

Contenu : Structure simplifiée des lipides, molécules tensioactives : parties hydrophile et hydrophobe, formation des micelles

Compétences : interpréter le rôle d'une espèce tensioactive dans la stabilisation d'une émulsion, pratiquer une démarche expérimentales pour mettre en évidence les meilleures conditions de réussite de l'émulsion.



I - Quelques repères historiques...

La mayonnaise ou comment faire prendre la sauce !

La sauce mayonnaise ! On a dit d'elle qu'elle était la religion d'État des Français... et c'est vrai qu'elle se trouve jusqu'en fontaine dans les cantines !

La sauce mayonnaise semble si présente, aujourd'hui, qu'on imagine difficilement qu'elle n'ait pas existé. Et pourtant, elle ne figure pas dans le plus ancien livre de cuisine en français, le « Viandier » de Guillaume Tirel (1310-1395), dit Taillevent, cuisinier du roi Charles V. Où figure-t-elle pour la première fois ? Naturellement, celui qui fait une telle recherche ne doit pas s'attendre à la trouver sous une forme moderne, et c'est une sorte d'aïeule que l'on doit chercher. Toutefois, avant de plonger dans les grimoires, nous devons analyser la mayonnaise afin de savoir ce que nous cherchons. Examinons non pas la recette du cuisinier Auguste Escoffier (1846-1935), qui a proposé une codification aujourd'hui excessivement vénérée, mais plutôt celle de Marie-Antoine Carême (1784 – 1833), qui fut surnommé "le cuisinier des princes, le prince des cuisiniers".

Pour Carême, la mayonnaise se fait dans une terrine, à l'aide d'une cuiller de bois ; les ingrédients sont jaunes d'œuf, vinaigre, sel, poivre et huile d'Aix. La cuiller en bois, dans sa recette, doit frotter le bord de la terrine pendant un long moment (jusqu'à un quart d'heure : on apprécie la méthode moderne !) pour que la sauce prenne de la consistance et de la blancheur.

En physico-chimistes modernes, si nous analysons cette recette, nous nous rendons compte que la mayonnaise est une émulsion. Émulsion ? Le mot date du 16^e siècle, et il a été introduit par Ambroise Paré (1510-1590), qui avait distingué une catégorie de produits : ceux qui étaient blancs et épais, un peu comme le lait ou la crème. Le mot "émulsion" vient du latin « *emulgere* », qui signifie "traire" : on trait effectivement les vaches pour récupérer le lait, qui est bien une dispersion de gouttelettes de matière grasse dans de l'eau.

Préhistoire et histoire de la mayonnaise

Sachant maintenant que la mayonnaise est une émulsion, plongeons dans l'histoire. La première sauce émulsionnée figure à ma connaissance dans « L'Art de bien traiter », qui date de 1674. L'auteur anonyme écrit :

« Prenez des amandes douces, jetez-les en eau bouillante quelque temps pour les peler plus facilement en eau froide, pilez-les dans un mortier de marbre ou de bois bien net, à quoi vous ajouterez quelque peu de bouillon, en sorte que tout cet appareil soit presque réduit en consistance de pâte ».

Oui, les amandes pilées laissent sortir une huile, que le pilon émulsionne dans l'eau également présente. D'ailleurs, il arrive souvent que cette émulsion "tourne en huile", quand on pile les amandes, parce que la proportion d'eau est insuffisante, quand on a bien extrait l'huile. À ce stade, nous sommes toutefois encore bien loin de la mayonnaise, et il faut attendre 1742 pour trouver une sauce qui ressemble plus à la nôtre. Dans la « Suite des Dons de Comus », l'auteur, Marin, publie un « beurre de Provence », dans deux recettes :

Vous faites cuire aux trois quarts dans de l'eau vingt gousses d'ail ou plus, selon la quantité de beurre que vous voulez faire. Étant cuites, vous les laissez refroidir, égoutter, et les mettez dans un mortier avec du sel, du poivre, une poignée de câpres hachées, une douzaine d'anchois bien lavés dont vous ôtez les arrêtes. Le tout étant haché et pilé, vous délayez avec de bonne huile, en sorte que cela soit épais.

