## **UNIVERSITE SAAD DAHLAB-BLIDA**

Faculté des Sciences Agro-vétérinaires

Département des Sciences Agronomiques

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

En Sciences Agroalimentaires

Option: Nutrition et Transformation des Aliments

#### ELABORATION D'UNE SAUCE MAYONNAISE DIETETIQUE

(À base de lécithine de soja et de protéines de lactosérum)

#### PAR

## **Nesrine ZAOUADI**

## Devant le jury composé de :

L.BENHADJA	MCA.,U.S.D.B.	Université de Blida	Présidente
A.DOUMANDJI	MCA.,U.S.D.B.	Université de Blida	Examinatrice
D.EL HADI	MCA.,U.S.D.B.	Université de Blida	Examinateur
A.HADJ SADOK	MCB.,U.S.D.B.	Université de Blida	Co-promoteur
A.HADJ ZIANE	MCA.,U.S.D.B.	Université de Blida	Promotrice

#### RESUME

Le principal objectif de cette étude est de développer une nouvelle formule de mayonnaise diététique, ne contenant pas de cholestérol par élimination du jaune d'œuf de la formulation courante.

Le pouvoir émulsifiant est assuré par l'utilisation de lécithine de soja (sous la forme granulée), elle a contribué aussi à l'amélioration de la teneur en phosphore, choline et acides gras essentiels de la mayonnaise formulée.

L'emploi du lactosérum est de garantir la disponibilité de source en protéines animales, vue leur rôle bénéfique sur l'organisme humain (acides aminés essentiels). Sa teneur en phosphore, potassium et calcium a participé à l'amélioration de notre mayonnaise en ces éléments nutritionnels.

La teneur d'huile végétale utilisée dans la formulation de notre mayonnaise a été limitée à 16% (taux équivalent à environ 20% de la proportion existant dans une mayonnaise commerciale).

Par utilisation de la stratégie des plans d'expériences, le nombre des essais a été limité à seize, permettant ainsi d'économiser les matières premières et le temps en réalisant un minimum d'essais avec un maximum de crédibilité. Par la suite ces essais ont fait l'objet d'étude rhéologique, organoleptique, physicochimique et microbiologique. A cet effet une mayonnaise commerciale allégée en matière grasse (10%) a été utilisée comme produit de référence.

Certains des résultats obtenus sont introduits dans le plan d'expérience en tant que réponses permettant l'optimisation de la formule. Celle que nous avons obtenu est réalisée (pour 100 g de préparation) avec 64,46 g de lactosérum, 0,5 g de lécithine de soja, 1,94 g de gomme guar (tout en maintenant les autres ingrédients figés) possédant de bonnes propriétés texturales, gustatives et nutritionnelles. Sans pour autant négliger l'étude technico-économique qui a montré que le coût de revient de toutes les formulations est relativement modéré qui ne dépasse pas les 46Dinars.

<u>Mots clés</u>: émulsions, mayonnaise, lécithine de soja, lactosérum, plans d'expériences, diététiques, gomme guar.

#### SUMMARY

The main objective of this study was to develop a new formula for mayonnaise diet containing no cholesterol by removing the egg yolk of the current formulation.

The emulsifying power is provided by the use of soy lecithin (granulated form); it also contributed to the improvement of phosphorus, choline and essential fatty acids in mayonnaise made.

The use of whey is to ensure the availability of animal protein source, for their beneficial effect on the human body (essential amino acids). Its content of phosphorus, potassium and calcium was involved in improving our mayonnaise in these nutrients.

The content of vegetable oil used in the formulation of our mayonnaise was limited to 16% (rate equivalent to about 20% of the proportion existing in a commercial mayonnaise).

By using the strategy of design of experiments, the number of trials was limited to six, thus saving raw materials and time by performing a minimum of tests with a maximum of credibility. Subsequently these tests have been the subject of study rheological, organoleptic, physico-chemical and microbiological. For this purpose a mayonnaise commercial low-fat (10%) was used as a reference.

Some of the results obtained are introduced into the experimental design as a response to the optimization of the formula. The one we have obtained is carried out (per 100 g of preparation) with 64.46 g of whey, 0.5 g of soya lecithin and 1.94 g of guar gum, (while keeping the other ingredients fixed) with good textural properties, taste and nutritional. Without neglecting the technical-economic study which showed that the cost of all formulations is relatively moderatewhich does not exceed 46 Dinars.

<u>Keywords</u>: emulsions, mayonnaise, soy lecithin, whey, design of experiments, dietary, guar gum.

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو وضع صيغة جديدة لمايونيز لا تحتوي على الكولسترول ، عن طريق إزالة صفار البيض من الصيغة الحالية.

يتم الحصول على الاستحلاب عن طريق استخدام الليسيثين من فول الصويا (شكل حبيبات) ، فإنه ساهم أيضا في تحسين الكولين ، والفوسفور والأحماض الدهنية الأساسية من المايونيز المحرز.

لم يكن استخدام مصل الحليب للصدفة ، والغرض من استخدامه هو ضمان توافر مصدر البروتين الحيواني ، من أجل التأثير على نحو مفيد على الجسم البشري (الأحماض الأمينية الأساسية). شارك محتواه من البوتاسيوم والفوسفور والكالسيوم في تحسين المايونيز لدينا في هذه العناصر.

كان محدود المحتوى من الزيت النباتي المستخدمة في صياغة المايونيز لدينا إلى 16 % (أي ما يعادل حوالي 20 % من نسبة وجدت في المايونيز التجارية).

باستخدام أسلوب التصميم التجريبي سمح لنا لجعل 16 اختبار، وبالتالي توفير المواد الخام والوقت عن طريق جعل الحد الأدنى من الاختبارات مع أقصى قدر من المصداقية. وكانت هذه الاختبارات في وقت لاحق وجوه الدراسة الريولوجية، والحسية، الفيزيائية والكيميائية والميكروبيولوجية. لهذا الغرض تستخدم المايونيز التجارية المخففة الدهون (10 ٪) كمرجع.

يتم عرض بعض النتائج التي تم الحصول عليها في التصميم التجريبي وردا على الاستفادة المثلى من الصيغة. الصيغة المثلى التي حصلنا عليها من أصل (100 غرام للإعداد) مع 64.46غ من مصل اللبن ، و 0.5 غ من الليسيثين الصويا و 1.94 غ من صمغ الغوار مع الحفاظ على المكونات الأخرى ثابتة ، بخصائص تكوينية غذائية و ريولوجية جيدة. دون إهمال الدراسة التقنية الاقتصادية التي أظهرت أن تكلفة كافة الصيغ معتدل نسبياأن لا يتجاوز 46 دينار.

الكلمات الرئيسية: المستحلبات، مايونيز، ليستين الصويا، مصل اللبن، تصميم التجارب الغذائية، صمغ الغوار.

#### REMERCIEMENTS

Au terme d'un labeur assidu je tiens à remercier, au préalable Dieu le tout puissant de m'avoir donné force et sérénité en vue d'accomplir ce modeste travail.

Je tiens à remercier sincèrement Mme Hadj Ziane A ainsi que Mr Hadj sadok A pour m'avoir accueilli au sein du département de chimie industrielle. Je souhaite les remercier du soutien qu'ils m'ont témoigné durant mes recherches.

Je remercie sincèrement Mr El Hadi D, maitre de conférences au sein du département de chimie industrielle et Mme Doumandji A, maitre de conférences au sein du département des sciences agronomiques d'avoir accepté la charge d'examinateur de ce mémoire.

Je remercie Mme Boutekrabt L, maitre de conférences au sein du département des sciences agronomiques d'être Président de ce jury.

A l'aboutissement de ce travail mes pensées les plus chères vont d'abord à Malika ma très chère mère dont la disponibilité d'affection et d'amour à tout instant,

A mon adorable papa Sid Ahmed, jamais avare de soutien et de conseil dans les moments les plus critiques,

Sans oublier mon frère Mohamed et ma sœur Manel dont la sollicitude à bien des égards ma aidé à surmonter plein de difficultés,

Je remercie tout le personnel de la société SIDNA, Orlac d'arib et du laboratoire de Mr Torki de khemis miliana de m'avoir accueilli au sein de leur équipe.

Je souhaite associer les professeurs que j'ai eus au cours de mon cursus universitaire, ils m'ont donné le goût et le plaisir de faire de la recherche. Je les remercie de m'avoir accueilli au sein de leur formation.

Je tiens à remercier également mon oncle Khalef Mustapha pour le rôle prépondérant qu'il a joué dans ce projet, l'aide et surtout la connaissance en formulation dont il m'a fait profiter. Je le remercie d'avoir suivi mon travail.

Grand merci à Mr Karim lalaoui importateur de produits agroalimentaires à mascara qui a eu la gentillesse de nous fournir d'Espagne la lécithine de soja.

Enfin, il n y'a pas de terme assez fort pour dire à celui qui a partagé avec moi ces semaines de rédaction, sauts d'humeurs et l'angoisse de mal faire.

# TABLE DES MATIERES

KE	SUME	1
RE	EMERCIEMENTS	4
TA	BLE DES MATIERES	5
LIS	STE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	7
IN	TRODUCTION GENERALE	13
1.	LES EMULSIONS ALIMENTAIRES	15
	1.1. Introduction	15
	1.2. Définition des émulsions	15
	1.3. Classification des émulsions	16
	1.4. Les tensioactifs	16
	1.5. Balance hydrophile-lipophile (HLB)	21
	1.6. Propriétés et caractéristiques des émulsions	23
	1.7. Les procédés d'émulsification existants	30
	1.8. La mayonnaise	35
	1.9. Processus de fabrication de la mayonnaise	51
	1.10. Conclusion	54
2.	INGREDIENTS DE SUBSTITUTION	55
	2.1. Introduction	55
	2.2. La lécithine de soja	55
	2.3. Le lactosérum	68
	2.4. Conclusion	77
3.	CONCEPTS FONDAMENTAUX DE RHEOLOGIE	78
	3.1. Introduction	78
	3.2. Loi de la viscosité	78
	3.3. Comportement rhéologiques des fluides alimentaires	80
	3.4. Les instruments de mesure	88
	3.5. Rhéologie des émulsions	89
	3.6. conclusion	90
4.	LES PLANS D'EXPERIENCES	91
	4.1. Introduction	91
	4.2. Historique	91

	4.3.	Définition et conditions d'application des plans d'expériences	92
	4.4.	Terminologies	92
	4.5.	Les types de plan d'expériences	97
	4.6.	Les étapes de réalisation d'un plan d'expériences	99
	4.7.	Conclusion	106
5.	OBJE	CTIFS ET DEMARCHE	107
	5.1.	Etude de préformulation	107
	5.2.	Procédure de réalisation des différentes formules de mayonnaise	117
	5.3.	Méthodes d'analyses pour la caractérisation de la mayonnaise	119
	5.4.	Analyses complémentaires	127
	5.5.	Etude technico-économique	132
6.	CARA	ACTERISATION DES PRODUITS ET INTERPRETATION	133
	6.1.	Résultats de l'étude préliminaire des matières premières	133
	6.2.	Détermination du sens de l'émulsion	135
	6.3.	Résultat de l'examen microscopique	136
	6.4.	Détermination de la stabilité a la centrifugation	137
	6.5.	Caractérisation rhéologique	139
	6.6.	Résultat de l'examen organoleptique	145
	6.7.	Résultat de l'analyse physicochimique	148
	6.8.	Résultat de l'analyse Microbiologique	156
	6.9.	Résultat de l'étude technico-économique	158
	6.10.	Sélection des réponses	159
	6.11.	Modélisation en surface de réponse	160
	6.12.	Etude de l'effet des facteurs sur les réponses	162
	6.13.	Optimisation de la formule	169
CO	NCLU:	SION	170
REF	FERE	NCES BIBLIOGRAPHIQUES	172
APF	PENDI	CE A	179
APPENDICE B 18			180
APPENDICE C 1		186	
APPENDICE D 1		191	

# LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Image d'une émulsion de mayonnaise	15
Figure 1.2	Les différents types d'émulsions	16
Figure 1.3	Modèle d'une molécule de tensioactif	17
Figure 1.4	Placement d'une molécule de surfactif à l'interface	17
Figure 1.5	Evolution de la tension de surface, ln γ, en fonction de la	18
Figure 1.5	concentration en Tensioactif [TA].	10
	Solubilisation d'huile dans une solution de surfactif, montrant	
Figure 1.6	le changement qui se produit lors de la formation des	19
	premières micelles	
Figure 1.7	Structure chimique des mono et diglycérides	20
Figure 1.8	Processus de déstabilisation physique d'une émulsion	26
Figure 1.9	Mûrissement d'Ostwald	26
Figure 1.10	Sédimentation et crémage d'une suspension	27
Figure 1.11	Goutte partiellement coalescées	28
Figure 1.12	Etapes du processus de coalescence	29
Figure 1.13	Trois cas de répulsions entre deux gouttes	29
Figure 1.14	Différents mobiles d'agitation et de mélange	31
Figure 1.15	Dispersion par une géométrie rotor/stator type Ultra-Turrax	32
Figure 1.16	Homogénéisateur à haute pression	33
Figure 1.17	Homogénéisateur à ultrason	33
Figure 1.18	Le broyeur à moulins colloïdaux	34
Figure 1.19	Fragmentation d'une goutte isolée	35
Figure 1.20	Répartition des acides gras dans une mayonnaise	38
rigule 1.20	commerciale	30
Figure 1.21	Formation de micelles de L'émulsion de mayonnaise	44
Figure 1.22	Formule chimique de l'acide acétique	45
Figure1.23	Formule chimique du sorbate de potassium	46
Figure 1.24	Formule chimique du benzoate de sodium	47

Figure 1.25	Structure chimique de la gomme guar	49
Figure 1.26	Formule chimique de l'acide citrique	50
Figure 1.27	Processus de fabrication de la mayonnaise	52
Figure 1.28	l'observation microscopique d'une mayonnaise à différentes étapes de sa fabrication.	53
Figure 2.1	Procédé de fabrication de la lécithine de soja	57
Figure 2.2	Structure des glycérophospholipides	58
Figure 2.3	Structures formées par les différents types de phospholipides	61
Figure 2.4	Structure chimique de la lécithine	63
Figure 2.5	particules de lécithine de soja formant une micelle autour d'un globule gras.	64
Figure 2.6	Les deux formes de lécithine (fluide et déshuilée en poudre)	65
Figure 2.7	Les différentes Valeurs HLB des lécithines	67
Figure 2.8	Fractions valorisées du lactosérum et technologies utilisées	71
Figure 3.1	Différents types de cisaillement	78
Figure 3.2	Écoulement entre deux plans parallèles	79
Figure 3.3	Courbes d'écoulement et de viscosité d'un liquide newtonien	81
Figure 3.4	Cisaillement et écoulement d'un fluide rhéofluidifiant	83
Figure 3.5	Courbes d'écoulement et de viscosité d'un fluide rhéofluidifiant	83
Figure 3.6	Courbes d'écoulement et de viscosité d'un fluide rhéoépaississant	84
Figure 3.7	Courbes d'écoulement de fluides présentant une contrainte critique	85
Figure 3.8	Relation entre le gradient de vitesse et la contrainte, pour différents types de fluides	86
Figure 3.9	Rhéogramme d'un fluide non newtonien dépendant du temps	86
Figure 3.10	Récupération élastique d'un fluide viscoélastique lors de l'arrêt de l'écoulement dans une canalisation	88
Figure 3.11	Manifestations des contraintes orthogonales en rotation	88
Figure 3.12	Loi d'écoulement pour une mayonnaise commerciale	90
Figure 4.1	Le domaine de variation d'un facteur	93
Figure 4.2	Représentation d'un espace expérimental	93

Figure 4.3	Représentation d'un point expérimental	94
Figure 4.4	Représentation géométrique d'une expérimentation	94
Figure 4.5	Représentation d'une surface de réponse	95
Figure 4.6	Effet d'un facteur	96
Figure 4.7	Représentation géométrique de la sélection des points experimentaux	99
Figure 5.1	Photographie correspondant à la lécithine de soja	113
Figure 5.2	Photographie du test de l'HLB	117
Figure 5.3	Photographie de la phase aqueuse	117
Figure 5.4	Photographie de la phase huileuse	118
Figure 5.5	Diagramme de fabrication de la mayonnaise diététique	118
Figure 5.6	Différents compartiments composant le Rhéomètre PHYSICA MC1	123
Figure 5.7	Photographies des principales étapes d'analyse du cholestérol par CCM	130
Figure 6.1	Photographie du résultat du test de l'HLB	135
Figure 6.2	Etapes de réalisation du test de détermination du sens de l'émulsion	135
Figure 6.3	Courbe de distribution granulométrique de l'essai type	136
Figure 6.4	Evolution de la déformation et de la vitesse de cisaillement en fonction de la contrainte seuil pour la mayonnaise de référence	139
Figure 6.5	Evolution de la viscosité en fonction du temps aux divers paliers de la vitesse de cisaillement de la mayonnaise de référence  Variation de la viscosité et la contrainte de cisaillement en	140
Figure 6.6	fonction de la vitesse de cisaillement de la mayonnaise de référence.	141
Figure 6.7	Courbe expérimentale et rhéogrammes des modèles du produit de référence	141
Figure 6.8	Evolution de la déformation et de la vitesse de cisaillement en fonction de la contrainte seuil pour l'Essai 11	143
Figure 6.9	Variation de la viscosité et la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de l'Essai 11	143

Figure 6.10	Courbe d'écoulement de l'essai type	144
Figure 6.11	Photographie des formulations établies	147
Figure 6.12	Variation du pH durant soixante jours	149
Figure 6.13	Teneur en matière sèche des essais formulés et produit de référence.	150
Figure 6.14	Teneur en matière grasse des essais formulés et produit de référence.	151
Figure 6.15	Teneur en cendre des essais formulés et produit de référence.	152
Figure 6.16	Teneur en acide acétique des essais formulés et produit de référence.	152
Figure 6.17	Teneur en protéines des essais formulés et produit de référence.	153
Figure 6.18	Teneur en sels minéraux des essais formulés et produit de référence.	154
Figure 6.19	Photographie du résultat de CCM de l'essai type	155
Figure 6.20	Courbe d'étalonnage du cholestérol	155
Figure 6.21	Histogramme de surface de réponse	161
	Histogramme des paramètres indicateurs de la qualité	
Figure 6.22	d'ajustement et de prédiction des modèles en surface de réponse.	161
Figure 6.23	Dispersion des résultats de mesure par rapport au modèle postulé concernant l'indice de crémage	163
Figure 6.24	Dispersion des résultats de mesure par rapport au modèle postulé concernant la viscosité	164
Figure 6.25	Dispersion des résultats de mesure par rapport au modèle postulé concernant l'aspect lisse	165
Figure 6.26	Effet des différents facteurs sur les réponses étudiées	166
Figure 6.27	Représentation graphique des courbes isoréponses au sein du domaine d'étude de la réponse indice de crémage.	167
Figure 6.28	Représentation graphique des courbes isoréponses au sein du	
. 19410 0.20	domaine d'étude de la réponse viscosité	168
Figure 6.29	Représentation graphique des courbes isoréponses au sein du domaine d'étude de la réponse d'aspect lisse	168

Tableau 1.1	Valeur HLB de surfactants et les fonctions normalement associées	22
Tableau 1.2	Teneurs pour 100 grammes d'aliment comestible	37
Tableau 1.3	composition en acides gras, en tocophérol et en phospholipide pour 100 g d'huile	39
Tableau 1.4	Composition pour 100 g de jaune d'œuf de poule	40
Tableau 2.1	Composition moyenne des graines entières	56
Tableau 2.2	Composition en acide gras des lécithines	59
Tableau 2.3	Les différentes utilisations alimentaires des phospholipides naturels	62
Tableau 2. 4	les valeurs de HLB relatives aux différents états de dispersions du tensioactif dans l'eau	68
Tableau 2.5	Composition chimique du lactosérum en (g/l)	70
Tableau 2.6	Teneur en vitamine dans le lactosérum	70
Tableau 2.7	Caractéristiques physico-chimiques des principales protéines de lactosérum	73
	profils d'acides aminés indispensables de différentes sources	
Tableau 2.8	protéiques en comparaison aux profils d'acides aminés de	74
	références	
Tableau 2.9	Effet de divers facteurs sur les propriétés fonctionnelles des protéines du lactosérum	76
Tableau 3.1	Modèles rhéologiques décrivant l'écoulement de fluides à contrainte critique	85
Tableau 5.1	Caractérisation globale des facteurs	109
Tableau 5.2	Valeurs théorique pour chaque facteur	110
Tableau 5.3	Les facteurs retenus et leurs niveaux	110
Tableau 5.4	Plan d'expérience	111
Tableau 5.5	Information générales sur les différents systèmes de mesure	122
Tableau 5.6	Liste des attributs utilisés pour l'analyse descriptive	126
Tableau 0.0	quantitative	-
	Définition et protocole de dégustation des descripteurs de	
Tableau 5.7	texture évalués par les sujets lors de l'analyse descriptive quantitative	126
	quantitative	

Tableau 5.8	Principe de dosage du cholesterol	131
Tableau 6.1	Composition chimique du lactosérum et de la lécithine de soja	133
Tablaan C O	détermination des germes pathogéne du lactosérum et de	
Tableau 6.2	lalécithine déstiné à la fabrication de mayonnaise	134
Tablaau 6.2	Constitution des essais de mayonnaise après deux cycles de	138
Tableau 6.3	centrifugation	130
Tableau 6.4	Paramètres des différents modèles rhéologiques de la	142
Tableau 6.4	mayonnaise de référence.	142
Tableau 6.5	Paramètres de la modélisation rhéologiques	144
Tableau 6.6	Résultats de l'analyse sensorielle	148
Tableau 6.7	Résultats de l'analyse microbiologique des essais formulés	157
Tableau 6.8	Représentation du coût de revient de la matière première pour	158
Tableau 0.0	100g de mayonnaise	100
Tableau 6.9	Prix de revient pour 100g de produit fini	158
Tableau 6.10	Matrice de corrélation réponse/réponse	160
Tableau 6.11	Les teneurs en facteurs de la formule optimale	169

## INTRODUCTION

Les maladies cardiovasculaires figurent parmi les principales causes de décès et d'invalidité dans le monde : chaque année, plus de 17 millions de personnes décèdent suite à ces maladies. La consommation de tabac, l'élévation du taux de cholestérol, le diabète, le stress, la sédentarité ou encore le vieillissement de la population sont autant de facteurs favorisants. L'enquête menée en Algérie, depuis 2005, par l'Institut national de la santé publique (Insp), en collaboration avec l'Union européenne, a relevé que 24% de la population Algérienne en est atteinte. Soit un Algérien sur quatre, des personnes âgées entre 35 et 70 ans, est concerné.

