'atome H, lui, a tendance à se séparer facilement de son électrons (il forme couramment l'ion H^+). La liaison covalente entre l'atome O et l'atome H n'est pas équitable et les électrons normalement partagés se retrouvent plus attirés par l'oxygène que par l'hydrogène : cette liaison est polarisée.



Cette polarisation confère aux molécules d'eau la possibilité de se lier au moyen de liaisons hydrogène ; cette possibilité donne à l'eau toute sa spécificité et en font une espèce chimique à part... indispensable à la vie pour de bonnes raisons !



2.2 - Structure des molécules d'huiles

Les molécules d'huile, et plus généralement de lipides, sont formées d'une longue chaîne carbonée sans polarisation : on n'observe pas de liaisons hydrogène entre elles ou avec l'eau. Ceci permet de comprendre pourquoi l'huile et l'eau ont si peu d'affinités - et ne sont pas miscibles.

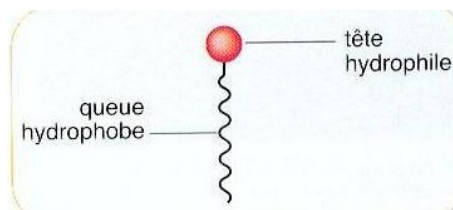


2.3 – Structure des molécules tensioactives (ou émulsifiants)

Pour stabiliser un mélange d'eau et d'huile, il faut y ajouter une espèce ayant des affinités à la fois pour l'eau et pour l'huile. Ces molécules remarquables possèdent une structure antagoniste,

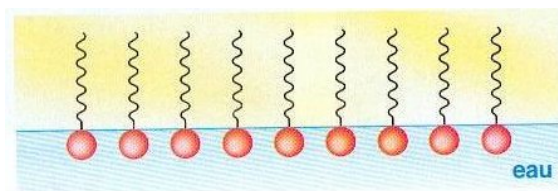
- une extrémité hydrophile/lipophile
- une longue chaîne carbonée (ou chaîne aliphatique) hydrophobe/lipophile

On schématise habituellement ces molécules de la manière suivante.



On trouve des molécules tensioactives dans la moutarde, le jaune et le blanc d'œuf, ...

Dans le mélange eau-huile, les molécules tensioactives se rassemblent à la surface eau-huile. Elles forment alors un film monomoléculaire avec les têtes hydrophile dans l'eau et les queues hydrophobes dans l'huile.



Cet arrangement « comme les pingouins d'une rookerie » (comme le disait Pierre Gilles de Gennes) a permis à Benjamin Franklin d'estimer la taille d'une molécule d'huile, en en versant un volume connu sur le lac de Clapham et en mesurant la taille de la tâche obtenue...

Remarque : Les émulsifiants sont eux aussi codés sur les emballages,

→ E 322 : lécithine (naturelle) dans la margarine allégée, mayonnaise en pot, ...

→ E 470 à E 477 : composés d'acides gras alimentaires (synthétique) dans le chocolat, margarine, crème fraîche en brique, ...

3 – Fabrication d'une émulsion stable : la mayonnaise

3.1 – La recette d'A. Escoffier, *Guide culinaire* (1903)

Ingrédients

- 6 jaunes d'œufs dont le germe doit être retiré
- Un litre d'huile
- 10 grammes de sel fin
- 1 gramme de poivre blanc
- Une cuillerée et demie de vinaigre, ou l'équivalent en jus de citron, si l'on veut obtenir une mayonnaise très blanche.

1. Battre au fouet les jaunes des œufs crus, additionnés de sel, de poivre, d'un filet de vinaigre ou de quelques gouttes de jus de citron.
2. Ajouter l'huile goutte à goutte, puis la laisser couler en petit filet dans la sauce quand celle-ci commence à se lier.



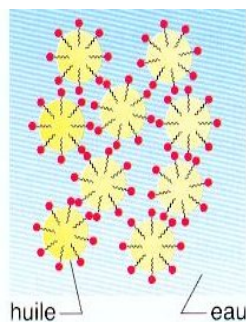
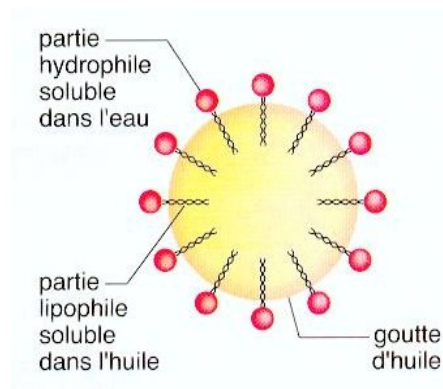
3. Rompre le corps de la sauce de temps en temps par addition de vinaigre ou de jus de citron.
4. Additionner enfin 3 cuillerées d'eau bouillante à la sauce, ce qui a pour but d'en assurer la cohésion et de prévenir sa décomposition si elle doit être tenue en réserve.