Cette fois, il n'y a pas de jaune d'œuf, mais de l'ail : on est plus proche de l'ailloli que de la mayonnaise, mais on voit l'huile ajoutée à une préparation qui contient de l'eau. Le 18^e siècle voit la transformation de la sauce, et l'apparition d'une sauce nommée selon les auteurs "magnonnaise",

"mahonnaise", "mayonnaise". L'origine exacte du nom est inconnue : magnonnaise viendrait du mot "manier", et mahonnaise de Port-Mahon, où Richelieu livra bataille.

Pas de moutarde !

Pourquoi mon mot assassin à propos d'Escoffier, en début de texte ? Parce que son « autorité » morale a conduit la génération actuelle de cuisiniers à croire que la moutarde figurait dans la liste d'ingrédients de la mayonnaise. Pourtant, le cuisinier Philéas Gilbert (1857 – 1943) l'a clairement écrit : "La moutarde est le savorisme particulier de la rémoulade". Il n'est pas interdit d'utiliser de la moutarde quand on fait une mayonnaise, mais on perd alors le goût délicat de la mayonnaise, et l'on obtient celui, plus relevé, de la rémoulade. Ne pas confondre !

D'après Hervé This, physico-chimiste du Centre de recherche Inra de Paris.

Questions

- 1) Les physico-chimistes qualifient la mayonnaise d'émulsion. Donnez une première définition à ce terme.
- 2) Citez d'autres exemples d'émulsion.

II - Quel est le secret de la mayonnaise ?

1) Une recette

Ingrédients :

- 1 jaune d'œuf
- 1 cuillère à café de moutarde
- 1/4 de litre d'huile
- 1 cuillère à café de jus de citron ou de vinaigre
- sel, poivre

Mettre dans un bol le jaune d'œuf, saler, poivrer et bien mélanger au fouet. Ajouter le jus de citron, mélanger. Incorporer l'huile, en un mince filet, en fouettant énergiquement.

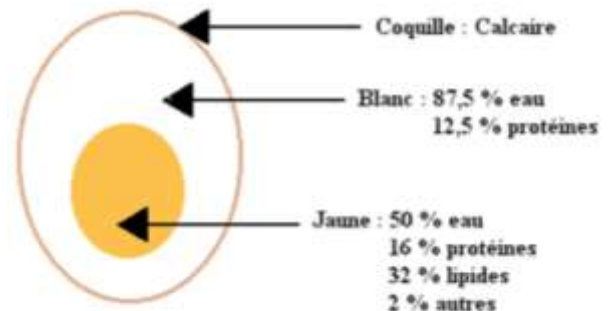
En confrontant les recettes anciennes et actuelles répondre à la question : Parmi tous les ingrédients, quels sont ceux qui semblent indispensables à la préparation de la mayonnaise ?

2) Quelle est la composition d'un œuf ?

Expérience

Cassez un œuf et séparer le blanc du jaune. Réalisez sur chaque partie de l'œuf le test au sulfate de cuivre anhydre.

Notez vos observations. Interprétez, c'est-à-dire déduisez de ces observations la présence de l'espèce chimique testée par le sulfate de cuivre. Concluez.



3) Quel donne le mélange huile-eau ?

Puisque l'eau est le constituant essentiel du jaune d'œuf, on pourrait penser que cette eau associée à l'huile est à la base de la mayonnaise. Qu'en est-il ?

Expérience 1

Versez de l'huile et de l'eau dans un bol. Notez vos observations et concluez.

Expérience 2

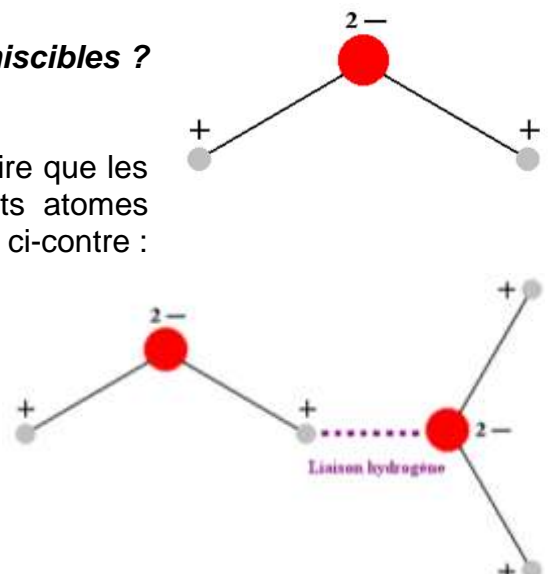
Mélangez l'huile et l'eau. Notez vos observations et concluez.