La relation apparente entre les graisses alimentaires et le développement de maladies cardiovasculaires, l'hypertension et l'obésité a incité le consommateur à avoir une alimentation saine faible en gras.

La Mayonnaise, l'une des sauces les plus anciennes et les plus utilisés dans le monde et normalement utilisée en sandwich, est un mélange d'huile, l'œuf, le vinaigre et les épices. Selon [1], elle doit contenir au moins 78,5% de matières grasses totales et 6% de pur jaune d'œuf, (soit entre 78,6 et 116 mg de cholestérol dans 100g de mayonnaise) [2].

Ainsi il apparait primordial à l'issue de ces problématiques d'entreprendre cette étude qui a le triple avantage de diminuer la teneur en calories de l'émulsion, en raison d'une faible proportion d'huile dans la formulation, d'utiliser des produits dérivés de sous-produits industriels cas du lactosérum, et surtout d'obtenir une mayonnaise exempte de cholestérol.

C'est un défi considérable pour préserver les attributs de la qualité sur les propriétés physicochimiques, rhéologiques, microbiologiques et sensorielles du produit d'origine. Les Propriétés viscoélastiques de la mayonnaise réduite en matières grasses ont été améliorées par l'ajout de gomme.

Ce type de mayonnaise est adapté pour les personnes soucieuses de leur santé qui se préoccupent au sujet de leur consommation de gras et qui sont sous régime alimentaire.

Les étapes de travail suivies tout au long de cette étude sont :

- 1- Une étape d'orientation qui consiste à identifier les techniques de caractérisation physicochimique, rhéologiques, organoleptique puis de les appliquer sur une mayonnaise commercialisée (produit d'importation), considérée dans notre étude comme produit de référence. De cette étude sont dégagés les choix des techniques de caractérisation ainsi que les valeurs des paramètres caractéristiques du produit de référence qui sont des valeurs cibles à atteindre dans la phase de l'étude de formulation et d'optimisation des essais.
- 2- Une étude de pré-formulation dans laquelle sont identifiés et étudiés les ingrédients qui sont susceptibles de figurer dans les mayonnaises. Un intérêt particulier a été accordé à leurs fonctions dans la formule (agent viscosifiant, émulsionnant, stabilisant,...), à leur domaine de variation, à leur importance relative. A partir de ce travail de pré-formulation, les principaux facteurs seront ressortis et subiront une variation suivant une méthodologie définie, pour la réalisation des essais.
- 3- Une étude de formulation qui consiste à réaliser les essais suivant la méthode des plans d'expériences, dont l'objectif est de déterminer de façon précise, l'effet de chaque facteur sur les propriétés de notre produit, et de déterminer la formule optimale qui présente des caractéristiques se rapprochant à celles du produit de référence.

## INTRODUCTION

Les maladies cardiovasculaires figurent parmi les principales causes de décès et d'invalidité dans le monde : chaque année, plus de 17 millions de personnes décèdent suite à ces maladies. La consommation de tabac, l'élévation du taux de cholestérol, le diabète, le stress, la sédentarité ou encore le vieillissement de la population sont autant de facteurs favorisants. L'enquête menée en Algérie, depuis 2005, par l'Institut national de la santé publique (Insp), en collaboration avec l'Union européenne, a relevé que 24% de la population Algérienne en est atteinte. Soit un Algérien sur quatre, des personnes âgées entre 35 et 70 ans, est concerné.

La relation apparente entre les graisses alimentaires et le développement de maladies cardiovasculaires, l'hypertension et l'obésité a incité le consommateur à avoir une alimentation saine faible en gras.

La Mayonnaise, l'une des sauces les plus anciennes et les plus utilisés dans le monde et normalement utilisée en sandwich, est un mélange d'huile, l'œuf, le vinaigre et les épices. Selon [1], elle doit contenir au moins 78,5% de matières grasses totales et 6% de pur jaune d'œuf, (soit entre 78,6 et 116 mg de cholestérol dans 100g de mayonnaise) [2].

Ainsi il apparait primordial à l'issue de ces problématiques d'entreprendre cette étude qui a le triple avantage de diminuer la teneur en calories de l'émulsion, en raison d'une faible proportion d'huile dans la formulation, d'utiliser des produits dérivés de sous-produits industriels cas du lactosérum, et surtout d'obtenir une mayonnaise exempte de cholestérol.

C'est un défi considérable pour préserver les attributs de la qualité sur les propriétés physicochimiques, rhéologiques, microbiologiques et sensorielles du produit d'origine. Les Propriétés viscoélastiques de la mayonnaise réduite en matières grasses ont été améliorées par l'ajout de gomme.

Ce type de mayonnaise est adapté pour les personnes soucieuses de leur santé qui se préoccupent au sujet de leur consommation de gras et qui sont sous régime alimentaire.

Les étapes de travail suivies tout au long de cette étude sont :

- 1- Une étape d'orientation qui consiste à identifier les techniques de caractérisation physicochimique, rhéologiques, organoleptique puis de les appliquer sur une mayonnaise commercialisée (produit d'importation), considérée dans notre étude comme produit de référence. De cette étude sont dégagés les choix des techniques de caractérisation ainsi que les valeurs des paramètres caractéristiques du produit de référence qui sont des valeurs cibles à atteindre dans la phase de l'étude de formulation et d'optimisation des essais.
- 2- Une étude de pré-formulation dans laquelle sont identifiés et étudiés les ingrédients qui sont susceptibles de figurer dans les mayonnaises. Un intérêt particulier a été accordé à leurs fonctions dans la formule (agent viscosifiant, émulsionnant, stabilisant,...), à leur domaine de variation, à leur importance relative. A partir de ce travail de pré-formulation, les principaux facteurs seront ressortis et subiront une variation suivant une méthodologie définie, pour la réalisation des essais.
- 3- Une étude de formulation qui consiste à réaliser les essais suivant la méthode des plans d'expériences, dont l'objectif est de déterminer de façon précise, l'effet de chaque facteur sur les propriétés de notre produit, et de déterminer la formule optimale qui présente des caractéristiques se rapprochant à celles du produit de référence.

# CHAPITRE1 LES EMULSIONS ALIMENTAIRES

## 1.1. Introduction

Les émulsions sont des systèmes complexes qui suscitent aujourd'hui un intérêt considérable dans de nombreux secteurs industriels, elles trouvent de multiples applications, notamment dans le domaine agro-alimentaire.

Les exemples d'émulsions alimentaires sont nombreux, elles se présentent entre autres sous la forme d'une vinaigrette, d'une mayonnaise ou encore d'un substitut de repas liquide. Une émulsion est un système instable du point de vue thermodynamique. La formation de la dispersion de gouttelettes dans une autre phase incompatible requière donc une quantité importante d'énergie mécanique fournie lors d'une homogénéisation. Immédiatement suivant ce traitement, les phases aqueuse et lipidique tendent à minimiser leur aire de contact, la séparation en deux phases distinctes devenant inévitable.

## 1.2. <u>Définition des émulsions</u>

On peut définir une émulsion comme une dispersion de gouttelettes d'un liquide A dans une phase liquide continue B [3].

Les émulsions, instables thermodynamiquement, possèdent un minimum de stabilité cinétique, assurée le plus souvent par l'addition d'agents tensioactifs, de solides finement divisés, de polymères ou de macromolécules biologiques (émulsifiants) [4].



Figure 1.1 : Image d'une émulsion de mayonnaise [6]

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied chemistry) donne la définition suivante : « dans une émulsion, des gouttelettes liquides et/ou des cristaux sont dispersés dans un milieu liquide » cette définition est plus satisfaisante dans la mesure où elle inclut les suspensions [5].

## 1.3. Classification des émulsions

Il existe différents types d'émulsions, représentés sur la figure (1.2), les émulsions simples où des gouttes d'eau ou d'huile sont dispersées respectivement dans l'huile ou l'eau sont appelées E/H et H/E.

Il existe également des structures plus complexes appelées émulsions doubles ou émulsions multiples où la phase dispersée contient à son tour des gouttelettes. Les deux types d'émulsions doubles sont notées e/H/E et h/E/H où la phase la plus interne et la phase la plus externe sont soit aqueuses, soit huileuses.

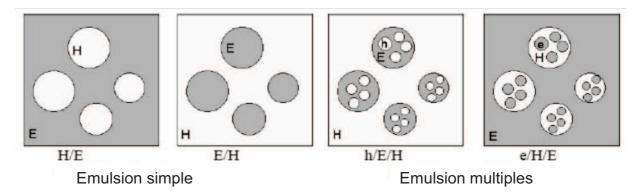


Figure 1.2 : Les différents types d'émulsions[6].

## 1.4. Les tensioactifs

## 1.4.1. Définition

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces.

Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, groupement polaire hydrophile (miscible dans l'eau) ou "tête polaire", et d'une "queue" hydrocarbonée constituée d'une ou plusieurs chaînes aliphatiques plus ou moins longues (qui retient les matières grasses) Figure (1.3).

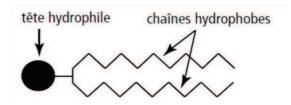


Figure 1.3: Modèle d'une molécule de tensioactif

Le caractère amphiphile des tensioactifs permet de stabiliser un mélange constitué d'eau-huile, par exemple. On distingue quatre types de composés tensioactifs, regroupés selon la nature de la partie hydrophile :

- 1. Tensioactifs anioniques : leur partie hydrophile est chargée négativement.
- 2. Tensioactifs cationiques : leur partie hydrophile est chargée positivement.
- 3. Tensioactifs zwitterioniques ou amphotères : leur partie hydrophile comporte une charge positive et une charge négative, la charge globale est nulle.
- 4. Tensioactifs non ioniques : la molécule ne comporte aucune charge nette.

## 1.4.2. Caractéristiques des molécules tensioactives

Les molécules tensioactives permettent ainsi de solubiliser deux phases non miscibles, en interagissant avec l'une apolaire (c'est à dire lipophile donc hydrophobe), par sa partie hydrophobe; tandis qu'avec l'autre phase qui est polaire, il interagira par sa partie hydrophile (figure 1.4).

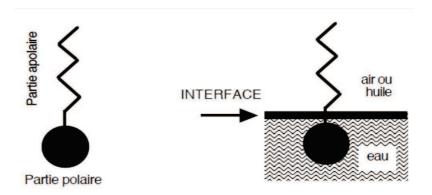


Figure 1.4 : Placement d'une molécule de surfactif à l'interface [6].

A très faible concentration, les tensioactifs sont capables de former des solutions vraies dans une phase aqueuse [6].

Lorsque leur concentration dépasse une valeur particulière (la concentration micellaire critique), les molécules du tensioactif se regroupent en agrégats appelés micelles. Ce regroupement se fait de sorte que leur pôle hydrophile soit le seul en contact avec les molécules d'eau figure 1.5.

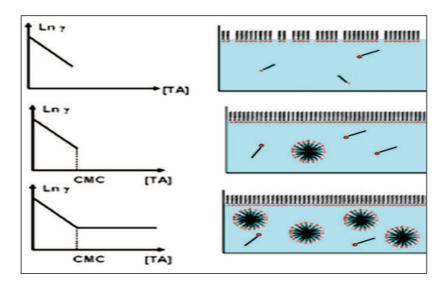


Figure 1.5 : Evolution de la tension de surface, ln γ, en fonction de la concentration en Tensioactif [TA]. Représentation du phénomène d'agrégation micellaire pour une interface air/eau, [6].

## 1.4.3. Concentration micellaire critique

C'est la concentration en solution d'un agent de surface au-dessus de laquelle, une partie des molécules dispersées au sein de la solution se rassemble sous forme de micelles. A cette CMC, les propriétés des tensioactifs se modifient sensiblement : pouvoir détergent, tension superficielle, pression osmotique, conductivité [6].

## 1.4.4. Agent mouillant

Le mouillage d'un solide par un liquide correspond à l'étalement du liquide sur le solide. En diminuant la tension superficielle solide-liquide, les agents mouillants permettent un plus grand étalement du liquide. Ce pouvoir mouillant participe à la mise en suspension de particules solides dans un liquide dans lequel elles sont insolubles [6].

## 1.4.5. Agent solubilisant

Permet d'obtenir la dispersion homogène d'une substance dans un liquide non compatible. L'état obtenu peut souvent être considéré comme une microémulsion qui est thermodynamiquement stable donc c'est un composé qui ralentit la coalescence. Par ce biais, certains tensioactifs sont capables de faire passer en "solution" des substances normalement insolubles dans le solvant utilisé. La substance insoluble est prise en charge par les micelles et s'y insère.

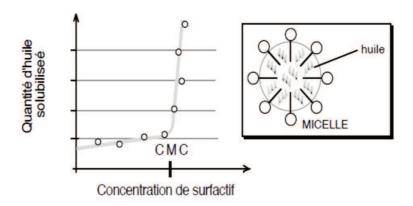


Figure 1.6: Solubilisation d'huile dans une solution de surfactif, montrant le changement qui se produit lors de la formation des premières micelles [8].

## 1.4.6. Agent émulsionnant

Un émulsifiant facilite la formation d'une émulsion entre deux liquides non miscibles (par exemple de l'eau et de l'huile). Le rôle du tensioactif est de diminuer la tension de surface entre les deux phases liquides, en formant un film élastique et rigide autour des gouttelettes dispersées en abaissant l'énergie libre interfaciale, et à conférer une certaine stabilité à la gouttelette en formant à sa surface une couche adsorbée protectrice [7].

#### • Les lécithines naturelles

Le jaune d'œuf, par exemple, sert d'émulsifiant dans la préparation de nombreuses sauces en cuisine. Cette propriété du jaune d'œuf est due à un phospholipide qu'il contient, la lécithine. Elle se trouve également dans le soja et très utilisée dans les préparations industrielles.

Dans l'industrie agro-alimentaire, les émulsifiants sont des produits chimiques utilisés pour augmenter l'onctuosité de certains produits dont Les principaux émulsifiants utilisés sont:

#### Les lécithines artificielles

Sont largement utilisées, notamment en Grande-Bretagne où elles ont remplacé largement les lécithines de soja. Elles présentent l'avantage d'une plus grande efficacité, d'une absence de saveur désagréable, et d'une standardisation difficile à atteindre par des produits naturels. Le composé est obtenu à partir d'huile de colza hydrogénée, par glycérolyse, phosphorylation et neutralisation à l'ammoniac gazeux. On obtient un mélange de triglycérides, de phospholipides et de sels d'ammonium d'acides phosphorés. Le mélange est utilisé tel quel. Le produit constitue plus de 40% du chocolat anglais auquel il apporte de l'onctuosité. Ces produits ne sont pas autorisés en France, mais autorisés dans l'Union Européenne sous le vocable de «phosphatides d'ammonium » (E 442).

#### les monoglycérides

Sont composés d'une molécule de glycérol estérifié avec une seule chaine d'acide gras. Ils sont fabriqués par estérification directe avec un acide gras ou par interésterification avec un corps gras. Les produits obtenus peuvent être commercialisés directement, mais il s'agit de mélanges formés à 40-45% de monoglycérides, le reste étant des diglycérides. On les retrouve en particulier dans les glaces et les brioches industrielles [5].

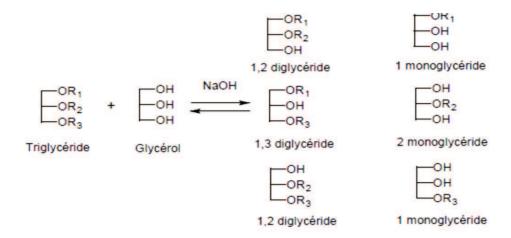


Figure 1.7 : structure chimique des mono et diglycérides [5].

#### • Ester de propylène glycol

Ils sont identiques aux monoglycérides sauf qu'il y a absence d'un hydroxyle en bout de chaine. Ils servent principalement à aérer des pâtes de type cake.

## Monoglycérides lactylés

D'après Graille, [5] Les monoglycérides et les esters de propylène glycol peuvent réagir avec l'acide lactique, ce qui provoque une modification de la partie polaire de l'émulsifiant. Ces émulsifiants sont utilisés pour stabiliser les émulsions et aérer les crèmes foisonnées.

## • Esters du sorbitanne et polysorbates

Les esters sorbitanne sont fabriqués par estérification simultanée et cyclisation du sorbitol avec un acide gras.les applications les plus communes sont les crèmes foisonnées, les blanchisseurs de café et les sauces salade [5].

## 1.5. Balance hydrophile-lipophile (HLB)

Le HLB fut le premier essai de quantification de l'affinité relative d'un surfactif pour l'eau et l'huile. Griffin (1949, 1954) utilisa une méthode expérimentale pour établir l'échelle des HLB.

Le HLB « Hydrophile Lipophile Balance » permet de prévoir le domaine d'utilisation des tensio-actifs. La valeur du HLB est une fonction directe de l'importance de la partie hydrophile dans la molécule

D'après [5] Le HLB d'un émulsifiant est lié à sa solubilité : l'émulsifiant d'HLB peu élevé (inférieur à 9) aura tendance à être soluble dans l'huile. Dans le cas contraire (compris entre 11 et 20), il sera soluble dans l'eau.

## 1.5.1. Intérêt du HLB

La détermination du HLB facilite le choix d'un tensio-actif ainsi que de la phase lipophile il permet aussi de connaître la propriété principale d'un tensio-actif, le tableau suivant donne la relation entre HLB et les domaines d'utilisation des tensio-actifs.

Tableau 1.1: Valeur HLB de surfactants et les fonctions normalement associées Allouche (2003).

Valeur HLB	Fonction
3-6	Emulsion eau dans huile (E/H)
7-9	Agent mouillant
8-13	Emulsifiant huile dans eau (H/E)
13-15	Détergent
15-18	Solubilisant

## 1.5.2. Détermination du HLB d'un tensio-actif

Les émulsifiants sont avantageusement utilisés en mélange : la valeur HLB d'un mélange binaire se calcule en première approximation par la relation linéaire suivante :

$$\label{eq:hlbmelange} \begin{split} \text{HLB m\'elange} &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} \text{HLB}_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \text{HLB}_2 \end{split}$$

m<sub>1</sub>: masse du tensioactif 1 dans la formulation (kg),

m<sub>2</sub>: masse du tensioactif 2 dans la formulation (kg),

HLB1 : valeur HLB du tensioactif 1,

HLB2: valeur HLB du tensioactif 2.

## 1.5.3. HLB requis

Contrairement au HLB qui est une caractéristique des tensio-actifs, le HLB requis appelé aussi HLB optimal ou critique est une caractéristique des phases lipophiles.

Tout comme le HLB, le HLB requis peut être obtenu en additionnant plusieurs phases lipophiles de différents HLB en utilisant l'équation expérimentale du HLB. Cette valeur correspond au HLB M donnant un maximum de stabilité de l'émulsion H/E.