3.2 – Obtention de la mayonnaise

La mayonnaise est une émulsion stable entre l'huile et l'eau.

Dans la recette, on n'ajoute pas d'eau au préalable : c'est le jaune d'œuf qui assure cet apport, puisqu'il contient 50 % d'eau (comme l'atteste le sulfate de cuivre anhydre).

Lors de l'agitation, les molécules de lécithine enrobent les molécules d'huile en s'y liant par leur extrémité hydrophobe. Des micelles se forment.



Ces micelles se lient à l'eau par les têtes hydrophiles des molécules tensioactives.

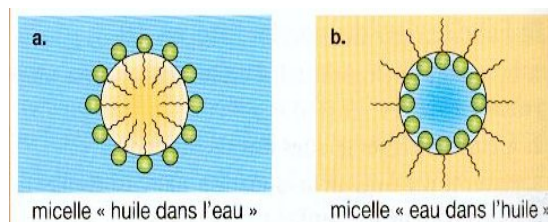
3.3 – Rôle des ingrédients

Un jaune d'œuf contient assez d'émulsifiant pour incorporer une trentaine de litres d'huile (s'il y a assez d'eau).

La moutarde, le vinaigre assurent un apport d'eau permettant de fluidifier la mayonnaise ; le jus de citron également, mais apporte en outre de l'acide citrique et de l'acide ascorbique (anti-oxygène), qui stabilisent la mayonnaise.

Dans le sel, les ions Na^+ diminuent les répulsions électrostatiques entre les extrémités polaires de l'émulsifiant et augmentent la stabilité des micelles.

Il peut exister 2 sortes de micelles :





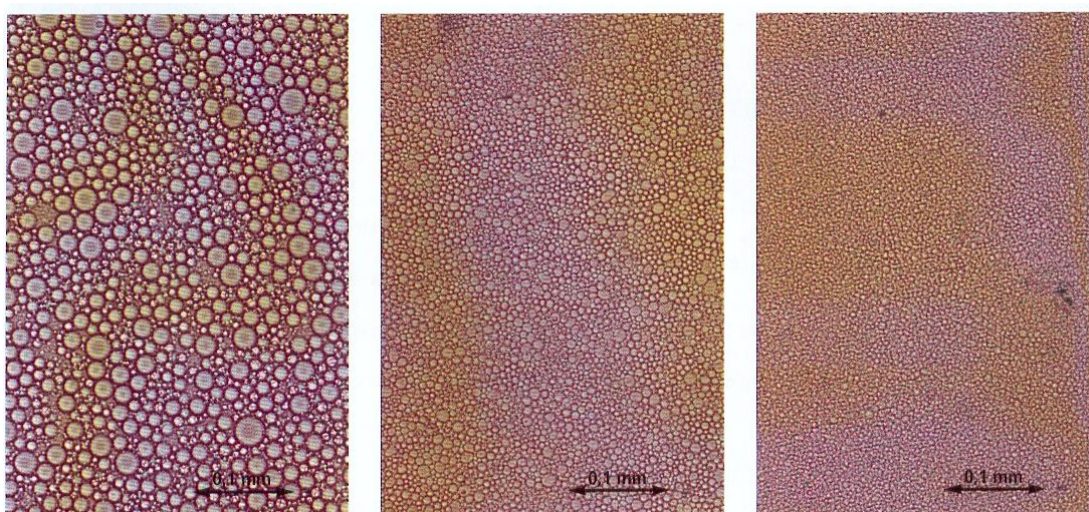
- a. émulsion d'huile dans l'eau (eau majoritaire ; huile en gouttelettes) : c'est le cas dans le lait, la crème fraîche et la mayonnaise
- b. émulsion d'eau dans l'huile (huile majoritaire ; eau en gouttelettes) : c'est le cas dans le beurre

3.3 – Influence des paramètres

3.3.1 – L'agitation

Le battage divise le filet d'huile en de petites gouttelettes et met en contact les gouttes d'huile et d'émulsifiant.

En poursuivant l'agitation, on casse les micelles qui se réorganisent en micelles plus petites. On augmente ainsi la dureté de la mayonnaise en formant des micelles de plus en plus petites. Plus la vitesse est élevée, plus la mayonnaise est compacte.



► De la mayonnaise à différents stades de sa préparation, observée au microscope optique.

3.3.2 – Influence de la quantité d'huile

La teneur de la mayonnaise en huile doit rester inférieure à 65 % pour former une émulsion d'huile dans l'eau ; s'il n'y a pas assez d'eau, on risque de former une émulsion inversée d'eau dans l'huile (on dit que la mayonnaise « tourne »).

3.3.3 – Influence de la température

Plus la température est basse, moins l'huile et l'eau se mélangent : l'huile froide se fige et on ne peut plus la diviser en gouttelettes. Inversement, une température trop élevée diminue la viscosité apparente de l'huile et peut provoquer l'inversion de l'émulsion.