4) Pourquoi est-ce-que l'huile et l'eau ne sont-elles pas miscibles ?

Quelle est la structure de la molécule d'eau ?

La molécule est globalement neutre mais cela ne veut pas dire que les atomes qui la constituent le soient. En effet, les différents atomes portent de petites charges électriques réparties de la manière ci-contre :

- a. Donnez la composition atomique de la molécule d'eau.
- b. Comment sont liés les atomes d'oxygène et d'hydrogène et dans quel ordre s'enchaînent-ils ?
- c. Quelle est la forme géométrique de la molécule d'eau ?
- d. Quelle est la charge électrique globale de la molécule d'eau ?
- e. L'oxygène attire vers lui les électrons de chaque liaison



covalente. Observez et décrivez les conséquences de ce fait sur le schéma ci-dessus.

f. Que peuvent provoquer les excès de charges différentes sur les atomes entre l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau et l'un des atomes d'hydrogène d'une autre molécule d'eau ?

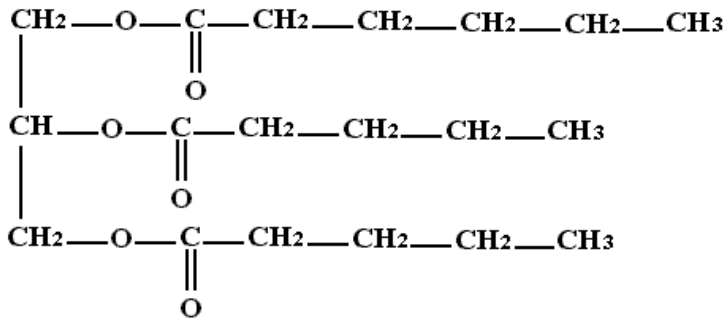
Cette liaison ne peut exister que parce que l'atome d'hydrogène intervenant est lui-même lié à un atome d'oxygène.

D'une façon générale, toutes les molécules possédant un groupement — OH pourront former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau.

g. Pourquoi un produit dont les molécules peuvent former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau est-il miscible dans l'eau ?

Quelle est la structure de la molécule d'huile ?

L'huile est un corps gras ou lipide. Sa molécule fait partie de la famille des triglycérides. C'est une molécule essentiellement constituée d'atomes de carbone et d'hydrogène, de formule brute $C_{19}H_{34}O_6$ et qui a la forme d'un peigne à trois dents :



Question : observez la structure de cette molécule, puis expliquez pourquoi l'huile et l'eau ne sont pas miscibles.

5) Un lipide du jaune d'œuf : la lécithine

Quelle est la structure de la lécithine ?

La lécithine est un lipide que l'on représente schématiquement de la manière suivante :



À cause de sa structure, on dit de la lécithine que c'est un composé tensioactif.

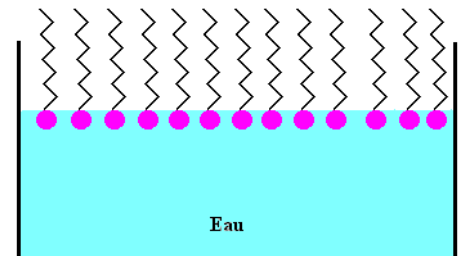
Attention ! Tous les composés tensioactifs ne possèdent pas forcément deux chaînes carbonées.

Quels sont les comportements d'un composé tensioactif vis-à-vis de l'eau ?

Que se passe-t-il à l'échelle microscopique lorsqu'un composé tensioactif arrive au contact de l'eau ?

Les molécules du composé tensioactif ont tendance à s'aligner à la surface de contact entre l'air et l'eau : elles forment un film interfacial.

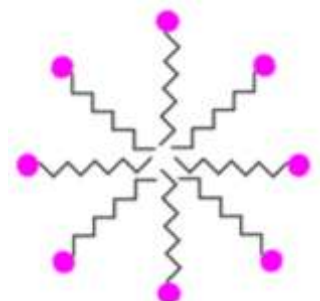
La formation du film interfacial suggère une grande affinité de la tête du composé tensioactif pour l'eau, elle est capable de former une liaison hydrogène avec l'eau. On dira que le composé tensioactif possède une tête hydrophile (« qui aime l'eau ») et une queue hydrophobe (« qui n'aime pas l'eau »).