De nombreuses relations sont utiles pour comparer des surfactifs d'une même famille dans des conditions de température, concentration et salinité déterminées, mais elles présentent des imprécisions considérables si on veut comparer des surfactifs de familles différentes.

D'après la définition de Griffin, un surfactif de HLB = 10 possède une affinité juste équilibrée pour l'eau et pour l'huile.

## 1.5.4. Le choix de l'émulsifiants

Le premier critère est la réglementation du pays ou est fabriqué le produit alimentaire émulsifié, il convient de bien vérifier la liste positive des émulsifiants autorisés pour l'application désirée. Sur le plan technique, l'émulsifiant est le plus souvent ajouté à la phase continue. Les émulsifiants hydrophiles (haut HLB) se dispersent facilement dans l'eau. Les émulsifiants lipophiles (bas HLB) sont plus facilement solubles dans la phase grasse.

## 1.6. Propriétés et caractéristiques des émulsions

## 1.6.1. Tension interfaciale

Pour qu'il y ait formation d'une émulsion, il faut que la tension interfaciale entre les deux liquides soit faible. L'existence à l'interface d'une énergie libre de surface permet d'énoncer la condition thermodynamique de l'émulsion : il faut que cette énergie libre soit minimale et le système réagira dans ce sens essentiellement en tendant à réduire l'aire interfaciale.

Plus la tension interfaciale est faible et moins l'énergie à mettre en œuvre est grande, ce qui aboutit à une émulsion facilement réalisable. L'énergie permet de réaliser une émulsion en créant des interfaces, mais au cours du temps le système évolue dans le sens inverse et tend à retourner à son état initial [5].

Il conviendra donc de réduire au maximum ce processus de retour à l'état initial.

## 1.6.2. La microscopie optique

La microscopie optique est une technique d'observation directe permettant de caractériser des systèmes colloïdaux. Elle permet d'obtenir des informations, certes qualitatives, mais souvent essentielles à la compréhension générale des systèmes.

Dans le cas des émulsions contenant des substances cristallisées, la microscopie permet d'estimer la taille moyenne des gouttes, de visualiser la forme des gouttes, d'identifier certaines instabilités comme la floculation ou la coalescence partielle.

## 1.6.3. La conductivité

La nature de la phase externe peut être déterminée par des mesures de conductivité. En effet, dans la majorité des cas, l'eau, contrairement à l'huile, contient un électrolyte. La conductivité de la phase aqueuse est donc 100 à 1000 fois plus élevée que celle de l'huile. La valeur de la conductivité d'une émulsion dépendant de sa phase externe, il est donc relativement facile de déterminer si l'émulsion est de type E/H ou de type H/E.

La conductivité permet aussi l'interprétation des phénomènes observés pour les émulsions, notamment pour détecter l'inversion de phase au cours d'un procédé d'émulsification [9,10,11].

## 1.6.4. La Rhéologie

La rhéologie des émulsions constitue un sujet de recherche important dans le domaine de la rhéologie, puisqu'elles conditionnent une large gamme d'applications industrielles que se sois dans le domaine pharmaceutique, cosmétique ou alimentaire. Nous avons consacré le troisième chapitre à la rhéologie vue son important rôle dans la caractérisation des émulsions.

## 1.6.5. La Granulométrie

Une des propriétés importantes des émulsions est la taille des gouttes, qui peut être déterminée par une méthode de mesure appelée « granulométrie ». La taille des gouttes est particulièrement représentative des conditions d'agitation et de formulation dans lesquelles l'émulsion a été élaborée.

Dans la plupart des cas, une émulsion contient des gouttes de tailles différentes, notamment à cause du caractère partiellement ou totalement aléatoire des procédés d'agitation. Il faut alors fournir non pas une valeur, mais une distribution de tailles de gouttes qui représente un inventaire statistique de la population présente dans l'émulsion.

L'allure de la distribution est une information importante dans la mesure où elle influence d'autres propriétés telles que la viscosité ou la stabilité [12]. Le diamètre d'une particule ne suffit pas toujours pour caractériser celle-ci.

La rhéologie des poudres, la mécanique des suspensions, la compacité d'un lit dépendent aussi de sa forme. Faute de mieux, on se contente en général d'une appréciation qualitative : particule sphéroïdale, anguleuse, lamellaire, etc.

La distribution peut être donnée en volume ou en nombre et est découpée en classes réparties de façon logarithmique sur la plage de tailles disponible. A partir de ces distributions, sont calculés les diamètres caractéristiques tels que :

- Le d<sub>(0.1),</sub> qui représente le diamètre pour lequel 10% de la population des particules ont des diamètres inférieurs.
- Le d<sub>(0.5)</sub>, qui représente le diamètre pour lequel 50% de la population des particules ont des diamètres inférieurs.
- Le d<sub>(0.9)</sub>, qui représente le diamètre pour lequel 90% de la population de particules ont des diamètres inférieurs.

## 1.6.5.1. Méthode d'analyse granulométrique

Il existe de nombreuses techniques pour déterminer la granulométrie d'une émulsion (c'est-à-dire déterminer la distribution en taille des gouttelettes formées). L'observation directe ou la photographie microscopique optique est la méthode la plus simple et la seule qui peut se considérer comme absolue ; elle permet à l'opérateur de prononcer un jugement subjectif concernant le diamètre ou la forme des gouttes.

## 1.6.6. Stabilités des émulsions

Le concept de stabilité n'est pas simple à définir en raison du nombre de phénomènes intervenant dans la déstabilisation d'une émulsion. On parle plutôt de processus de déstabilisation, lesquels auront des répercutions sur la structure et les propriétés du système.

Une émulsion peut devenir instable à cause de plusieurs types de processus physiques et chimiques. L'instabilité chimique a comme conséquence le changement de la structure chimique des molécules (dégradation, oxydation).

L'instabilité physique a comme conséquence le changement de la distribution spatiale ou de l'action structural des molécules [13].

Les mécanismes de déstabilisation physique des émulsions sont le crémage, la floculation, la coalescence et le murissement d'Ostwald (figure 1.8).

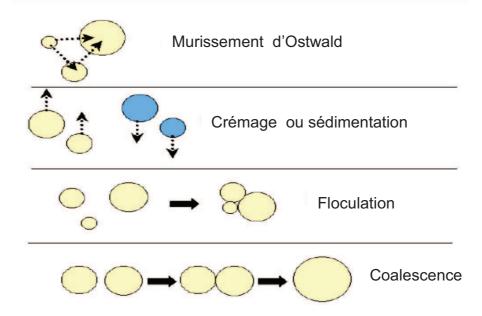


Figure 1.8 : processus de déstabilisation physique d'une émulsion [14].

#### 1.6.6.1. Le mûrissement d'Ostwald

La pression étant supérieure dans les gouttes de faible rayon, la matière va donc spontanément diffuser des plus petites gouttes vers les plus grosses. Le transfert de matière entre les gouttes de la phase dispersée s'effectue par diffusion moléculaire à travers la phase continue. Ce mécanisme se produit dès qu'il existe une légère solubilité (à l'échelle moléculaire) de la phase dispersée dans la phase continue [14]. Le mûrissement d'Ostwald se traduit donc par la diminution du diamètre des petites gouttes jusqu'à leur disparition complète et par l'augmentation du diamètre des plus grosses (figure 1.9).

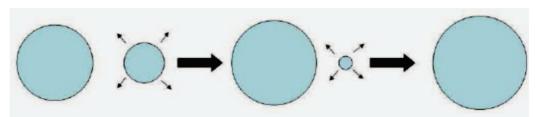


Figure 1.9: Mûrissement d'Ostwald [14].

## 1.6.6.2. <u>Sédimentation et crémage</u>

Sont deux formes de séparation gravitationnelle. Le crémage est lié au déplacement des gouttelettes vers la surface de l'émulsion, du fait de la moindre densité, la sédimentation est liée à leur déplacement vers le fond de l'émulsion du fait de leur plus forte densité.

Ce type de séparation est considéré comme un défaut de qualité des émulsions et peut être facilement repéré par la présence d'une couche optiquement opaque riche en gouttelettes et celle d'une couche moins opaque possédant une densité plus faible de gouttelettes.

Ces deux couches ont des textures différentes, la première étant plus visqueuse que la seconde. L'impression en dégustation est également différente, une partie présentant un caractère aqueux, alors qu'un échantillon pris dans la seconde zone paraitra trop riche en matières grasses. Enfin, la séparation gravitationnelle peut n'être qu'un prélude à une altération plus importante telle que la floculation ou la coalescence [12].



Figure 1.10 : Sédimentation et crémage d'une suspension [11].

Sous l'action de la loi d'Archimède la phase dispersée monte lentement en fonction de la densité des gouttelettes, qui restent séparées les unes des autres (cas des émulsions huile/eau). La vitesse de déplacement d'une gouttelette est donnée par la loi de stokes :

$$V = \frac{kD^2\Delta\zeta}{\eta}$$

D : diamètre des gouttelettes

 $\Delta \xi$ : Différence de densité des deux phases

η: viscosité de la phase continue

k : Accélérateur de la pesanteur

## 1.6.6.3. Floculation ou coagulation

La floculation est un mécanisme de déstabilisation selon lequel les gouttelettes d'huile s'agrègent entre elles sans changement de leur diamètre.

La floculation est grandement influencée par la fraction de la phase dispersée, la viscosité de la phase continue et l'interaction entre les gouttelettes. Elle est aussi influencée par la taille des gouttelettes, la distribution de leur taille et l'épaisseur de la couche d'émulsifiant adsorbée. La floculation des émulsions peut se produire selon deux mécanismes : la formation de ponts entre les gouttelettes par l'émulsifiant ou la formation de canaux entre les gouttelettes afin d'expulser un polymère incompatible [13].

## 1.6.6.4. Coalescence ou rupture de l'émulsion

La coalescence est un phénomène qui se produit lorsque les gouttelettes en contacte perdent leur intégrité pour se transformer en gouttes de plus grand volume.

La coalescence commence comme la floculation, mais les gouttelettes en contacte grossissent, ce qui accélère la sédimentation ou le crémage, et aboutit à une stabilisation du système sous forme d'un milieu possédant deux couches séparées de caractéristiques homogènes. Contrairement à la floculation ce dernier phénomène est toujours néfaste à la qualité de l'émulsion [12].

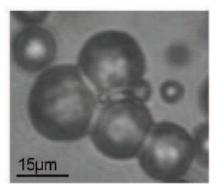


Figure 1.11 : Goutte partiellement coalescées [14].

Afin d'éviter la coalescence, les forces de répulsions résultant des charges résiduelles sur les gouttelettes doivent être supérieures aux forces attractives de van der Waals. La présence de protéines sur les gouttelettes permet de contrôler ce type d'instabilité [15].

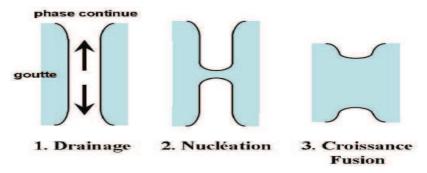


Figure 1.12 : Etapes du processus de coalescence [14].

Dans les cas de floculation et de coalescence, la présence de tensio-actif à l'interface provoque une action répulsive entre les gouttes et influe sur le drainage du film interfacial. Il existe trois types de répulsion.

La répulsion électrique dans le cas de tensioactif ioniques, est induite par les charges des molécules adsorbées à l'interface. La théorie DLVO (nom donné d'après les auteurs ayant proposés cette théorie d'abord par Derjaguin et Landau 1941 puis par Verwey et Overbeek 1948) rend compte des phénomènes mis en jeu, résultant de la compétition entre les forces de répulsion électrique et les forces d'attraction de Van der Waals qui dépendent du volume des gouttes.

La répulsion stérique, le cas le plus commun, est associée à l'utilisation de tensio-actifs non ioniques. Cette répulsion résulte de l'encombrement des molécules au niveau le film interfacial [16,17].

Enfin, il existe un troisième cas, celui de la répulsion entropique correspondant le plus souvent à l'utilisation de surfactif polymère. Cette répulsion est liée à l'organisation moléculaire à l'interface et aux intéractions entre le surfactif et la phase continue qui évoluent lorsque les gouttes se rapprochent [18].

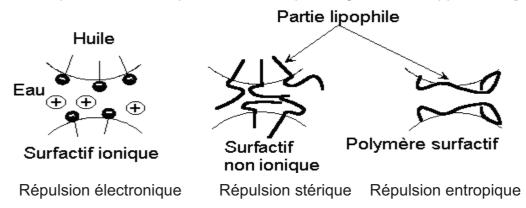


Figure 1.13 : Trois cas de répulsions entre deux gouttes [14].

## 1.6.6.5. Évaluation de la stabilité des émulsions

Selon le mécanisme de déstabilisation, la stabilité des émulsions peut être évaluée de différentes façons. L'observation visuelle des émulsions au long d'un entreposage d'une durée déterminée peut permettre de voir l'apparition de phases lipidique ou aqueuse.

L'apparition d'une phase lipidique est indicatrice de coalescence alors que l'apparition d'une phase aqueuse au bas d'une émulsion est plutôt un indice de floculation [19].

Les différents effets sont bien entendu à prendre à compte, à suivre voire à réguler au mieux afin d'être capable de donner et de maintenir une texture adéquate au produit. Les méthodes de mesure rhéologiques sont alors les même que celles qui sont utilisées pour les liquides ou les suspensions, sachant que les émulsions sont des produits fragiles et que les phénomènes de surface y sont particulièrement importants.

## 1.7. Les procédés d'émulsification existants

Produire une émulsion de deux phases liquides non miscibles nécessite généralement l'apport d'une certaine quantité d'énergie fournie par un système d'agitation. Cette énergie d'agitation permet de déformer et de rompre les gouttes, augmentant ainsi l'aire interfaciale entre la phase dispersée et la phase continue.

La rupture des gouttes et les propriétés de l'émulsion qui en résultent sont alors conditionnées, non seulement par les conditions d'agitation (position et types d'agitateurs, vitesse, temps d'émulsification, etc) mais aussi par les conditions de formulation.

D'autres facteurs peuvent intervenir comme la viscosité de l'une et/ou l'autre des deux phases, ou encore le rapport volumique de ces deux phases.

Les procédés de mise en contact de deux phases sont, soit des procédés caractérisés par des temps de contact brefs entre fluides (procédés continus ou semi-continus, où une phase est partiellement ou totalement recyclée), soit des procédés nécessitant de longs temps de séjour où les deux phases sont intimement mélangées par agitation (procédés continus ou discontinus).

## 1.7.1. Mobiles d'agitation et caractérisation des écoulements

#### 1.7.1.1. Géométries d'agitation et de mélange

De nombreux mobiles d'agitation peuvent être utilisés dans les procédés d'émulsification. Ils sont généralement choisis en fonction de la viscosité des fluides et les caractéristiques de l'écoulement peuvent être différentes d'une géométrie à l'autre. Les propriétés de l'émulsion au cours ou en fin de procédé dépendent non seulement du type d'agitateur choisi mais aussi des conditions de vitesse de rotation ou de position du mobile dans la cuve [20].

Quelques mobiles les plus fréquemment utilisés sont représentés sur la figure 1.14 Les hélices et les turbines sont employées pour des viscosités de fluide relativement faibles à des vitesses élevées.

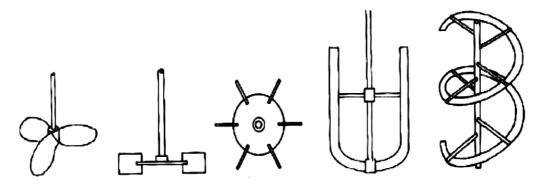


Figure 1.14: Différents mobiles d'agitation et de mélange (de gauche à droite ; hélice à trois pales inclinées, turbine Rushton, ancre, ruban hélicoïdal) [14].

Pour des liquides de forte viscosité, on utilise des ancres ou des rubans hélicoïdaux. Dans certains cas, le couplage des deux géométries permet une meilleure recirculation des fluides. Cependant, ces mobiles ne produisent pas de cisaillement suffisamment important pour permettre une dispersion ou une rupture de gouttes efficace [21].

## 1.7.1.2. Homogénéisation

Cette dernières consiste à homogénéiser l'émulsion en réduisant la taille des particules et en diminuant la polydispersité de l'émulsion, se qui influe positivement sur la stabilité, l'appareil utilisé est appelé homogénéisateur. On peut trouver plusieurs genres d'homogénéisateur, ils sont utilisés selon les lignes de courant créé par les systèmes d'agitation.

Il est par conséquent souvent nécessaire d'ajouter aux outils de macromélange un mobile plus cisaillant tel qu'un rotor/stator (Ultra-Turrax) [22]. Une telle géométrie est exposée dans la figure 1.15.

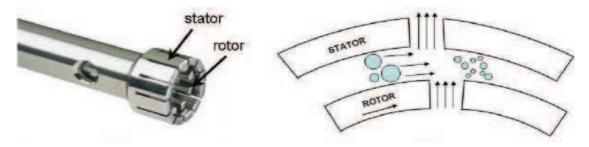


Figure 1.15 : Dispersion par une géométrie rotor/stator type Ultra-Turrax [22]

Le principe est que le fluide est aspiré axialement dans la tête du disperseur pour être éjecté à travers les fentes du rotor/stator. La vitesse étant très élevée et l'entrefer entre le rotor et le stator étant faible, le fluide est soumis à un champ de cisaillement intense, ce qui permet d'obtenir des gouttes de petites tailles [22].

Ce procédé repose sur une action mécanique appliquée au mélange de deux phases de nature différente par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs systèmes rotor/stator parfois simultanément avec des turbines de dispersion.

Le produit est contraint de subir une série de chocs et de cisaillement de tourbillonnements à contre courant.

On distingue plusieurs types d'homogénéisateur, les plus utilisé dans l'industrie sont :

#### a) Homogénéisateur à haute pression

Le liquide est soumis à haute pression (environ 2000 bar) et a une certaine vitesse à travers une vanne d'homogénéisation. Lors du passage dans la vanne, le liquide subit plusieurs cisaillements à travers des filtres ou tout autre système de laminage, qui réduit et homogénéise la taille des globules.

Bien que ce mécanisme fonctionne bien pour les particules liquides et gazeuses, il a ses limites lorsqu'il est utilisé pour les dispersions de matériaux durs et abrasifs, comme les pigments et les matériaux fibreux, tels que purées de fruits, ou d'algues [23].

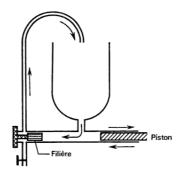


Figure 1.16: Homogénéisateur à haute pression [24].

#### b) Homogénéisateur à ultrason

Lors du fonctionnement la matière est rapidement cisailler et désagréger par action mécanique à haute fréquence, l'objectif est de réduire en petites particules dans un liquide afin d'améliorer l'uniformité et la stabilité des particules, la phase dispersé peut être solide ou liquide. Une réduction du diamètre moyen des particules augmente le nombre de particules individuelles. Cela conduit à une réduction de la distance moyenne des particules et augmente la surface des particules. L'homogénéisation par ultrasons est très efficace pour la réduction de particules molles et dures [23].



Figure 1.17 : Homogénéisateur à ultrason [23].

#### c) Le broyeur a moulins colloïdaux

Ou encore appelé homogénéisateur rotatif, qui comporte un stator et un rotor qui tourne a très grande vitesse. L'émulsion grossière arrive par le haut et sous l'action Combiné de la pesanteur et de la force centrifuge est entrainé entre le rotor et le stator dont l'écartement très réduit à êtes réglé au préalable. Les globules sont ainsi étirés et réduits en globules très fins et très réguliers.

Pour évité les échauffements qui peuvent être très importants, ces appareils doivent être munis d'un système de refroidissement [24].

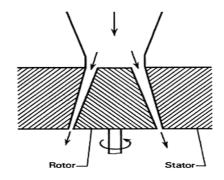


Figure 1.18 : Le broyeur à moulins colloïdaux [24].

#### 1.7.1.3. Régimes d'écoulement

L'agitation des deux phases dans un procédé d'émulsification doit permettre à la fois le cisaillement pour casser les gouttes primaires en gouttelettes, et l'homogénéisation du mélange dans toute la cuve. Les gouttes de phase dispersée subissent généralement un phénomène de coalescence pendant leur circulation puis sont redispersées au voisinage de l'agitateur. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. L'optimisation du procédé est donc souvent délicate et dépend du type d'écoulement ainsi que des propriétés rhéologiques des fluides.

Concernant le régime d'écoulement, celui-ci est défini par le nombre de Reynolds qui, dans une cuve agitée, est :

$$R_{e} = \frac{\rho N D^{2}}{\eta}$$

Où N est la vitesse d'agitation (rad.s<sup>-1</sup>).

D est le diamètre de l'agitateur (m).