Que se passe-t-il si la concentration dans l'eau du composé tensioactif est grande ?

Les molécules du composé tensioactif se regroupent pour former de structures sphériques que l'on appelle des micelles. On retrouvera les têtes hydrophiles à la surface de ces sphères et les queues hydrophobes « bien protégées de l'eau » à l'intérieur.

La lécithine comme tout composé tensioactif possède une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Elle pourra former un film interfacial ou des micelles dans l'eau.



Que se passe-t-il lors de la réalisation d'une mayonnaise ?

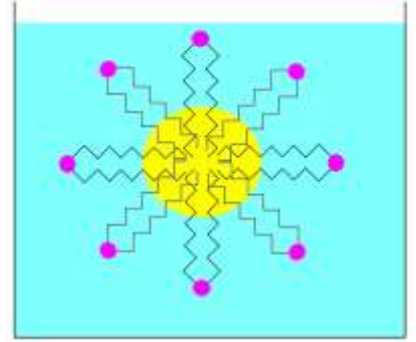
Lorsqu'on mélange l'huile et le jaune d'œuf ; on mélange en fait de l'huile, de l'eau et des lécithines grâce auxquelles on obtient la mayonnaise.

Lorsqu'on fouette le mélange, les molécules tensioactives enrobent des gouttelettes d'huile et se « fixent » à elles par contact de leur partie hydrophobe. Il se forme des micelles.

Ces micelles, portant toutes la même charge électrique, se repoussent par interaction électrostatique et se dispersent dans l'eau.

Dispersées dans l'eau et grâce à leur surface hydrophile, les micelles forment des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, ceci évite leur coalescence (formation par contact de micelles plus grosses), ce qui assure la stabilité de la mayonnaise.

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



Quels paramètres influencent la réussite de la mayonnaise ? Voir feuille annexe

Concluez sur les conditions optimales pour réussir une bonne mayonnaise.

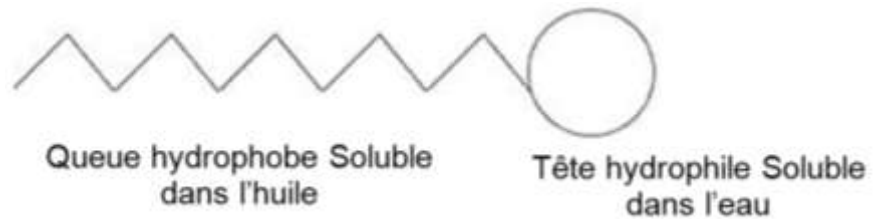
6) Comment stabilise-t-on l'émulsion de l'huile dans l'eau dans la recette d'une mayonnaise « classique » ? Voir annexe 2.

Adresse : <http://www.lacuisinedebernard.com/2011/11/le-tarama-au-piment-despelette.html>

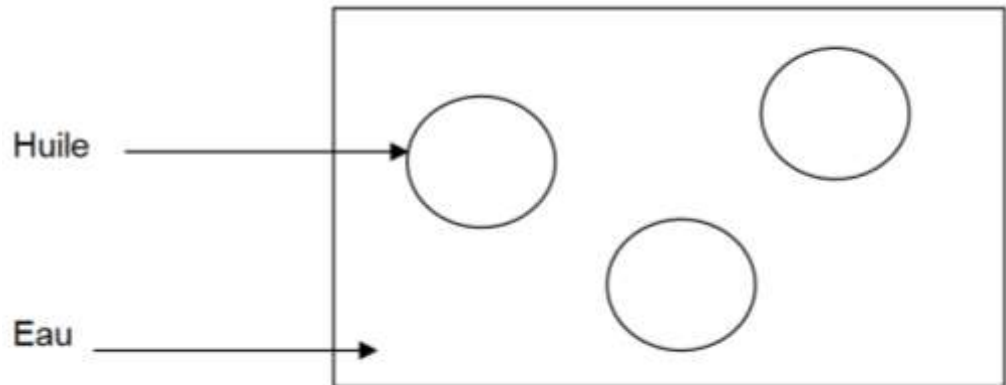
Expliquez pourquoi la mayonnaise peut "prendre".