ρ est la masse volumique (kg.m<sup>-3</sup>).

η est la viscosité (Pa.s).

Selon Groeneweg *et al* [25], le régime est laminaire pour  $R_e$  (nombre de Reynolds) < 10 et turbulent dans toute la cuve pour  $R_e$  > 10000.

En régime laminaire, les forces d'inertie et la diffusion moléculaire sont négligeables par rapport aux forces visqueuses. Le mobile d'agitation doit occuper une grande partie de la cuve pour assurer un bon macromélange dans lequel les gradients de vitesse sont importants près des surfaces tournantes.

Lorsque R<sub>e</sub> est grand, le régime est turbulent. L'inertie est suffisamment importante pour faire circuler le fluide dans le mélangeur et le ramener vers l'agitateur. Dans la région proche de l'agitateur, des tourbillons assurent la mise en contact des fluides et donc un taux de mélange important. La vitesse de cisaillement est grande et la contrainte est forte dans le courant [25].

#### 1.7.2. Déformation et rupture de gouttes

La déformation et la rupture de gouttes sont deux étapes essentielles dans la formation d'une émulsion. Si l'on considère une goutte isolée, l'agitation doit dans tous les cas imposer un cisaillement conduisant dans un premier temps à sa déformation, puis dans un deuxième temps à sa rupture en gouttes plus petites [14].

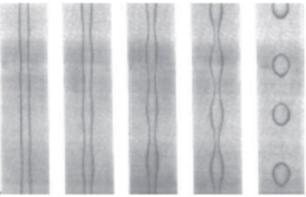


Figure 1.19: Fragmentation d'une goutte isolée [14].

# 1.8. La mayonnaise

# 1.8.1. <u>Définition et origine</u>

Selon le [1] La mayonnaise est une sauce condimentaire obtenue en émulsionnant une ou plusieurs huiles végétales comestibles dans une phase aqueuse constituée par du vinaigre; l'émulsion huile-dans-l'eau étant produite en utilisant du jaune d'œuf de poule. La teneur totale en matière grasse doit être: au minimum 78,5% m/m et celle en jaune d'œuf techniquement pur, (signifie qu'il est toléré 20% d'albumen par rapport au jaune d'œuf): au minimum 6% m/m. La mayonnaise peut contenir d'autres ingrédients facultatifs.

Plusieurs hypothèses ont été émises sur l'origine de la Mayonnaise [5] :

L'hypothèse la plus approuvée est celle qui s'appuie sur la conquête de Mahón, capitale de Minorque par l'amiral français Richelieu en 1756.

En effet, son cuisinier lui aurait présenté cette sauce fabriquée avec les deux seuls ingrédients dont il disposait : l'œuf et l'huile. On suppose que le terme "Mayonnaise" est un dérivé de ce que l'on aurait pu appeler à l'origine "Mahonnaise", venant de Mahón.

Il existe cependant une seconde hypothèse qui consiste à dire que cette sauce pourrait être également originaire de la ville française de Bayonne dont l'expression "Bayonnaise" aurait subi une déformation orthographique.

La troisième hypothèse repose, d'après Carême, sur un dérivé de "magnonaise" (du verbe "magner" ou "manier"). Egalement, d'après Prosper Montagné, le mot serait un dérivé de "moyennaise" (ou "moyeunaise"); "moyen" (ou "moyeu") signifiant jaune d'œuf en vieux français.

Enfin, une dernière hypothèse, plus controversée, émise par le linguiste et historien Nicolas Lepreux, suggère que la mayonnaise proviendrait de la région de Mayenne, et que le "e" se serait mué en "o" au fil du temps.

#### 1.8.2. Valeur nutritionnelle de la mayonnaise

Sauce universellement employée, très grasse, combinant les avantages et les inconvénients nutritionnels de ses deux composants majeurs : le jaune d'œuf et l'huile.

La mayonnaise fait partie des graisses visibles qui composent l'avantdernier étage de la pyramide alimentaire. La mayonnaise est un aliment très riche en matière grasse. Selon la législation française, une mayonnaise contient entre 70 et 80 % de matière grasse et la teneur en jaune d'œuf présent dans la mayonnaise est de 6%. La Mayonnaise couvre 34% des apports caloriques journalier car il y a 721 calories (Kcal) dans 100 gr de Mayonnaise.

La mayonnaise contient donc aussi du cholestérol (116 mg/100g) vu la présence de jaune d'œufs.

Il est important de veiller à consommer de la mayonnaise de manière occasionnelle et en petites quantités. L'étude des vitamines met en valeur un apport considérable en vitamines E, une quantité légère de vitamines B12 et D. L'étude des minéraux montre un apport léger en iode.

Tableau 1.2 : Teneurs pour 100 grammes d'aliment comestible (mayonnaise) [26]

Nom des constituants	Unité	Teneur moyenne
Energie	kcal	721
Eau	g	15,9
Protéines	g	1,36
Glucides	g	1,5
AG saturés	g	17,9
AG monoinsaturés	g	19,4
AG polyinsaturés	g	41,5
Cholestérol	mg	116
Sodium	mg	478
Magnésium	mg	3,1
Phosphore	mg	23
Potassium	mg	34,9
Calcium	mg	10,3
Manganèse	mg	0,05
Fer total	mg	0,6
Cuivre	mg	0,01
Zinc	mg	0,21
lode	μg	18
Rétinol	μg	8,5
Bêta-carotène	μg	80
Vitamine D	μg	0,5
Activité vitaminique E	mg	27,6
Vitamine B1 ou Thiamine	mg	0,02
Vitamine B2 ou Riboflavine	mg	0,03
Vitamine B3 ou PP ou Niacine	mg	0,14
Vitamine B5 ou Acide pantothénique	mg	0,23
Vitamine B6 ou Pyridoxine	mg	0,03
Vitamine B9 ou Folates totaux	μg	14
Vitamine B12 ou Cobalamines	μg	0,39

On trouve dans le commerce d'autres types de préparations il s'agit de sauce froide de type dressing allégée en matières grasses (< 20%) mais contenant toujours du cholestérol. On retrouve également d'autres alternatives allégées à la mayonnaise.

# 1.8.3. <u>Les principales huiles qui entre dans la composition de la</u> mayonnaise

La qualité nutritionnelle de la mayonnaise dépend des huiles qui la composent. Les mayonnaises à base d'huile d'olive ou d'huile de colza apportent des acides gras mono insaturés et acides gras Oméga 3. L'apport d'acides gras essentiels a un rôle protecteur pour les parois des vaisseaux et facilitent la fluidité du sang.

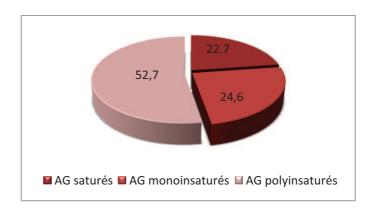


Figure 1.20 : répartition des acides gras dans une mayonnaise commerciale selon [26].

L'huile végétale utilisée à l'unité de fabrication de la mayonnaise SIDNA est une huile commerciale de maque Elio (Cevital) qui selon l'étiquetage est composée d'un mélange d'huile de canola et de soja.

L'huile de colza contient seulement 7 % d'Acides Gras saturés ce qui est relativement faible comparativement aux huiles végétales consommées (environ 11 % pour le tournesol et 14 % pour le soja) cela contribue à son intérêt nutritionnel.

Les AGMI représentent environ 61% des acides gras totaux. L'acide oléique (C18:1) est le constituant majeur de l'huile de colza (58,9%). Après l'huile d'olive, cette huile est donc une source majeure d'acide oléique, à qui l'on prête un rôle hypocholestérolémiant assez controversé [27].

Les deux principaux AGPI de l'huile de colza sont l'acide linoléique (LA) et l'acide α- linolénique (ALA), respectivement précurseurs des familles d'AG oméga-6 et oméga-3 dont ils permettent la biosynthèse.

Ces AG sont considérés comme indispensables car le métabolisme humain ne peut les synthétiser, leur apport doit donc avoir lieu par le biais de l'alimentation.

On les qualifie également d'essentiels car l'organisme a besoin de ces précurseurs métaboliques. Ils interviendraient dans le maintien de l'intégrité cellulaire lors la réponse immunitaire [27] et pourraient jouer un rôle lors de certaines maladies inflammatoires telles que l'arthrite rhumatoïde [28]. De plus, les oméga 3 protégeraient contre l'apparition et la progression de certains cancers, où ils auraient une fonction d'inhibitrice [29,30].

Tableau 1.3 : composition en acides gras, en tocophérol et en phospholipide pour 100 g d'huile d'après [31,26]

Nom des constituants	Unité	Huile de soja	Huile de colza	Huile de tournesol
Energie	kcal	899	900	900
Eau	g	0,1	0,1	0,1
Lipides	g	99,9	100	100
AG saturés	g	14,1	7,59	11,5
AG monoinsaturés	g	20,5	58,9	20
AG polyinsaturés	g	60,5	29,7	64,4
Cholestérol	mg	0	0	0
vitaminique E (alpha-tocophérol)	mg	15	22,5	60,6
Teneur en phospholipides de lécithines brutes déshuilées				
Phosphatidylcholine	%	21,9	24,6	25,4
Phosphatidyléthanolamine	%	13,6	22,1	11
Phosphatidylinositol	%	12,0	14,7	19,4

La répartition des phospholipides est dans le Tableau (1.3), sachant que les huiles végétales sont la source essentielle de tocophérols dans les régimes alimentaires.

L'huile de tournesol constitue une ressource intéressante de tocophérols (60,6 mg pour 100 g d'huile). La graine de soja contient environ 18 % de lipides, l'huile de soja contient 60% d'acide gras polyinsaturés dont 8% d'oméga 3 et 20% d'acide gras monoinsaturés. L'huile de soja est également la principale source de lécithine, largement utilisée par l'industrie agroalimentaire pour ses propriétés émulsifiantes.

La lécithine apporte une quantité importante de choline et d'inositol qui interviennent sur le métabolisme hépatique des graisses, augmentant ainsi le taux des HDL, diminuant les LDL et favorisant l'élimination par le foie du cholestérol en excès. Par ailleurs, le soja ne contient pas de cholestérol.

# 1.8.4. Le jaune d'œuf de poule

Les médecins, les diététiciens ont fait beaucoup pour réhabiliter l'œuf et lui rendre un rôle de premier plan. Le tableau suivant donne l'essentiel de la composition chimique du jaune d'œuf de poule utilisé dans la mayonnaise.

Tableau 1.4 : Composition pour 100 g de jaune d'œuf de poule [2].

Nature	des corps	Valeur
Valeur énergétique k cal		380 à 400
Prot	Protéine (g)	
Glud	ides (g)	0,15 à 0,25
Lipi	des (g)	33 à 34
AG Sa	aturés (g)	11,2 à 11,7
AG Insaturés (g)		18,2 à 19,0
Cholestérol (g)		1,31 à 1,38
Cendres (g)		1,1 à 1,6
Choline (mg)		1 250
	Vitamine A (UI)	800 à 2 500
	Vitamine D (UI)	110 à 450
	Vitamine E (mg)	3,5 à 0,15
	Vitamine K (mg)	0,05 à 0,15
	Vitamine B1 (mg)	275
	Vitamine B2 (mg)	400 à 500
Vitamines liposolubles	Vitamine B3 (mg)	40 à 70
	Vitamine B6 (mg)	300 à 350
	Vitamine B5 (mg)	3 500 à 4 500
	Vitamine B8 (mg)	30 à 60
	Vitamine B9 (mg)	50 à 105
	Vitamine B12 (mg)	2,1 à 5,5

L'œuf est un aliment de référence, excellente source de protides et source modérée de glucides, l'œuf apporte tous les éléments essentiels, les vitamines, les oligoéléments et les minéraux [2], sa teneur en cholestérol limite son utilisation.

#### 1.8.5. Facteurs essentiels de composition

Tous les ingrédients doivent être de bonne qualité et convenir à la consommation humaine. L'eau doit être potable. Les matières premières doivent répondre aux dispositions des normes Codex .Les matières premières doivent être entreposées, traitées et manipulées dans des conditions de nature à préserver leurs caractéristiques chimiques et bactériologiques.

#### 1.8.5.1. Huile

La fraîcheur initiale de l'huile est primordiale du fait que, dans les sauces froides et les mayonnaises, l'huile se trouve exposée à de nombreuses conditions défavorables propres à entraîner une détérioration du produit, par son contact avec l'eau, l'air et les rayonnements de la lumière. Ces trois facteurs sont bien connus pour leur action pro-oxydante.

Le vinaigre, les épices, le sel et autres condiments ne sont pas capables ni de réprimer ni de masquer les flaveurs d'une huiles en voie d'oxydation : ils ont même l'action inverse et exaltent la flaveur propre à l'huile.

Pour une bonne qualité de l'huile, l'absence de cires constitue un point important car celles-ci peuvent cristalliser au cours de la durée de vie du produit et donc provoquer l'instabilité de l'émulsion.

L'huile utilisée doit présenter une bonne conservation organoleptique durant la durée de vie de l'émulsion, car elle se trouve en contact avec certain nombre de facteurs qui favorisent l'auto-oxydation, à savoir les traces métalliques apportées par les différents ingrédients. L'huile de tournesol présente une bonne garantie de stabilité [5].

#### • Rôle structurant de lipides dans la Mayonnaise

La mayonnaise commerciale contient d'habitude 77 à 82 % d'huile qui contribue à la stabilité oxydative et aux propriétés rhéologiques du produit.

La formation de cristaux pendant l'entreposage réfrigéré risquant de casser l'émulsion, l'huile choisie doit être résistante à l'oxydation et totalement liquide à la température du réfrigérateur (4°C) [5].

La quantité d'huile, le nombre et la taille des gouttelettes d'huile déterminent le seuil d'écoulement. Une mayonnaise avec 65% d'huile est perçue comme « maigre » et coule facilement, une mayonnaise avec 80-85% de graisse est perçue comme « sèche » et « caoutchouteuse » ; ces dernières sont préférées par les cuisines de collectivité parce qu'elles ne s'infiltrent pas dans le pain et ne coulent pas sur les salades.

La mayonnaise est une émulsion épaisse du fait de son grand volume de phase interne. Cet état empêche la coalescence des gouttelettes d'huile; si la coalescence se produisait, on observerait la « tombée » de la mayonnaise. Cette structure affecte la perception des flaveurs : les émulsions à forte teneur ont en général une flaveur légère alors que les émulsions à faible teneur en huile ont une flaveur plus prononcée [5].

#### 1.8.5.2. Jaunes d'œufs

Ils peuvent être utilisés sous différentes formes : frais, congelé, en poudre ou concentré. Sous la forme fraîche (coule fraîche), il a le principal inconvénient de la propreté bactériologique qui subit des fluctuations dues principalement aux sources de pollution tout au long de la courte durée de vie du produit. Cet inconvénient peut être limité par l'introduction de sel.

Congelé, le jaune d'œuf présente l'avantage d'avoir une bonne qualité bactériologique, une constance dans la régularité de la couleur par sélection des lots. Mais l'utilisation de cette forme nécessite un appareillage supplémentaire pour la fabrication.

Le jaune d'œuf en poudre, apparu sur le marché il y a plus de vingt ans, présente des qualités et performances comparables à celles du jaune d'œuf congelé. Cette forme est d'un emploi très facile présentant une bonne propreté bactériologique et le stockage ne nécessite pas de conditions particulières.

La forme de concentré liquide à pâteux obtenu par ultrafiltration est la plus récente. Mélangé à du sel et /ou du sucre, le produit peut être conservé plusieurs mois à température ambiante et sa valeur gustative est très voisine de celle du jaune d'œuf frais.

#### • Rôle du jaune d'œuf dans la mayonnaise

Le jaune d'œuf de poule contient de l'eau (8,0-9,2 g par œuf), des protéines (2,7 à 3,2g par œuf), et des lipides (6,0 à 6,8 g par œuf) dont 0,24 à 0,27 g de cholestérol par œuf (soit 1,31 à 1,38 g de cholestérol pour 100 g de jaune d'œuf) ainsi que de la lécithine [2].

Les composants actifs de la lécithine (et donc aussi ses propriétés physiques) sont les phospholipides dont la phosphatidylcholine (PC), la phosphatidyléthanol-amine (PE) et le phosphatidylinositol (PI).

La lécithine d'oeuf, par exemple, contient 69% de phosphatidylcholine et 24% de phosphatidyléthanolamine, tandis que la lécithine de soja contient 21% de phosphatidylcholine, 22% de phosphatidyléthanolamine et 19% phosphatidylinositol (quantités à peu près égales) [32].

La phosphatidylcholine a des propriétés de stabilisation huile/eau, alors que la phosphatidyléthanolamine, et, dans une moindre mesure la phosphatidylinositol ont des propriétés émulsifiantes eau/huile [33].

Une lécithine, molécule tensioactive contenue dans l'œuf possède une partie hydrophile (la tête) et une partie hydrophobe (la chaîne carbonée). Elle est dite amphiphile.

Lorsqu'on mélange l'huile et le jaune d'œuf, on mélange donc de l'huile, de l'eau et des lécithines. Les molécules tensioactives créent un film séparant les milieux eau et air.

Dans la mayonnaise l'émulsion est stable car les chaînes hydrophobes des tensioactifs (aussi appelées lipophiles) sont liées à des gouttelettes d'huile et la tête hydrophile est liée aux molécules d'eau (figure 1.21).

Il se forme alors, comme schématisé, de petits agrégats appelés micelles. Ces micelles se dispersent dans la phase aqueuse et les têtes des tensio-actifs portant la même charge se repoussent.

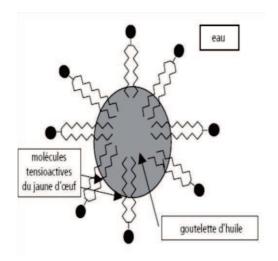


Figure 1.21 : formation de micelles de l'émulsion de mayonnaise [31]

Les têtes des lécithines, hydrophiles, forment alors des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, ce qui évite leur coalescence.

#### 1.8.5.3. Moutarde

La moutarde est ajoutée comme ingrédient pour apporter une note particulière à la valeur gustative du produit fini, mais elle participe aussi à la formation de l'émulsion [5].

#### 1.8.5.4. Vinaigre

La masse molaire de l'acide acétique est égale à 60,05, il est miscible à l'eau en toute proportions sa formule chimique  $C_2H_4O_2$  (figure 1.22) ,il est utilisé en concentrations élevées dans le cas des mayonnaises sous trois formes : vinaigre d'alcool, vinaigre de vin et vinaigre de cidre, cet ingrédient joue un rôle dans la valeur gustative du produit fini et permet d'obtenir une bonne propreté bactériologique, les mayonnaises, sauces et vinaigrettes étant des produits relativement fragiles dans ce domaine.

Des études effectuées ont mis en évidence l'existence d'un lien étroit entre le pH, les teneurs en acide acétique, le sel et le sucre du produit d'une part, et, d'autre part, le risque potentiel de contamination par les levures, et les moisissures.



Figure 1.22 : formule chimique de l'acide acétique

Les chercheurs ont abouti à la conclusion que, pour être acceptable, la définition du produit intrinsèquement stable doit stipuler que ne s'y développent pas de microorganismes résistant à l'acide acétique. La quantité d'eau pour les micro-organismes est importante et certains ingrédients comme le jaune d'œuf sont parfois contaminés.

En général, il s'agit de produits qui sont acides et donc relativement stables. Cependant, dans certaines sauces peu acides, peuvent se développer des bactéries pathogènes comme Salmonella. Des lactobacillus sont fréquemment rencontrés dans les sauces et leur développement peut conduire à une acidification trop importante du produit rendant la consommation désagréable. Ici encore, la formulation et particulièrement la concentration en acide acétique et en chlorure de sodium conditionnent la stabilité des produits [5].

#### Rôle du vinaigre

Le micro-organisme le plus résistant à l'acide acétique, la moisissure moniliella acetoabutans, respectant une bonne hygiène et cette contamination est, en général, rare. Les taux de concentration d'acide acétique, de sel, de sucre auxquels le développement des micro-organismes les plus résistants (autre que la moniliella) est arrêté, compte tenu d'un pH compris entre 3,0 et 4,5.De plus le vinaigre a le rôle d'agent aromatisant.

#### 1.8.5.5. Le sel

Dans le sel de cuisine (Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>), les ions sodium Na<sup>+</sup>ont une charge opposée à celles des groupes phosphates, les extrémités polaires des lécithines.

Le sodium neutralise donc ces groupes chargés négativement. Au contraire, les ions chlorure Cl<sup>-</sup> neutralisent les charges positives des atomes d'azote. Cela diminue les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires des micelles. Ces dernières sont donc moins stables.

D'autre part 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 en faible quantité, on augmente la charge électrique de ces micelles et celles-ci se repoussent davantage, augmentant ainsi la stabilité de la mayonnaise et d'ajuster la viscosité en modifiant le caractère ionique d'une formulation

#### 1.8.5.6. Additifs conservateurs

Un additif conservateur est toute substance, non consommée en tant que denrée alimentaire et habituellement non utilisée comme ingrédient, possédant ou non une valeur nutritive, que l'on incorpore à un aliment en vue d'accroitre sa sécurité et sa stabilité microbiologiques [33].

Ils inhibent la croissance des bactéries et des champignons et ont aussi une action sur la germination des spores bactériennes, parmi les conservateurs utilisés dans l'élaboration de la mayonnaise :

#### 1.8.5.6.1. Sorbates de potassium

Les sorbates de potassium (E202) dont la formule chimique C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>K sont actifs jusqu'à pH 6,5, contrairement à la plupart des autres acides faibles, ce qui augmente fortement leur intérêt. Leur pouvoir antibactérien est sans doute réel, mais moins affirmé que leur action antifongique, Les doses prescrites sont assez élevées allant de 1000 à 2000 mg/kg [32].

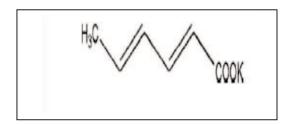


Figure 1.23 : Formule chimique du sorbate de potassium.

#### Description

Le sorbate de potassium se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche avec une légère odeur. Le matériau en vrac doit être stocké dans un récipient bien fermé, à l'abri de la lumière, à une température ne dépassant 40C°.

Une certaine perte de l'activité antimicrobienne a lieu en présence de tensioactifs non ioniques [32].

#### 1.8.5.6.2. Benzoates de sodium

Les benzoates de sodium (E211) dont la formule  $C_7H_5NaO_2$  ont un effet contre les bactéries mais aussi contre les levures et dans une moindre mesure les moisissures ils sont actifs jusqu'à pH 4,5 ce qui limite leur application. Les benzoates sont préférés à l'acide benzoïque car leur solubilité dans l'eau est meilleure seuls ou avec le sorbate, ils sont utilisés dans les sauces à des doses de 150 à 1000 mg/kg [33]. Toutefois, dans certaines applications, il peut donner un goût désagréable à un produit.

Figure 1.24 : formule chimique du benzoate de sodium

#### Description

Le benzoate de sodium se présente sous forme d'une poudre blanche granuleuse ou cristalline, légèrement hygroscopique. Il est inodore, ou avec une légère odeur de benjoin et a un goût désagréable salé [32]

#### 1.8.5.7. Agents stabilisants

Les épaississants et gélifiants alimentaires, parfois appelé gommes hydrosolubles ou hydrocolloïdes, sont des molécules qui se dissolvent ou se dispersent aisément dans l'eau pour aboutir à une augmentation très grande de la viscosité, avec, quelquefois, un effet gélifiant.

En dehors de ce pouvoir épaississant ou gélifiant, ces macromolécules peuvent jouer des rôles très divers, notamment en tant que stabilisant des émulsions et suspensions, rétenteurs d'eau, complexant des protéines.

La plupart des polyosides possèdent la propriété d'augmenter considérablement la viscosité du milieu aqueux pour de faibles concentrations, souvent inferieur à 1 %. Ce pouvoir épaississant est très élevé pour la gomme xanthane, les alginates et les galactomanannes.

Parmi les agents stabilisants utilisés dans la fabrication de la mayonnaise : Acide alginique et ses sels, gomme xanthane, pectine, carraghénanes, gomme de guar, farine de caroube seuls ou en combinaison [33].

#### 1.8.5.7.1. Gomme guar E412

Cyamopsis tetragonolobus, Le guar est une herbe annuelle cultivée en inde, au Pakistan, en Amérique centrale et au Etats-Unis. Apres élimination du germe et des enveloppes, la graine est broyée et « la gomme guar » se présente en poudre blanc crème donnant avec l'eau une solution de viscosité variable. Ces gommes sont des galactomannanes formés par un enchaînement linéaire de β-D mannose liés en 1-4 avec des branchements constitués d'une seule unité α-D galactose liée en (1-6). La gomme guar compte en moyenne une unité galactose pour deux mannoses [33].

Le procédé de fabrication de ces gommes est simple puisqu'il consiste seulement en la préparation d'une farine, par procédé mécanique. On trouve également des extraits, obtenus par solubilisation à chaud de la matière première, puis filtration pour éliminer les insolubles. C'est l'agent épaississant le moins cher de tous.

L'intérêt industriel majeur des galactomannanes est leur capacité à produire un épaississement appréciable des solutions pour des faibles concentrations. Ils sont fréquemment utilisés en synergie avec d'autres polysaccharides dont ils modifient la fonctionnalité. Leur utilisation est également fréquente pour contrôler ou prévenir la synérèse des produits épaissis. La gomme de guar montre une importante viscosité à faible cisaillement, mais elle est fortement rhéofluidifiante.

La thixotropie est faible pour les concentrations inférieurs à 0,3%, elle devient importante avec l'augmentation de la concentration à 1% [32].

La gomme guar semble comme les fibres alimentaires interfèrer dans le métabolisme des glucides et des lipides, en diminuant la glycémie postprandiale, la cholestérolémie et les LDL. Elle est donc proposée dans le régime de certains sujets diabétiques ainsi que dans des régimes hypocholestérolémiant [34].

Soluble dans l'eau froide ou chaude, se disperse et gonfle immédiatement pour former une solution très visqueuse. Dans les applications alimentaires, La stabilité bactériologique est assurée par l'acide benzoïque, acide citrique, benzoate de sodium, ou l'acide sorbique peut être utilisé [32].

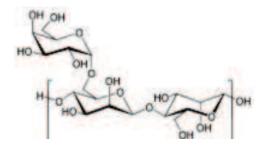


Figure 1.25 : Structure chimique de la gomme guar

#### Utilisation

La gomme de guar est un additif alimentaire (E412) largement utilisé dans l'industrie agro-alimentaire. Elle permet notamment d'alléger certaines préparations en remplaçant le rôle de l'amidon, de sucres ou de matières grasses.

La gomme de guar est utilisée comme épaississant, stabilisant et émulsifiant dans les aliments grâce à sa texture uniforme et ses propriétés pour former des gels. Elle peut être utilisée dans les sauces, soupes, crèmes glacées et sorbets, produits de boulangerie et de pâtisserie, poudres, etc. [33]

#### 1.8.5.8. Additifs antioxygènes

Les antioxydants sont définis par Halliwell [35] comme « toute substance qui, en faible concentration par rapport au substrat susceptible d'être oxydé, prévient ou ralentit l'oxydation de ce substrat ».

La protection contre l'oxydation de l'huile est souvent nécessaire, car la dégradation oxydative des lipides présente des inconvénients organoleptiques, nutritionnels et hygiéniques.

Cette dégradation oxydative, appelée "rancissement", a des conséquences économiques considérables, puisqu'elle va conduire à la production de denrées alimentaires (mayonnaise) inconsommables [35].

#### 1.8.5.8.1. Acide citrique E330

L'acide citrique de masse molaire 210.14 il se présente en cristaux incolores ou translucide, ou comme un cristallin blanc. Il est inodore et a un goût fort d'acide. L'acide citrique est largement utilisé dans les formulations des produits alimentaires, principalement pour ajuster le pH des solutions. Il est aussi utilisé en tant qu'agent acidifiant; antioxydant; agent chélateur des métaux ; exhausteur de goût et conservateur.

Le matériau en vrac monohydraté ou anhydre doit être conservé dans des contenants hermétiques dans un endroit frais et sec. L'acide citrique est incompatible avec le tartrate de potassium, carbonates alcalino-terreux et les bicarbonates, les acétates et les sulfures, agents oxydants, bases, agents réducteurs, et les nitrates.

Figure 1.26 : formule chimique de l'acide citrique

L'acide citrique est naturellement présent dans un certain nombre d'espèces végétales et peut être extrait à partir de jus de citron, qui contient 8.5% d'acide citrique.

L'acide citrique anhydre peut aussi être produit industriellement par fermentation mycologique de solutions de sucre brut, comme la mélasse, en utilisant des souches d'Aspergillus Niger.

D'autres ingrédients influençant les caractéristiques physiques et organoleptiques peuvent être ajoutés : eau, sucres, lait et produits laitiers, protéines végétales, fruits et légumes et leur jus, produits à base de viande et de poisson, épices, aromates et condiments, matières amylacées, arômes.

# 1.9. Processus de fabrication de la mayonnaise

#### 1.9.1. Fabrication en discontinu

Le processus discontinu consiste à préparé la phase aqueuse en hydratant simplement les ingrédients solubles dans l'eau. Par la suite se fait l'ajout de jaune d'œuf le mélange est assuré avec une agitation à vitesse moyenne. Enfin l'huile est ajoutée par petites quantités à la phase précédente. L'huile est mélangée à l'aide d'un mélangeur à vitesse élevée.

Les avantages sont la simplicité du processus et sa flexibilité extrêmes. Les types de machines sont : Koruma, Stephan Kutter, plantes Fryma.

#### 1.9.2. Fabrication en continue

Contrairement aux fabrications discontinues, elles ont l'avantage d'être en mesure de fonctionner sans interruption. La totalité de la fabrication, jusqu'à l'obtention du produit fini, se déroule dans des conduites fermées, des pompes doseuses fermées il n'y a pas d'infiltration d'air et par conséquent une désaération supplémentaire n'est plus nécessaire. Mais ils sont seulement économiques pour de grandes quantités. Ses types de machines sont: Kombinator Schröder

#### 1.9.3. <u>Fabrication en semi-continu</u>

Dans ce procédé une pré-émulsion est formée dans une cuve de mélange à l'aide d'un mélangeur approprié. Ensuite intervient l'émulsion dans le broyeur colloïdal dans lequel se forme la consistance typique de la mayonnaise. Il faut terminer par une désaération ou bien fabriquer la pré-émulsion sous vide.

Le procédé discontinu ou fabrication par charge est le procédé de choix pour la production de la mayonnaise à l'échelle semi-artisanale. Selon ce procédé, le processus de fabrication dans une installation de type FRYMA se déroule sous vide de la manière suivante (figure 1.27) :

Etant une émulsion, deux phases sont nécessaires à la fabrication de la mayonnaise. La formulation de ces phases se fait de la manière suivante:

#### Préparation de la phase aqueuse

La phase aqueuse est constituée de l'eau et du vinaigre ainsi que des additifs qui y sont solubles tels que: le sel, le sucre, les aromates, les conservateurs etc....

#### • Préparation de la phase grasse

La phase grasse est constituée de l'huile dans les proportions définies selon la recette ainsi que des auxiliaires de fabrication qui y sont solubles tels que: l'émulsifiant, les vitamines, les arômes. La préparation proprement dite de la phase grasse consiste à dissoudre les additifs dans l'huile.

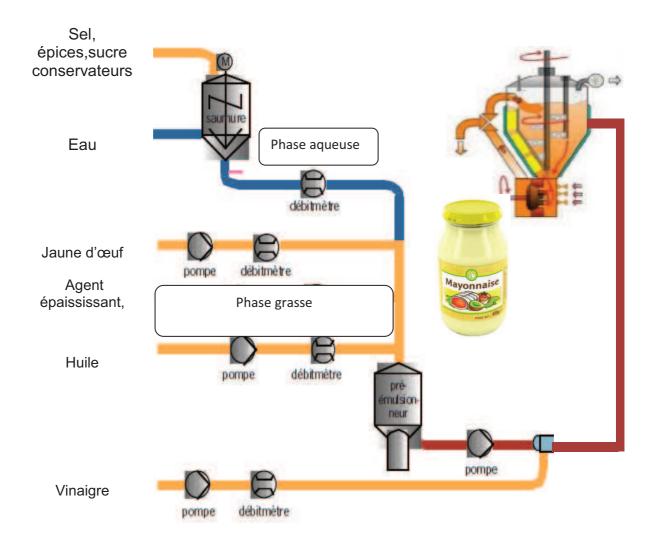


Figure 1.27: processus de fabrication de la mayonnaise (entreprise SIDNA).

Un contrôle basé sur les bonnes pratiques de fabrication (GMP = **G**ood **M**anufacturing **P**ractices) ainsi que sur la qualité des matières premières, particulièrement les œufs, est décisif pour la qualité du produit fini. Il ne faut, en outre pas oublier le contrôle de l'air ainsi que des emballages utilisés.

Pour le conditionnement, la parfaite propreté des récipients d'emballage est absolument indispensable. Les bocaux en verre offrent l'avantage de la facilité d'entretien et de la neutralité vis à vis du milieu acide.

# 1.9.4. <u>Observation au microscope de la mayonnaise à différents</u> stades de la fabrication

D'après l'état structurel de la mayonnaise observée à l'aide d'un microscope ordinaire, on peut acquérir les informations nécessaires sur sa morphologie, d'où l'interprétation des trois états de la mayonnaise, au cours de sa formation.

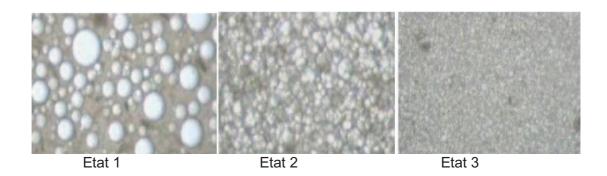


Figure 1.28 : l'observation microscopique d'une mayonnaise à différentes étapes de sa fabrication.

La structure est au départ désordonnée, formée de particules de tailles différentes (la structure est hétérogène). Ce colloïde est un gel fragile avec des liaisons faciles à rompre, entre particules ou groupes de particules.

Après homogénéisation, le mouvement des molécules devient quasiment impossible (inerte), la taille des gouttelettes est infiniment petite, quant à la surface de séparation elle est très importante, ceci représente le cas le plus favorable. On observe que les gouttelettes d'huile deviennent de plus en plus fines, c'est ainsi que se stabilise la mayonnaise.

# 1.10. Conclusion

De manière générale, les émulsifiants sont constitués de substances amphiphiles dont la structure chimique comporte à la fois des fonctions hydrophiles et hydrophobes. Se plaçant à l'interface huile/eau, ces molécules contribuent à augmenter la stabilité d'un système thermodynamiquement instable. La mayonnaise est un exemple typique d'émulsion, de type h/e ou la quantité d'huile dépasse celle de l'eau.

# CHAPITRE2 INGREDIENTS DE SUBSTITUTION Lécithine&lactosérum

# 2.1. Introduction

Dans ce chapitre nous avons évoqué les deux ingrédients majeurs qui ont servies à l'élaboration de mayonnaise diététique en substitution au jaune d'œuf, à savoir la lécithine de soja et le lactosérum qui sont tout les deux des sous produits qui dérivent de l'industrie agro-alimentaire.

La première partie a été consacrée à la lécithine de soja, à savoir son moyen d'obtention, ses principales utilisations en alimentation humaine, ses différentes propriétés et ses caractéristiques.

La lécithine de soja a connu un essor considérable dans l'industrie agroalimentaire, avec le développement de la culture de soja et l'augmentation de la consommation de l'huile de soja. Ses propriétés émulsifiantes permettent de l'utiliser comme additif alimentaire (E322). Sa non-toxicité prouvée la fait aujourd'hui reconnaître comme un aliment de nature lipidique à part entière.

Nous avons parlé à la seconde partie du lactosérum de ces sources industrielles, de ses différents types, de sa composition et intérêts industriels.

L'intérêt de ce chapitre est de mieux connaître ces deux ingrédients afin de permettre leur valorisation, aussi pour justifier leur utilisation dans l'élaboration de mayonnaise.

# 2.2. La lécithine de soja

# 2.2.1. Définition

Le soja également appelé soya est une fabacée herbacée annuelle, d'origine asiatique, dont la culture industrielle s'est étendue, il y a cinquante ans aux États-Unis et au Brésil. Le soya est sans doute le végétal le plus cultivé au monde en vue de la production de graines assez riches en lipides et riches en protéines [33, 37,38]. Les graines de soya constituent la plus importante source d'huile comestible et compte pour environ 52% de la production totale mondiale d'huile de légumineuse [37].

En Asie, le soya est employé dans la confection d'aliments traditionnels tel le tofu, le koritofu, le tempeh ou les boissons de soya (improprement baptisées « laits de soya ») [36,38]. Dans les pays occidentaux, la farine de soya est employée principalement pour l'alimentation animale, en 2002 seul 1 % de la production mondiale était destiné à l'alimentation humaine [39,37].

Le soja est omniprésent dans l'alimentation industrielle et se cache sous diverses, appellations protéines végétales, concentré protéiques végétales, huile végétale, margarine végétale, lécithine...

#### 2.2.2. Composition de la graine de soja

Les graines de soja constituent une excellente source de protéines de haute valeur nutritive et d'acides aminés. De plus le soja contient presque 20 % en masse de lipides avec l'huile de soja et les phospholipides comme composants les plus importants [39] (tableau 2.1).

Graines Graines Composants (%) entières sèches décortiquées Huile 18 20 37 38 Protéines Cendre 5 5 2 2 Phospholipides Humidité 11 9 27 Glucides 26

Tableau 2.1 : Composition moyenne des graines entières [40]

# 2.2.3. Moyen d'obtention de la lécithine de soja

La lécithine est un sous-produit du traitement de l'huile de soja brute, c'est la gomme qui est enlevé lors de l'étape de dégommage du raffinage de l'huile.

Dans le domaine industriel, la lécithine est essentiellement extraite de plantes oléagineuses, essentiellement la fève de soja (1,6 à 3 g/100g) et des œufs (1,6 g/100g), dans une moindre mesure des graines de colza ou de tournesol.

L'obtention de la lécithine non purifiée se fait par des procédés physicochimiques simples (hydratation, chauffage modéré).

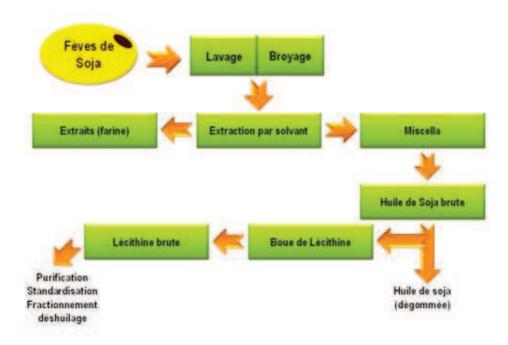


Figure 2.1 : procédé de fabrication de la lécithine de soja [40]

La démucilagination réduit également les pertes d'huile dans les phases ultérieures de raffinage. L'huile brute est soigneusement mélangée avec une petite quantité d'eau et d'un acide (généralement l'acide phosphorique).

"Les gommes" sont formées et précipitée, portant dans l'émulsion une certaine quantité d'huile.

Elles sont séparées par centrifugation, séché sous vide et blanchie. Le produit final contient environ 50% de phospholipides et 50% d'huile et a la consistance du miel [40].

# 2.2.4. <u>Description et propriétés de la lécithine de soja</u>

La lécithine, émulsifiant naturel, est un terme générique qui désigne un mélange de lipides neutres (triglycérides essentiellement), polaires (les phospholipides) et d'hydrate de carbone. Tiré du grec « lekithos », le mot lécithine signifie jaune d'œuf : il désignait les lipides extraits du jaune d'œuf et contenant du phosphore que l'on nomme phospholipides [40].

Les phospholipides sont des molécules organiques qui contiennent des acides gras, du glycérol, de l'acide phosphorique et d'autres composants polaires sous forme liée.

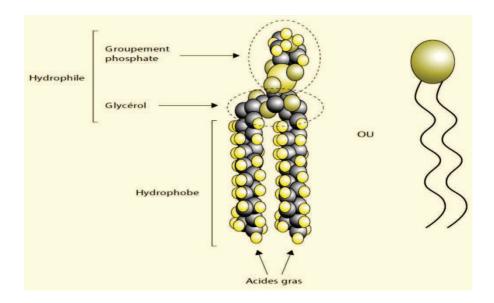


Figure 2.2 : Structure des glycérophospholipides [40]

Ce sont des constituants des membranes cellulaires des organismes uni et pluricellulaires appartenant aux règne végétale et animal.

L'autre nom de la lécithine de soja est la phosphatidylcholine, c'est-à-dire un lipide formé à partir d'une choline, d'un phosphate, d'un glycérol et de deux acides gras. Il ne s'agit pas d'une seule molécule mais d'un groupe dont la composition en acide gras varie d'une molécule à l'autre. Le groupe phosphate est chargé négativement, tandis que la choline est chargée positivement.

# 2.2.5. Propriétés biologique de la lécithine

Le soja est le végétal qui contient le plus de lécithine (3%), ces caractéristiques impliquent des fonctions biologiques fondamentales et vitales pour le fonctionnement et la signalisation cellulaires et le métabolisme [40].