Conclusion

Une molécule tensioactive peut être schématisée par :



Complétez le schéma ci-dessous en indiquant comment se placent les molécules tensioactives dans une mayonnaise.



Au niveau microscopique, une émulsion est-elle un mélange hétérogène ou homogène ?

Même question au niveau macroscopique.

Annexe 1 Quels paramètres influencent la réussite de la mayonnaise ?

a) Influence de la vitesse de mixage

Expérience

Placez dans un bol un jaune d'œuf. Ajoutez, en un mince filet, 50 mL d'huile en battant avec une fourchette. Recommencez en battant à l'aide d'un batteur électrique. Observer.

Observations

À la fourchette

Au batteur électrique

La mayonnaise préparée au batteur électrique est beaucoup plus dure que celle préparée à la fourchette.



Interprétation

Afin de former les micelles huile-lécithine, il faut diviser l'huile en fine gouttelette ; ce qui est favorisé par un mixage rapide.

Les micelles ne sont pas des sphères dures. Elles peuvent se déformer, voire se fragmenter sous l'action d'un mixage. Plus ce mixage sera rapide, plus les micelles se réorganiseront en micelles de taille plus petite. Ceci a pour conséquence d'augmenter la compacité et donc la dureté de la mayonnaise.

Conclusion

Plus la vitesse de mixage sera grande, plus l'émulsion sera dure.

b) Influence de la température

Expérience

Placez dans un bol un jaune d'œuf. Ajoutez, en un mince filet, 50 mL d'huile froide en battant à l'aide d'un batteur électrique. Observez.

Observations

La mayonnaise ne prend pas.

Interprétation

Plus la température est basse, plus la miscibilité de l'huile et de l'eau est réduite car l'huile a tendance à se figer. Malgré le mixage rapide, on sera dans l'impossibilité de former des gouttelettes et donc de réussir la mayonnaise.

Conclusion

Pour réussir une émulsion, il faut que ses constituants et surtout l'huile soient à température ambiante.



Quels sont les rôles des autres ingrédients de la mayonnaise ?

a) Quel est le rôle de la moutarde ?

La moutarde contient des molécules tensioactives, elle joue donc le même rôle que la lécithine.

b) Quel sont les rôles du sel et du jus de citron ?

Pour réussir une mayonnaise, il faut que l'émulsion soit stable.

Les micelles, que contient cette émulsion, ayant toutes la même charge électrique, se repoussent. Si l'on ajoute du sel ou du jus de citron, on augmente la charge électrique de ces micelles et celles-ci se repoussent davantage, augmentant ainsi la stabilité de la mayonnaise.

Annexe 2

Le Tarama au Piment d'Espelette



<http://www.lacuisinedebernard.com/2011/11/le-tarama-au-piment-despelette.html>

Pourquoi la **mayonnaise** tient-elle (c'est le même principe que le **tarama**)?? Grâce aux molécules tensioactives du jaunes d'oeuf qui ont une extrémité hydrophile et une autre lipophile (une qui aime l'eau et l'autre l'huile!). L'extrémité soluble dans l'eau se place dans l'eau (ou le lait ici) et l'autre dans l'huile. C'est grâce à cela que le tout tient. À l'oeil nu, la mayonnaise semble cohérente, alors qu'au microscope ce sont des gouttelettes d'huile dispersées dans la petite quantité d'eau (**la moutarde** ou le **vinaigre** pour la mayo). Pour le tarama c'est pareil: il suffit d'ajouter un tout petit peu de jaune d'oeuf (si peu qu'il n'aura pas de goût) qui jouera le rôle de catalyseur donnant une cohésion à la préparation. Il y a l'eau contenue dans le lait (du pain) et l'huile qui est ajoutée. Avec cela, le tarama est obligé de tenir et de s'émulsionner. Avec mon nouvel ordre de préparation, on ne peut plus rater. Il faut respecter les temps de brassage (surtout le jaune avec le pain trempé, puis avec un peu d'huile). Lorsqu'on ajoute les oeufs de **cabillauds** (ou de mullets), l'émulsion a déjà commencé et ne peut plus s'arrêter! Le tour est joué, c'est de la chimie.