En effet la lécithine est une substance naturellement produite par le foie mais présente dans le corps humain en quantité très faible.

Elle participe à la membrane des cellules et sert à préserver leur élastoviscosité (La lécithine stabilise les bicouches lipidiques et les rend plus souples).

En effet, elle constitue un émulsifiant naturel de choix qui, en permettant la solubilisation des corps gras dans le sang, notamment le cholestérol, empêche leur dépôt sur la paroi des artères. C'est donc un excellent moyen de prévention de l'athérosclérose, principale responsable des maladies cardiovasculaires.

De plus, la lécithine est riche en choline et inositol, intervenant sur le métabolisme hépatique des graisses, augmentant ainsi le taux de bon cholestérol (HDL) et diminuant le taux de mauvais cholestérol (LDL).

Elle favorise également l'élimination par le foie du cholestérol en excès. Les phospholipides présents dans la lécithine de soja entrent dans la composition des cellules nerveuses du cerveau et leur apporte le phosphore indispensable à leur fonctionnement.

De plus la choline, est une substance indispensable à la synthèse de l'acétylcholine, un matériau qui permet la bonne transmission des informations entre les cellules nerveuses. C'est donc un neurotransmetteur impliqué dans le processus de mémorisation et dans les facultés de concentration. La choline est une substance lipotrope, c'est-à-dire qu'elle a la faculté de se fixer sur les graisses. C'est à la choline que la lécithine doit ses propriétés émulsifiantes : elle favorise la dispersion des particules graisseuses dans l'intestin (cholestérol notamment) et empêche leur ré-agglomération.

En maintenant les acides gras en solution, elle facilité également le bon fonctionnement du foie, et elle limite le risque de calculs biliaires (constitués en partie de cholestérol)

L'inositol, a lui aussi une action favorable dans le métabolisme des lipides et le fonctionnement hépatique. Il joue aussi un rôle dans la synthèse de deux neurotransmetteurs réputés pour réguler l'humeur (action antidépressive) : la dopamine et la noradrénaline.

Tableau 2.2 : composition en acide gras des lécithines [40]

Acide gras (%)	Lécithine de soja	Lécithine d'œuf	Lécithine de colza
Palmitique C16 :0	14	39	10
Stéarique C 18 :0	4	10	2
Oléique C 18 :1	11	31	44
Linoléique C 18 :2	64	15	36
α-Linolénique C 18:3	7	-	8
Arachidique C 20:0	-	-	-
Arachidonique C 20 :4	-	5	-

La lécithine en tant que nutriment apporté de façon quantitative, a une très bonne biodisponibilité et constitue une source de choline et d'acide gras polyinsaturés essentiels.

Les phospholipides présents dans la lécithine de soja entrent dans la composition des cellules nerveuses du cerveau et leur apporte le phosphore indispensable à leur fonctionnement. Elle augmente la concentration et agit sur les troubles passagers de mémoire.

La lécithine de soja est une source importante d'acides gras oméga 3, principalement d'acide α-Linolénique. Cette lécithine est également une source de vitamine E et A, aux propriétés antioxydantes. Par ailleurs la lécithine favorise l'absorption intestinale de la vitamine D, du β-carotène et sa conversion ultérieure en vitamine A. elle favorise également une meilleure utilisation des vitamines E et K [39]. Elle a également la propriété d'augmenter la prise d'oxygène par pulsation cardiaque, et d'accroître l'endurance lors d'un effort physique. C'est pourquoi elle est tout particulièrement recommandée aux sportifs.

#### 2.2.6. Propriétés structurelles

Les phospholipides possèdent des propriétés structurelles permettant d'obtenir différentes organisations en phase aqueuse.

Les formes «lyso» ne contenant qu'une chaîne grasse forment préférentiellement des micelles alors que des structures telles que la phosphatidylcholine s'arrange plutôt en bicouches se refermant sur elles-mêmes (liposomes) (figure 2.3).

Une autre fraction, la phosphatidyléthanolamine, forme des structures lamellaires en présence de calcium.

Toutes ces phases permettent des applications différentes allant des très faibles teneurs en eau (micelles inverses) en passant par les émulsions lamellaires, les émulsions huile/eau et les liposomes pour ne citer que les plus connues.

La tête polaire constituée par le groupement phosphate des phospholipides, fait des lécithines de bons acteurs dans les systèmes antioxydants, ce qui explique que ces produits se conservent beaucoup plus longtemps à température ambiante que les huiles végétales.

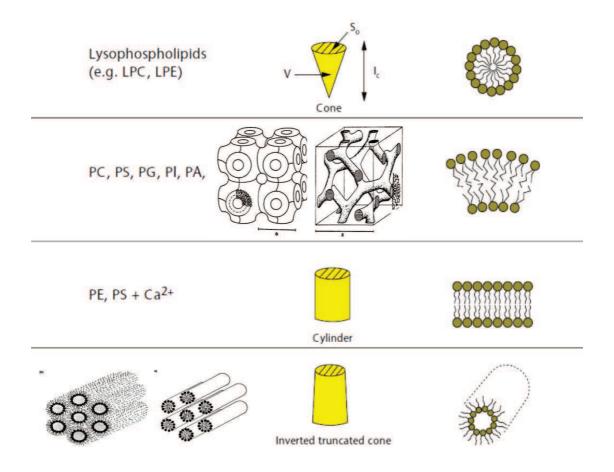


Figure 2.3 : structures formées par les différents types de phospholipides (Diagrammes hexagonales et Diagrammes cubiques) [40]

Les phospholipides possèdent donc des propriétés émulsifiantes. Ce nouveau type d'émulsifiant agit de deux manières. Initialement, les phospholipides se combinent aux autres composés à faibles HLB pour former des monocouches autour des gouttelettes de corps gras. Progressivement, un réseau de bicouches et de micelles mixtes de forte viscosité se forme dans la phase aqueuse qui isole les gouttelettes et confère au produit sa texture.

Le réseau lamellaire de telles structures dans la phase continue de l'émulsion, constitué d'un excès de composants renforce l'isolement des gouttes et prévient les phénomènes de crémage.

#### 2.2.7. La lécithine de soja additif alimentaire dans l'alimentation humaine

L'utilisation du soja est importante pour l'industrie alimentaire en raison de ses nombreuses applications dans les aliments.

Les Ingrédients de soja sont considérés comme des ingrédients polyvalents en raison de leurs applications dans un système alimentaire. Outre les avantages pour la santé, ces ingrédients jouent également un rôle dans la fonctionnalité des aliments [40]. Il est généralement utilisé dans la margarine et se propage comme un émulsifiant hydrophobe dans les chocolats comme un régulateur de viscosité, il est utilisé aussi comme un additif de mouillage dans les poudres.

Tableau 2.3 : Les différentes utilisations alimentaires des phospholipides naturels [33]

Utilisations	actions	concentrations	Propriétés
	Emulsifiants eau/huile.	0.42 à 0.5 %	La concentration est
Morgorino	Agent diminuant les		fonction des exigences :
Margarine	éclaboussures. Agent	0,12 à 0,5 %	stabilité de l'émulsion,
	antibrunissant		type de lécithine
	Réduit la viscosité par		Efficacité supérieure et
Chocolaterie	mouillage et dispersion	0,3 à 0,5 %	cout plus faible que le
	modiliage et dispersion		beurre de cacao
	Modifie les		
produits de	caractéristiques du	0,1- 0,3% par	La lécithine conserve la
boulangerie et	gluten, agent	rapport à la	
de confiserie	mouillant, émulsifiant	farine	stabilité du pain
	et anti-oxydant		
			Industrie des caramels,
Produits de	Agent mouillant,	Variable	du chewing-gum.
confiserie	antioxydant		Facilite le mélange
			sucre, graisses et eau

La lécithine s'avère d'un grand intérêt commercial dans l'industrie du chocolat, car elle permet, outre ses propriétés émulsifiantes, de réduire la quantité de beurre de cacao, ingrédient coûteux, sans altérer les caractéristiques du produit final. Dans l'industrie céréalière, la lécithine permet d'améliorer les propriétés de cuisson et d'augmenter le temps de stockage des produits de boulangerie contenants des graisses.

Enfin, la lécithine est employée en biotechnologie alimentaire sous forme de liposome. Cette application représente une utilisation mineure, en terme de quantité de lécithine utilisée.

#### 2.2.7.1. Propriétés Emulsifiantes

Selon Multon, [33] le rôle des lécithines du jaune d'œuf dans la stabilisation des émulsions d'huile dans l'eau est bien connu au niveau commercial, il serait peu rentable d'extraire des lécithines d'une matière aussi couteuse les lécithines commerciales sont généralement extraites au cours du raffinage de l'huile de soja qui en contient une assez grande proportion (2 à 3%).

Les composants actifs de la lécithine sont les phospholipides dont la phosphatidylcholine (PC), la phosphatidyléthanolamine (PE) et le phosphatidyl - inositol (PI), en quantités à peu près égales (figure 2.4).

La PC a des propriétés de stabilisation huile/eau, cependant que la PE, et, dans une moindre mesure le PI ont des propriétés émulsifiantes eau/huile. Du fait de cet antagonisme, le produit brut est donc peu actif.

Figure 2.4 : Structure chimique de la lécithine [33]

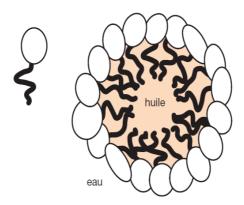


Figure 2.5 : particules de lécithine de soja formant une micelle autour d'un globule gras [40].

Les lécithines peuvent être ajoutées aussi bien à la phase huileuse qu'à la phase aqueuse. A l'état fluide elle a tendance à se disperser plus facilement dans l'huile; lorsqu'elle est déshuilée (en poudre ou en granulés) elle se dissout plus facilement dans l'eau.

Les Émulsions huile dans l'eau nécessite généralement 5-10% de lécithine, et les émulsions eau dans l'huile 1-5% du poids de l'huile.

En fait, grâce à leur caractère amphiphiles (à la fois hydrophile et hydrophobe), elles peuvent stabiliser autant les émulsions eau dans huile que celles huile dans eau [33]

Agissant à faible concentration, elles favorisent une distribution fine d'une phase à l'autre en se plaçant à l'interface entre l'eau et l'huile, la partie hydrophile dans l'eau et la partie hydrophobe dans l'huile. Cela leur permet de réunir des composants polaires et non polaires (figure 2.5).

#### 2.2.7.2. Propriétés antioxydantes

D'après Chanussot, [40] qu'il s'agisse d'une lécithine native ou de fractions purifiées, la lécithine présente à une concentration de 2 à 3%, améliore considérablement la stabilité des huiles face à l'oxydation, notamment après processus de raffinage, étape nécessaire pour rendre ces huiles propres à la consommation.

Phosphatidylcholine et phosphatidyléthanolamine renforce les propriétés antioxydantes de l'alpha-tocophérol, en empêchant l'auto-oxydation des graisses.

De plus, la phosphatidyléthanolamine et l'acide phosphatidique sont beaucoup plus efficaces que les phosphatidylcholine et la phosphatidylsérine sur la synergie avec l'alpha-tocophérol.

#### 2.2.8. <u>Caractéristiques de la lécithine de soja</u>

Les lécithines varient considérablement dans leur forme physique, de semiliquides visqueux aux poudres, en fonction de la teneur en acides gras libres. Elles peuvent aussi varier en couleur du brun au jaune clair, selon qu'ils sont blanchis ou écrus ou sur le degré de pureté. Quand ils sont exposés à l'air, se produit une oxydation rapide, entraînant également une couleur jaune foncé ou brun. Les Lécithines n'ont pratiquement pas d'odeur.



Figure 2.6 : Les deux formes de lécithine (fluide et déshuilée en poudre) [43].

Ces dérivés de sources végétales ont un goût fade, similaire à celle de l'huile de soja lorsqu'elles sont mélangées avec de l'eau, cependant, les lécithines s'hydratent pour former des émulsions.

La Lécithine se décompose à pH extrêmes, elle est aussi hygroscopique et soumis à la dégradation microbienne. Tous les grades de la lécithine doivent être stockés dans des récipients bien fermés et à l'abri de la lumière et l'oxydation. La lécithine brute est alors transformée en fonction des applications désirées et est purifiée, fractionnée ou modifiée.

Lécithine exempt d'huile est une matière plastique collante, mais le mélange avec la moitié de son poids d'huile de soja réduit la viscosité pour donner le produit connu sous le nom de la lécithine fluide. Le matériau brut est sombre, presque noir principalement en raison de la température élevée pendant le traitement il est donc blanchi pour donner une couleur plus acceptable (brun clair).

#### 2.2.8.1. Les différents types de lécithine de soja

Les complexes de produits non raffinés sont principalement constitués de phospha-tidylcholines, phosphatidyléthanolamines, phosphatidylsérines, phosphatidylinositol combinés à d'autres substances présentes en proportions variables telles que glycolipides et lipides neutres.

Après raffinage, la lécithine peut contenir certains de ces composés en proportions et combinaisons variables selon le mode de fractionnement utilisé. La lécithine est finalement préparée sous différentes formes (poudre, granulés, pâtes) contenant de 20% à 95% de phosphatidylcholines [40]

La lécithine qui contient une importante concentration en phosphatidyl - choloine par l'extraction sélective des autres composants de la lécithine. Elle est plus hydrophile que le mélange natif, et est utilisée en application où plus des propriétés hydrophiles sont nécessaires. Le produit a moins de goût et un caractère plus pur que le matériau d'origine.

La lécithine Hydrolysée: est aussi plus hydrophile que la lécithine standard. Elle est dispersible dans l'eau, et est utilisé dans les applications où la phase continue est l'eau telle que la mayonnaise. L'hydrolyse se fait soit par voie enzymatique à l'aide des phosphatases pancréatiques ou par voie chimique (ammoniac, soude) [42].

Lécithine acétylée : la phosphatidyléthanolamine (PE) est sensible aux ions calcium alors que la phosphatidylcholine ne l'est pas ; on peut éliminer une partie de PE par acétylation et extraction du produit par un solvant approprié [42].

La lécithine fractionnée : la lécithine fluide peut être fractionnée avec de l'éthanol pour permettre ainsi d'enrichir l'extrait en un type de phospholipides (en particulier en phosphatidylcholine (PC)) et ainsi jouer sur le caractère émulsifiant de la lécithine.

En fait, les produits commerciaux courants sont des mélanges de phospholipides (environ 50%), triglycérides (35%) et glycolipides (environ 10%).

Des lécithines déshuilées plus pures sont commercialisées et ne contiennent que des phospholipides et des glycolipides.

#### 2.2.8.2. La balance hydrophile lipophile de la lécithine de soja

Les lécithines sont principalement utilisées en petites quantités pour leur activité à l'interface entre les graisses et les phases hydrophiles. L'objectif le plus important pour la fabrication de différents types de lécithines est de modifier sa fonctionnalité dans divers aliments. La Figure suivante permet de visualiser les différentes propriétés de lécithines.

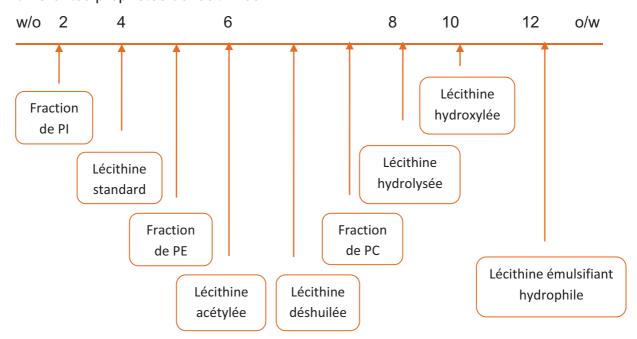


Figure 2.7 : les différentes Valeurs HLB des lécithines [43]

Les valeurs de balance Hydrophile-lipophile ne sont valables que pour les systèmes de modèle simpliste de tensioactif (dans huile /eau) et la plupart des applications alimentaires sont en effet beaucoup plus compliqué.

Au préparatoire, Il est possible d'évalué expérimentalement et de manière approximative la valeur HLB des lécithines en le dispersant dans l'eau, selon l'aspect de la dispersion [44].

D'après Mohos,[45] on peut rencontrer la lécithine standard (principalement originaire de soja) qui est un mélange hydrophobe dominée par les propriétés de phosphtidylethanolamine (HLBest d'environ 4).

Tableau 2.4 : les valeurs de HLB relatives aux différents états de dispersions du tensioactif dans l'eau [42, 44].

Etat	HLB
Pas de dispersion	1 à 4
Dispersion grossière	3 à 6
Dispersion laiteuse peu stable	3 à 8
Dispersion laiteuse stable	8 à 10
Dispersion opalescente	10 à 13
Dispersion transparente	> 13

# 2.3. Le lactosérum

### 2.3.1. Généralités sur le lactosérum

Malgré la situation nutritionnelle et économique actuelle, en particulier dans le domaine du lait, nous assistons à des rejets énormes du lactosérum par les industries fromagères. Elles génèrent plus de 145 millions de tonnes de lactosérum liquide par année [46]. Ces rejets constituent une menace réelle sur l'environnement, car le lactosérum est riche en matière organique, en particulier, le lactose 40% [47].

La pollution causée par 1000 m<sup>3</sup>/ jour d'eaux usées rejetées par une industrie laitière serait équivalente à celle d'une ville de 800 000 habitants [47]. Dans ces conditions, il est devenu indispensable de le recycler pour éviter la menace polluante. Encore faut il que son traitement soit économiquement acceptable.

# 2.3.2. Définition

Le lactosérum est la phase liquide se séparant du caillé lors de la transformation du lait en fromage ou de la production de caséines. Un lactosérum "acide" est obtenu après coagulation du lait par précipitation des caséines à leur pH isoélectrique de 4,6.

L'acidification peut être obtenue, par exemple, par ajout d'acide inorganique soit par production d'acide lactique. Par contre, si la coagulation du lait provient de la déstabilisation des micelles de caséines sous l'action de la présure, le lactosérum obtenu est "doux".

Le lactosérum est donc un milieu dilué complexe contenant essentiellement du lactose, des protéines globulaires, une fraction azotée non protéique, de la matière grasse et des minéraux [47].

#### 2.3.3. Sources industrielles du lactosérum

Les deux principales voies industrielles de transformation du lait nature aboutissant au lactosérum, sont la beurrerie et la fromagerie.

<u>La beurrerie</u>: C'est l'ensemble des procédés qui conduisent à la fabrication du beurre à partir du lait nature. Après écrémage de ce dernier suivi d'une extraction de la caséine par précipitation on obtient du « lactosérum écrémé ».

<u>La fromagerie</u> :C'est l'ensemble des procédés qui conduisent à la fabrication des fromages à partir du lait nature, ce dernier subit les processus de coagulation et de synérèse, aboutissant d'une part à une phase solide le « fromage », d'une part à une phase liquide « le lactosérum».

# 2.3.4. <u>Différents types de lactoserum</u>

Selon l'acidité Dornic (1°D = 0,1 g d'acide lactique par litre de produit) inférieure ou supérieure à 1.8 g d'acide lactique par litre on peut distinguer deux types de sérum, [48] :

- Le lactosérum doux : pH environ de 6,5 à 6,7 (l'acidité est inférieure à 18°D), issu de la fabrication de fromage à pâte pressée ou à pâte cuite.
- Le lactosérum acide: pH environ de 4,5 à 5 (l'acidité est supérieure à 18°D), provient des caséineries ou des fromageries fabriquant des pâtes fraîches ou des pâtes molles.

# 2.3.5. Composition chimique du lactosérum

La composition chimique du lactosérum varie considérablement selon la source du lait, les différents traitements que l'on fait subir pour le transformer en produits consommables et les procédés de fabrication [50]. Le lactosérum contient environ 0.6% de protéines lactosériques et 93% d'eau [51].

Dans cette composition sont retrouvées des vitamines qui sont des vitamines hydrosolubles, parmi eux on note, des quantités importantes de riboflavine  $B_2$  ce qui donne la couleur jaune verdâtre du lactosérum ; d'acide pantothénique  $B_5$ , thiamine  $B_1$ , pyridoxine  $B_6$  et d'acide ascorbique [52].

Tableau 2.5 : Composition chimique du lactosérum en (g/l), d'après [46, 47,51]

Composant chimique	Lactosérum doux	Lactosérum acide
Matière sèche	55 à 75	55 à 65
Lactose	40 à 57	40 à 50
Lipides(MG)	0 à 5	0 à 2
Matières azotées totales (MAT)	7 à 11	4,8 à 10,5
Cendres	4 à 6	6 à 12
Calcium	0,4 à 0,6	1,2 à 1,4
phosphore	0,4 à 0,7	0,5 à 0,8
potassium	1,4 à 1,6	1,4 à 1,6
chlorure	2 ,0 à 2,2	2,0 à 2,2
Acide lactique	0 à 3	7 à 8

Tableau 2.6 : Teneur en vitamine dans le lactosérum [53]

Vitamines	Concentration en mg/ml
Thiamine B₁	0,38
Riboflavine B <sub>2</sub>	1,2
Acide nicotinique B <sub>3</sub>	0,85
Acide pantothénique B <sub>5</sub>	3,4
Pyridoxine B <sub>6</sub>	0,42
Cobalamine B <sub>12</sub>	0,03
Acide ascorbique C	2,2

# 2.3.6. Intérêt industriel du lactosérum

Les trois destinations traditionnelles des lactosérums étaient l'épandage, le rejet en rivière et l'alimentation animale. Il existe de nombreuses utilisations possibles du sérum dans l'alimentation humaine et animale, mais sa forte teneur en eau (94 pour cent), sa salinité élevée et son altérabilité, redent souvent difficiles sa valorisation.

Certains traitements industriels du lactosérum, tels que la concentration et le séchage, peuvent diminuer les coûts de transport, de stockage et de conservation.

De nouvelles technologies permettent de séparer, de concentrer et de purifier sélectivement les composants du lactosérum et de modifier leurs caractéristiques physico-chimiques tout en maintenant et même en améliorant la qualité nutritionnelle.

De telles techniques permettent d'aboutir à des produits originaux et variés tant sur le plan nutritionnel que technologique. Parmi ces techniques, on peut citer la déminéralisation, la filtration moléculaire.

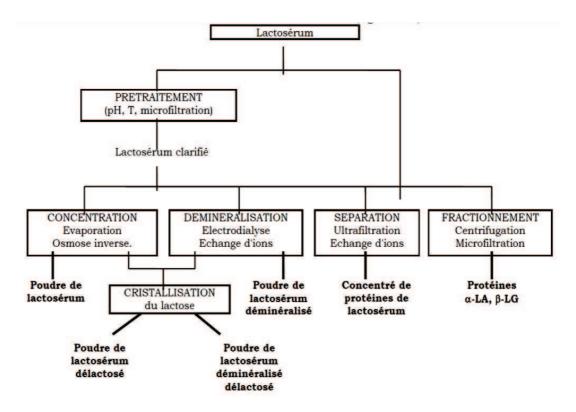


Figure 2.8 : fractions valorisées du lactosérum et technologies utilisées [54].

#### 2.3.6.1. Intérêt alimentaire

Une quantité considérable de lactosérum est utilisée dans l'alimentation animale. De plus, il est utilisé pour enrichir les aliments ou les régimes pauvres en protéines. En pathologie, il est utilisé pour l'alimentation, des malades diabétiques ou des sujets souffrant de mal nutrition, et en alimentation de soutien, pour les sportifs, et les personnes âgées [55].

#### 2.3.6.2. Intérêt médical

Actuellement, les scientifiques évaluent les effets bénéfiques des fractions de protéines de lactosérum. L'utilisation de ces fractions est efficace contre les maladies du cœur (réduction du cholestérol et de la tension artérielle), les ulcères, et les cancers [56].

### 2.3.6.3. <u>Intérêt biotechnologique</u>

En biotechnologie, le lactosérum par sa composition biochimique possède d'intéressantes propriétés comme milieu de fermentation pour plusieurs microorganismes assimilant le lactose comme source de carbone et d'énergies.

Par contre, sa teneur relativement élevée en matière saline est plutôt un inconvénient d'où l'utilisation de lactosérum déminéralisé.

# 2.3.7. <u>Les protéines du lactosérum</u>

Ces protéines sont de plus en plus valorisées pour leur haute qualité nutritive comme supplément en alimentation humaine et comme ingrédient fonctionnel dans divers produits [54].

Les propriétés fonctionnelles intéressantes et l'excellente valeur nutritionnelle des protéines sériques favorisent leur utilisation dans une large gamme d'aliments. Les principales propriétés fonctionnelles de protéines du lactosérum sont la formation de films interfaciaux pour la stabilisation d'émulsions et de mousses et la formation de réseaux pour la fabrication de gels [49]. Ainsi, ces protéines peuvent être utilisées dans les vinaigrettes comme agents émulsifiants [54].

Les protéines « majeures » du lactosérum sont la β-lactoglobuline et l'α-lactalbumine. Les autres protéines, comme les immunoglobulines, la sérumalbumine et la lactoferrine sont connues comme protéines « mineures » du lactosérum, car elles sont présentes en quantités plus faibles [57]. Quelques caractéristiques physiques des protéines de lactosérum sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 2.7 : Caractéristiques physico-chimiques des principales protéines de lactosérum .Données tirées de [58,59].

Protéine	pHi	Pourcentage approximatif dans un lait écrémé g/100g protéines	Température de dénaturation	poids moléculaire (KD)
β-lactoglobuline	5,2	9,8	78	18,6
α-lactalbumine	4,2-4,5	3,7	62	14,2
Albumine de sérum	4,8-5,1	1,2	64	66,0
Immunoglobulines	5,5-6,8	2,4	72	160-960
Lactoferrine	N/A	0,10	/	88

# 2.3.8. Propriétés nutritionnelles du lactosérum

La qualité nutritive du lactosérum tient à la fois à la présence du lactose et des protéines sériques, la richesse en lactose en fait un auxiliaire actif dans la maillardisation apprécié en boulangerie, biscuiterie et viennoiserie.

Les protéines sériques rapidement digérées dans l'estomac, elles passent vite dans l'intestin où leurs acides aminés sont absorbés rapidement. Elles ont une teneur élevée en AA essentiels, elles sont riches en acides aminés soufrés, de ce fait, elles ont une utilisation protéique proche de celle de la protéine de l'œuf (protéine de référence) [59].

L'α-lactalbumine est très riche en Acides aminés essentiels (57% des AA totaux). Parmi ces AA essentiels, certains sont présents en concentrations remarquables :

- Les Acides aminés ramifiés utiles contre la fonte musculaire et pour la régénération musculaire (23% des AA totaux)
- Le tryptophane (6% des AA totaux), précurseur de la vitamine PP et de neuromédiateurs impliqué dans la régulation de l'appétit et du sommeil.
- La lysine (11% des AA totaux) indispensable à la synthèse d'ADN.
   Tableau 2.8 : profils d'acides aminés indispensables de différentes sources protéiques en comparaison aux profils d'acides aminés de références [59]

Mg/g de protéine	Protéines du lactosérum	lait	Œuf
Histidine	22	28	32
Isoleucine	68	64	54
Leucine	111	104	86
Lysine	99	83	70
Méthionine + cystine	48	33	57
Phénylalanine+ tyrosine	73	105	93
Thréonine	80	51	47
Tryptophane	21	14	17
Valine	68	68	66

L'alphalactalbumine possède plusieurs effets bénéfiques sur la santé humaine parmi :

- Stimulation des défenses immunitaires, l'hydrolysat de l'αlactalbumine libère des peptides bactéricides vis-à-vis de bactéries gram+.
- Propriétés antitumorales de certaines formes de l'alphalactalbumine.

La  $\beta$ -lactoglobuline est la protéine du lait la plus riche en AA indispensables 58% (28% d'AA ramifiés, 12% de lysine et leucine et 3 % de tryptophane). Certaines modifications de la  $\beta$ -lactoglobuline conféreraient à la protéine des activités antivirales.

La lactoferrine renferme 34% d'AA essentiels, elle est impliquée dans le transport et l'absorption du fer elle est aussi un macronutriment considéré comme molécule diététique [59].

L'immunoglobuline permet de renforcer les défenses immunitaires grâce à sa richesse en lg et contient de nombreux facteurs de croissance [59].

Ces protéines sont utilisées en alimentation infentile pour leurs qualités nutritionnelles (richesse en acide aminés essentiels), pour la préparation de plats cuisinés (rétention d'eau), pour leur solubilité à toute échelle de pH (boissons au lait, limonaderie) et pour leur pouvoir moussant (confiserie, nougaterie).

# 2.3.9. Propriétés émulsifiantes des protéines du lactosérum

Les protéines de lactosérum sont incorporées dans certains aliments pour leurs propriétés émulsifiantes car elles sont capables de former et de stabiliser des émulsions (interfaces eau/huile).

Lorsque la protéine entre en contact avec une gouttelette d'huile, un réarrangement se produit permettant l'orientation des acides aminés polaires vers la phase hydrophile et l'orientation des acides aminés apolaires vers la phase hydrophobe.

La quantité de groupements hydrophobes d'une protéine importe peu comparativement à l'accessibilité de ces groupes, dictée par la flexibilité de la molécule [58,7].

Généralement, les protéines flexibles telles les caséines diminuent plus efficacement la tension interfaciale que les protéines de lactosérum qui sont globulaires et plus structurées. Toutefois, les protéines globulaires stabilisent plus efficacement les émulsions contre l'agrégation et la coalescence en formant un film protéique plus structuré autour des gouttelettes d'huile [7].

Lors de son adsorption la  $\beta$ -lactoglobuline perd une partie de sa structure native comparativement à l' $\alpha$ -lactalbumine qui reste sous une forme plus compacte. Les protéines présentes dans la phase continue contribuent à stabiliser l'émulsion en interagissant avec celles déjà adsorbés sur la gouttelette d'huile.

Ces interactions n'abaissent pas la tension interfaciale mais peuvent avoir un effet sur la stabilité de l'émulsion par encombrement stérique [7].

En plus de leur flexibilité, la solubilité des protéines est un deuxième facteur ayant une grande influence sur leurs propriétés émulsifiantes. En effet une bonne solubilité facilite la diffusion de la protéine dans la phase aqueuse vers l'interface huile eau [58,7].

Plusieurs facteurs de l'environnement tels le pH, la température et la force ionique influencent les propriétés émulsifiantes des protéines.

Au sein des produits transformés, la fonctionnalité des protéines sériques peut être modifiée par les opérations technologiques (traitements mécaniques, traitements thermiques, acidification).

Ainsi, il est nécessaire d'évaluer les performances de ces ingrédients fonctionnels en fonction de chaque application [57].

Tableau 2.9 : Effet de divers facteurs sur les propriétés fonctionnelles des protéines du lactosérum d'après [57]

Facteurs	Solubilité	Stabilisation des émulsions
Augmentation de la concertation en protéines	Diminution	Augmentation
pH 4,5-5	Diminution si y'a dénaturation	Diminution
Augmentation de la concentration en Na <sup>+</sup>	Diminution	Diminution plus marquée si y'a dénaturation
Augmentation de la concentration en Ca <sup>++</sup>	Diminution	Mêmes effets que Na <sup>⁺</sup> , amplifiés

# 2.4. Conclusion

La lécithine de soja peut être considérée comme un «nutriment stratégique» de base d'une alimentation équilibrée, en limitant l'apport calorique lipidique de la ration, tout en couvrant une partie des besoins en acides gras essentiels. En association à des thérapies pharmacologiques, la lécithine de soja entre dans le cadre de traitements de divers troubles métaboliques:

- ❖ Athérosclérose et hypercholestérolémie. La lécithine de soja présente un effet hypocholestérolémiant, lié à une augmentation de la sécrétion des lipides biliaires et à une diminution de l'absorption intestinale du cholestérol.
- ❖ Les maladies du vieillissement (telles que la maladie d'Alzheimer). En tant que précurseur direct de la choline, la lécithine de soja intervient dans la synthèse de l'acétylcholine, neurotransmetteur impliqué dans les processus de mémorisation.

A noter que la lécithine de soja, tout comme l'huile de soja, ne contient pas, ou très peu, de protéines de soja, et il semblerait qu'elle soit bien tolérée par les personnes présentant une allergie au soja (l'allergène étant de nature protéique).

Concernant le lactosérum bien qu'en valeur relative, les protéines représentent une faible part de la matière sèche du lactosérum (inférieure à 12 %) elles sont l'attrait principal dans la valorisation de ce sous-produit. La fraction protéique essentiellement constituée par les protéines solubles du lait,  $\beta$ -lactoglobuline,  $\alpha$ -lactalbumine, sérum-albumine et imunoglobulines est intéressante en raison de sa valeur nutritionnelle et de ses propriétés fonctionnelles.

Ces protéines peuvent servir comme agents de neutralisation virale (virucides) et certaines formes de β-lactoglobuline modifiées sont actives contre le virus Herpès et bien d'autres bactériophages et lactocoques.

Les protéines laitières servent souvent à fortifier les aliments pour nourrissons et pour personnes âgées Les protéines du lactosérum sont utilisées pour la fabrication de produits nutritifs comme les tablettes, les pâtes et pourquoi pas la mayonnaise.

## **CHAPITRE 3**

# CONCEPTS FONDAMENTAUX DE RHEOLOGIE

# 3.1. Introduction

La rhéologie est la science de la déformation et de l'écoulement de la matière [60]. Elle étudie la façon à laquelle les matériaux réagissent aux forces appliquées. Dans le secteur alimentaire, la compréhension de cette science est importante pour l'optimisation du développement des produits, les procédés de production et la qualité du produit final [61]. Le principe des tests de rhéologie est l'application d'une force sur le matériel (liquide, solide, ou pulvérulent) à étudier et la mesure de sa déformation et/ou sa résistance. Le principal comportement prélevé et rencontré dans ce type d'étude est la viscosité qui est considérée comme étant un des paramètres clés de la rhéologie [12].

# 3.2. Loi de la viscosité

Le cisaillement d'une substance est l'élément déterminant pour connaître son écoulement et sa structure. On obtient un flux cisaillé par l'écoulement entre les plans parallèles, l'écoulement rotationnel entre cylindres coaxiaux, où l'un des cylindres est fixe et l'autre rotatif, l'écoulement télescopique par tubes capillaires et tuyaux, l'écoulement de torsion entre plaques parallèles.

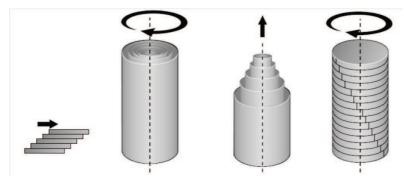


Figure 3.1 : Différents types de cisaillement

On considère idéalement un liquide au repos comme un ensemble de couches moléculaires parallèles. Soumise à une contrainte tangentielle, une des couches du liquide se déplace par rapport à celle qui lui est sous-jacente ; en raison du frottement permanent sur les molécules de la seconde couche.

Le mouvement est transmis partiellement à cette dernière, en même temps que la vitesse de déplacement de la première couche diminue (figure3.2). Cet effet de retard, provoqué par la friction interne des molécules de la couche sousjacente sur celle de la couche supérieure, est appelé viscosité [62, 63].

La viscosité est donc la résistance à l'écoulement d'un système soumis à une contrainte tangentielle. La viscosité dépend de cinq paramètres indépendants :

- la nature physico-chimique du produit ;
- la température du produit ;
- la pression;
- le gradient de vitesse ;
- le temps.

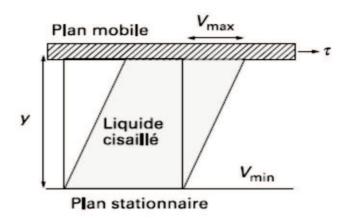


Figure 3.2 : Écoulement entre deux plans parallèles [64]

## 3.2.1. Contrainte tangentielle

La contrainte ( $\tau$ ) est définie comme la force appliquée par unité de surface. Si la force est perpendiculaire à la surface, la contrainte est normale, alors que si la force est parallèle à la surface, la contrainte est appelée cisaillement.

$$\tau = \frac{F}{A}$$
 [Pa]

# 3.2.2. Courbes d'écoulement et de viscosité

La corrélation entre le gradient de vitesse et la contrainte tangentielle définit la capacité d'écoulement d'un fluide.

Celle-ci est exprimée selon un diagramme dans lequel  $\tau$  (contrainte tangentielle) est portée en ordonnée et  $\gamma$  (gradient de vitesse) en abscisse. Ce diagramme s'appelle courbe d'écoulement.

Un autre diagramme est également très courant ; il s'agit du diagramme appelé courbe de viscosité où la viscosité dynamique  $\eta$  est portée en fonction du gradient de vitesse.

# 3.3. Comportement rhéologiques des fluides alimentaires

Dans ce titre très général, il convient de définir, en premier lieu, ce qu'est un fluide. Par fluide alimentaire, nous entendons, dans ce qui suit, un matériau qui s'écoule de lui-même, sous l'effet de son propre poids et qui est incapable de récupérer seul sa forme initiale [64].

L'état fluide est caractérisé par trois principaux types de comportement suivant la nature des paramètres qui influent sur l'aspect de la courbe d'écoulement [64]:

- Les fluides indépendants du temps pour lesquels il existe une relation biunivoque entre  $\tau$  et  $\gamma$
- Les fluides dépendants du temps pour lesquels la relation entre  $\tau$  et  $\gamma$  dépend du temps et du *passé* mécanique du fluide
- Les fluides viscoélastiques qui présentent à la fois des caractéristiques des fluides précédents et des solides, et qui retrouvent partiellement leur forme primitive après déformation.

#### 3.3.1. Fluides newtoniens

On les appelle fluide de newton leur viscosité ne dépend pas du temps. La relation entre la contrainte de cisaillement  $\tau$  et le taux de cisaillement  $\gamma$  est connue sous la loi de newton.

$$au = \eta. \gamma$$

Avec  $\eta$ : viscosité dynamique du fluide.

Il s'agit là du fluide visqueux le plus simple. La courbe d'écoulement est linéaire et sa viscosité est indépendante de la contrainte ou de la vitesse de cisaillement (Figure 3.3) [64].

Cette relation n'est valable que si l'écoulement est *laminaire*, c'est-à-dire si les couches fluides *glissent* effectivement les unes sur les autres, sans mouvement désordonné affectant des quantités de matière importantes.

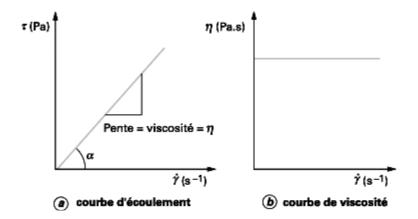


Figure 3.3 : Courbes d'écoulement et de viscosité d'un liquide newtonien [64]

Exemple: lait, jus de fruits naturels.

# 3.3.2. <u>Fluides non newtoniens au comportement indépendant du temps</u>

Pour les liquides non newtoniens, la viscosité dépend du gradient de vitesse et du taux de cisaillement. Pour ces liquides, la viscosité est d'abord constante aux faibles gradients de vitesse, puis diminue et redevient constante. Cela s'observe pour les solutions de grosses molécules très asymétriques. Ce comportement s'explique par l'orientation des molécules en fonction du gradient de vitesse.

À faible gradient de vitesse, les molécules sont orientées dans toutes les directions ; lorsque le gradient augmente, elles s'orientent préférentiellement pour offrir une moindre résistance à l'écoulement, ce qui entraîne une diminution de la viscosité. Les fluides non newtoniens sont caractérisés par une viscosité apparente [61]. La relation s'écrit :

$$\eta_a = \frac{\tau}{\cdot}$$

Où le facteur de proportionnalité  $\eta_a$  est une valeur dépendante de  $\gamma$  appelée viscosité apparente.

On distingue en fait plusieurs types de fluides non newtoniens:

#### 3.3.2.1. Fluides sans contrainte critique

Les fluides sans contrainte critique sont définis par la relation d'Ostwald - de Waele, appelée également loi en puissance :

$$\tau = K \dot{\gamma}^n$$

Avec:

K : indice de consistance

n : indice d'écoulement.

Selon la valeur de n, ces fluides peuvent être divisés en deux groupes :

- Les fluides rhéofluidifiants ou pseudoplastiques (0 < n < 1)
- Les fluides rhéoépaississants ou dilatants (*n* > 1)

La viscosité d'un fluide rhéofluidifiant (appelé parfois fluide pseudoplastique) diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Plusieurs systèmes d'aliments liquides appartiennent à cette catégorie de fluides. La déformation commence dès qu'une contrainte est exercée. La courbe obtenue n'est pas linéaire.

La tension de cisaillement n'est pas proportionnelle à la vitesse de cisaillement, car la viscosité diminue pour des vitesses de cisaillement croissantes. Ce type de comportement se rencontre fréquemment pour des émulsions peu chargées, les suspensions ou les dispersions.

Pour expliquer ce phénomène très courant dans les fluides alimentaires, on peut penser qu'au repos, tous ces matériaux présentent un ordre interne irrégulier provoquant une résistance interne importante à l'écoulement, donc une viscosité élevée.

Lors de l'augmentation du gradient de vitesse, les particules en suspension s'orientent dans le sens de l'écoulement, permettant un meilleur glissement des particules, provoquant ainsi une diminution de la viscosité (Figure 3.4).

Dans la plupart des cas, l'effet rhéofluidifiant est réversible (souvent avec un certain retard).

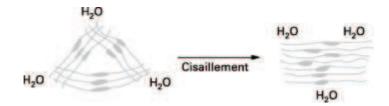


Figure 3.4 : Cisaillement et écoulement d'un fluide rhéofluidifiant [65]

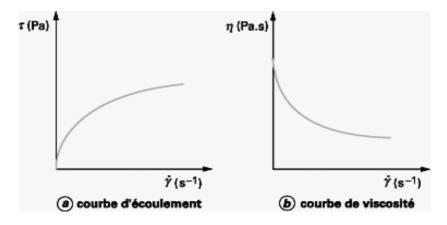


Figure 3.5 : Courbes d'écoulement et de viscosité d'un fluide rhéofluidifiant [64]

Parmi les fluides rhéofluidifiants, citons les crèmes, les concentrés de fruits, moutarde, solutions de gommes, purée de fruits, concentrés de protéines, etc.

Les fluides reprennent alors leur viscosité originelle quand l'effet de cisaillement s'atténue ou lorsqu'il s'arrête (Figure 3.5) [65].

La viscosité d'un fluide rhéoépaississant augmente en même temps que le taux de cisaillement (Figure 3.6). Ce type de comportement se rencontre généralement parmi les suspensions très concentrées et est relativement rare parmi les fluides alimentaires.

Un fluide rhéoépaississant manifeste un comportement dilatant; c'est-àdire, le solvant agit comme lubrifiant entre les particules en suspension lorsque le taux de cisaillement est faible, mais le solvant est expulsé lorsque le taux de cisaillement est plus élevé, ce qui augmente la compacité des particules.

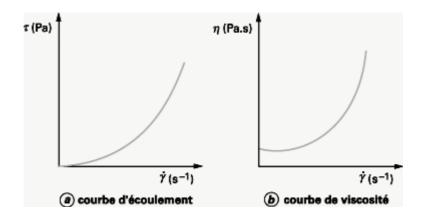


Figure 3.6 : Courbes d'écoulement et de viscosité d'un fluide rhéoépaississant [65]

Parmi les systèmes rhéoépaississants, citons les suspensions d'amidons concentrés, certains miels, les suspensions contenant une forte concentration (> 50 %) [64].

# 3.3.2.2. Fluides à contrainte critique ou fluides plastiques

L'écoulement plastique idéal (ou de Bingham) se manifeste par un rhéogramme en partie analogue à celui de l'écoulement newtonien. Cependant, la droite coupe l'axe des ordonnées en un point appelé point de fluage, seuil de plasticité, seuil d'écoulement ou contrainte critique  $\tau_c$  (figure 3.7).

L'écoulement plastique est associé à la présence de particules floculées dans des suspensions concentrées.

Un seuil d'écoulement (*yield*, en anglais) existe car les liens entre les particules adjacentes (forces de Van der Waals) doivent être rompus pour que le système commence à s'écouler.

Lorsque la tension de cisaillement est inférieure au seuil d'écoulement, le système se comporte comme un solide. Le tableau 3.1 récapitule les principales lois d'écoulement rhéologiques utilisées pour décrire le comportement de tels fluides [64].

Le modèle d'Herschel-Bulkley est celui permettant de décrire la plupart des fluides plastiques, la courbe d'écoulement de tels fluides finit par devenir rectiligne au-delà d'une certaine contrainte critique appliquée.

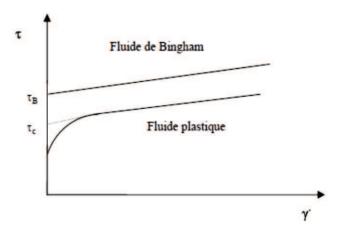


Figure 3.7 : Courbes d'écoulement de fluides présentant une contrainte critique [66]

Le modèle de Bingham est le plus simple de ces modèles, le fluide de Bingham s'écoule lorsqu'un seuil minimal de contrainte  $\tau_B$  est dépassé (figure 3.8) Ce modèle permet de décrire le comportement rhéologique de nombreux matériaux (boues de forage, peintures à l'huile, certaines graisses...).

Tableau 3.1 : Modèles rhéologiques décrivant l'écoulement de fluides à contrainte critique [66]

MODELE	LOI RHEOLOGIQUE
Bingham	$\tau = \tau_B + \eta_B \dot{\gamma}$
Herschel- Bulkley	$\tau = \tau_H^{-n} + k \gamma$
Casson géneral	$\tau^n = \tau_c^n + (k_c.\gamma)^n$
Casson	$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + (k_c \cdot \gamma)^{1/2}$

Exemple : le chocolat fondu, certaines graisses, les margarines sont des substances typiques qui présentent un seuil de plasticité.

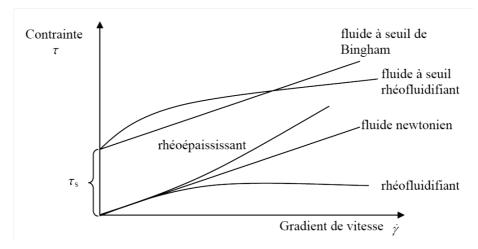


Figure 3.8 : Relation entre le gradient de vitesse et la contrainte, pour différents types de fluides.

# 3.3.3. <u>Fluides non newtoniens au comportement dépendant du temps</u>

La majorité des fluides présentent toutefois des comportements non newtoniens qui font appel à l'utilisation de modèles rhéologiques plus complexes pour décrire leur comportement en écoulement.

Dans les fluides précédents, nous avons considéré que la vitesse de mise à l'équilibre des liaisons est grande par rapport à la vitesse d'évolution globale du système. Si cela n'est pas le cas, la viscosité apparente mesurée dépendra du temps. S'il y a désorganisation de structure par cisaillement, on parlera de thixotropie; s'il y a organisation de structure, on parlera de rhéopexie. Le plus souvent, le comportement temporel du fluide est rhéofluidifiant; il est très rarement rhéoépaississant.

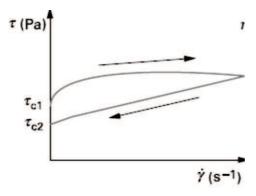


Figure 3.9 : Rhéogramme d'un fluide non newtonien dépendant du temps [64].

# 3.3.3.1. Fluides thixotropes

Lorsqu'un fluide thixotrope est soumis à un cisaillement après une période de repos, sa structure se désorganise peu à peu et sa viscosité apparente décroît avec le temps. Ce type de fluide se définit ensuite par sa possibilité de reformer sa structure quand la substance revient au repos après une période prolongée. La thixotropie est un phénomène rhéologique de grande importance industrielle.

Elle est soit néfaste dans le cas du démarrage d'installations de pompage, soit recherchée, car il peut être intéressant d'avoir un matériau qui se liquéfie lorsqu'on le met en œuvre et qui se raidit lorsqu'on le stocke ou lorsqu'on le laisse au repos [64].

Il est possible d'évaluer le degré de thixotropie d'un fluide en calculant, par exemple, la surface de la courbe d'hystérésis qui représente l'énergie nécessaire pour détruire la structure thixotrope.

Exemples: mayonnaise et blanc d'œuf frais dans le domaine alimentaire.

# 3.3.3.2. Fluides rhéopexes

La rhéopexie est un phénomène extrêmement complexe qui n'a guère été étudié. Les fluides rhéopectiques sont des fluides thixotropes, mais dont la structure ne récupère complètement que si elle est soumise à un faible taux de cisaillement. Cela signifie qu'un fluide rhéopectique ne reconstruit pas sa structure au repos.

Exemples: émulsions d'eau dans de l'huile [65].

# 3.3.4. Fluides viscoélastiques

Un fluide viscoélastique est un fluide qui possède à la fois des propriétés de viscosité et d'élasticité. Ainsi, contrairement à un fluide purement visqueux où l'écoulement est irréversible, un fluide viscoélastique récupère une partie de sa déformation après suppression des contraintes [65]. Dans la pratique, la viscoélasticité se traduit par un certain nombre de manifestations. À titre d'illustration, on peut citer les deux cas suivants.

## 3.3.4.1. Retrait d'écoulement dans un tube

Lorsqu'un fluide s'écoule en régime laminaire dans une canalisation (figure 3.10), il s'établit un certain profil de vitesse qui dépend du comportement du fluide en cisaillement.

Si l'écoulement s'arrête, on observe, pour un fluide purement visqueux, une fixation instantanée du profil de vitesse tandis que, pour un fluide viscoélastique, il y a rétraction du profil par suite de la récupération élastique de la déformation.

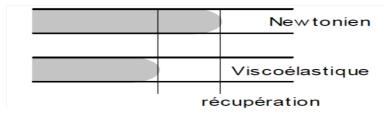


Figure 3.10 : Récupération élastique d'un fluide viscoélastique lors de l'arrêt de l'écoulement dans une canalisation[68].

# 3.3.4.2. Effet Weissenberg

L'effet Weissenberg est essentiellement dû à l'existence de contraintes normales anisotropes. Ainsi, si l'on soumet un fluide à une agitation circulaire, il se développe, sous l'influence de la force centrifuge, un vortex concave dans le cas d'un fluide visqueux (figure 3.11). Par contre, si le fluide est viscoélastique, il développe des contraintes orthogonales aux contraintes de cisaillement tangentielles. Dans ce cas, le fluide grimpe le long de l'agitateur [65].



Figure 3.11 : Manifestations des contraintes orthogonales en rotation (effet Weissenberg) [68].

# 3.4. Les instruments de mesure

Les appareils permettant de mesurer la viscosité des fluides alimentaires sont nombreux et peuvent être classés en trois catégories suivant que leur principe repose :

- sur la détermination de la vitesse d'écoulement du liquide à analyser à travers un capillaire (viscosimètre capillaire);
- sur la détermination de la vitesse de chute d'une bille dans le liquide à analyser (viscosimètre à chute);

 sur l'examen du comportement de la substance placée entre deux systèmes dont l'un subit une rotation par rapport à l'autre (viscosimètre rotatif ou rhéomètre).

# 3.5. Rhéologie des émulsions

Les émulsions sont étudiées avec précision dans le but de comprendre les phénomènes mis en jeu sous écoulement. On peut tout d'abord différencier la rhéologie des émulsions concentrées de celle des émulsions dont la concentration est en dessous de 50 % en volume de phase dispersée. Les émulsions concentrées ont classiquement le comportement d'un fluide visqueux à seuil qui peut être également fonction de la dimension des gouttelettes formées.

Leur comportement peut être correctement représenté par un modèle de fluide à seuil de type Herschel-Bulkley. Ces émulsions concentrées sont du fait de leur formulation soumises la plupart du temps au phénomène de floculation des gouttes. Les systèmes de gouttes ainsi formés sont alors susceptibles d'être brisés sous cisaillement ce qui explique la partie rhéofluidifiante de leur comportement rhéologique. Cependant, la floculation n'entraîne pas de liens permanents entre les gouttes [67].

# 3.5.1 Rhéologie de la mayonnaise

Des mesures rhéologiques sont tout à fait pertinentes dans l'industrie de la mayonnaise comme outil pour la caractérisation physique des matières premières avant leur transformation, de produits intermédiaires en cours de fabrication, et pour les produits finis. Les propriétés rhéologiques de ces matériaux donnent une indication sur la reproductibilité et peut être corrélée avec, la stabilité au stockage, facilité de pompage et la perception sensorielle.

En raison de sa forte teneur en huile, de 50 à 80 % en poids, la mayonnaise a un comportement semi-solide et viscoélastique. Si on place de la mayonnaise sur une assiette et qu'on incline légèrement cette assiette, rien ne se passe. En fait, il faut exercer une contrainte minimale pour que la mayonnaise s'écoule. On dit que la mayonnaise possède un seuil de contrainte.

On peut faire une expérience en plaçant un objet à la surface de la mayonnaise : un cornichon a toutes les chances de rester à la surface tandis qu'on peut facilement y enfoncer une cuillère [68].

Le seuil de contrainte peut empêcher la sédimentation d'un corps si la pression exerc  $\tau$  (Pa) : le corps est inférieure à ce seuil. Si l'on trace la relation  $\tau = f$  ( $\gamma$ ) pour un tel fluide, on obtient une courbe comme celle se trouvant sur la figure 3.12.

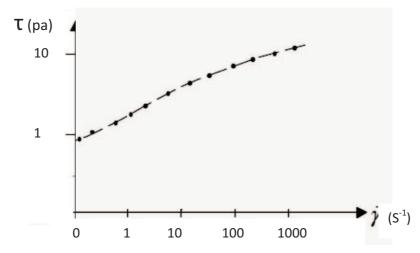


Figure 3.12: loi d'écoulement pour une mayonnaise commerciale [68]

## 3.6. Conclusion

Rhéologiquement, la mayonnaise est une matière plastique de Bingham, c'est-à-dire qu'à faible cisaillement elle se comporte comme un solide et ne coule pas. À un plus fort cisaillement, appelé le seuil d'écoulement, elle commence à se comporter comme un liquide.

En pratique, cela signifie que lorsque la mayonnaise est couplée à l'aide d'un couteau, elle ne coule pas parce que la force exercée est plus faible que le seuil d'écoulement, mais la mayonnaise peut être tartinée pace que la force exercée par le couteau est plus grande que le seuil d'écoulement [69] La quantité d'huile, le nombre et la taille des gouttelettes d'huile déterminent le seuil d'écoulement.

# CHAPITRE4 LES PLANS D'EXPERIENCES

# 4.1. Introduction

Toujours à la recherche de nouvelles données et d'interprétations plus adaptées, le chercheur contemporain ne peut se dispenser du travail de laboratoire. Qu'il soit du domaine technique, biologique ou autre ; il a recours presque dans tous les cas à l'expérimentation pour valider ses travaux.

Il y a différentes manières de planifier une expérimentation. La plus intuitive est de faire varier un seul élément à la fois parmi d'autres qui restent fixes. Cette méthode sur laquelle sont basées tant de recherches, ne permet que d'étudier l'évolution du système par rapport à la variation de cet élément seul.

L'apparition des « plans d'expériences » a révolutionné le planning des expériences, l'idée est qu'au lieu de faire varier un seul élément ou facteur à la fois, tous les facteurs varieront en même temps sur les bases de données statistiques qui nous garantissent précision et optimalité.

# 4.2. Historique

C'est en cherchant à résoudre le problème de la minimisation des erreurs expérimentales dans le domaine de l'agronomie vers les années 30 que le statisticien anglais sir Ronald A. Fisher, établit les fondements des plans d'expériences. Après 1945, les recherches et publications des statisticiens comme : Yates, Youden, Cochran, Plackett et Brurman, Box et Hunter et bien d'autres enrichissent et divulguent la méthode.

A partir des années 50, les deux japonais Taguchi et Masuyama élaborent des tables contribuées à une méthodologie facile à appliquer.

Ainsi initialement difficile d'accès, la méthode des plan d'expérience se laisse apprivoiser, adopter et vulgariser pour conquérir un cercle d'utilisation de plus , en plus large et des domaines d'application de plus en plus divers : l'agronomie la chimie, la mécanique le marketing et même dans la qualité. Elle l'est d'autant plus de nos jours avec l'existence de logiciels destinés à la construction de plan, d'expériences et à l'analyse des résultats [70].

# 4.3. Définition et conditions d'application des plans d'expériences

Un plan d'expérience est une planification de l'ensemble des expériences d'un problème multiparamétrique. Son objectif principal est de réduire au minimum le nombre d'essais expérimentaux par rapport à une approche classique, et d'en assurer une meilleure qualité de résultats, en plus il nous permet une modélisation mathématique à l'aide d'une simple régression linéaire multiple.

Mais pour appliquer la méthode des plans d'expérience il faut que les deux conditions suivantes soient réalisées

#### Condition 1

La valeur que prend chaque variable doit être connue sans erreur, or dans un travail d'expérimentation on ne peut nier la présence d'erreur. Donc pour satisfaire cette condition on doit s'assurer que l'erreur induite sur la valeur de la variable soit très petite, voire négligeable devant la variation de cette même variable lorsqu'elle change de valeur [71].

#### Condition 2

La réponse doit être homoscédastique. Cela signifie que l'erreur de mesure doit être la même sur tout le domaine expérimental. Pour cela il appartient à l'expérimentateur de garder les mêmes gestes, le même matériel et la même cadence lors de toute la compagne d'expérimentation [71].

# 4.4. Terminologies

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées.

# 4.4.1. Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot facteur.

La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure 4.1). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes.

La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut [72].

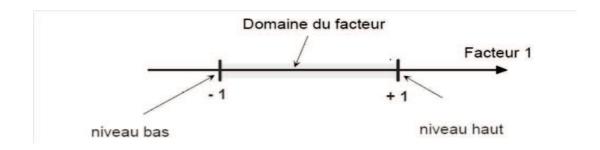


Figure 4.1: Le domaine de variation d'un facteur

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur.

On a l'habitude de noter le niveau bas par –1 et le niveau haut par +1. S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté.

On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation.

Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental (Figure 4.2).

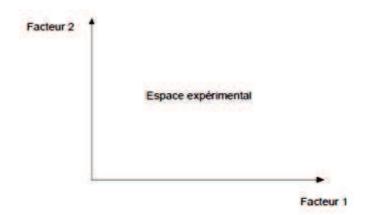


Figure 4.2 : Représentation d'un espace expérimental

Le niveau  $x_1$  du facteur 1 et le niveau  $x_2$  du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (Figure 4.3).

Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

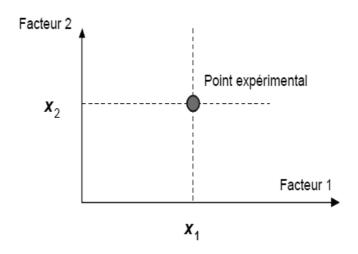


Figure 4.3: Représentation d'un point expérimental [72]

Le regroupement des domaines des facteurs définit le «domaine d'étude». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure 4.4). Cette façon de représenter une expérimentation par des points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude.

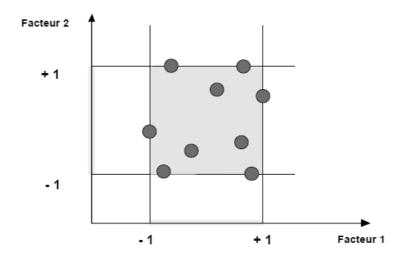


Figure 4.4 : Représentation géométrique d'une expérimentation [72]

Les définitions qui ont été données s'appliquent bien aux variables continues. Mais il existe d'autres types de variables.

Il y a les variables discrètes comme par exemple des personnes. On peut encore parler d'espace expérimental mais il n'aura pas les mêmes propriétés que l'espace des variables continues. Il y a également les grandeurs ordonnables comme, par exemple, des distances qui peuvent être courtes, moyennes et longues. Là aussi, la notion d'espace expérimental existe toujours mais cet espace possède des propriétés différentes des deux premiers.

# 4.4.2. Notions de surface de réponse

Les niveaux x<sub>i</sub> représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure 4.5).

Le nombre et l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences [72].

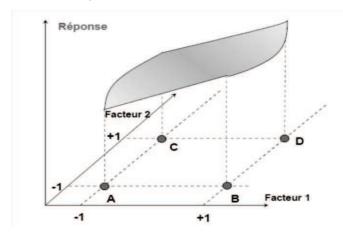


Figure 4.5 : Représentation d'une surface de réponse [72]

# 4.4.3. Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur  $[X_i]$  est la comparaison entre les valeurs prises par la réponse [Y] lorsque ce dernier passe du niveau (-1) au niveau (+1).

Il est caractérisé par une constante notée « **A**<sub>i</sub> » qui sera (figure 4.6):

- ✓ Positive si cette variation du facteur est favorable à l'accroissement de la réponse.
- ✓ Négative si elle est favorable à la diminution de la valeur de la réponse.
- ✓ Nul si elle est sans influence sur le système.

Cette constante intervient dans le modèle mathématique décrivant cette réponse [71]

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^{k} A_i X_i$$

Y : Réponse prédite par le modèle.

 $A_0$ : Constante du modèle elle répond à la moyenne des résultats de mesure.

 $X_i$ : Facteur « i ».

 $A_i$ : Effet du facteur « i ».

k : Nombre de facteurs étudiés

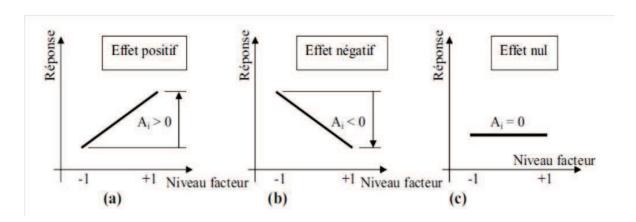


Figure 4.6 : Effet d'un facteur [73]

#### 4.4.4. Matrice d'expériences

La représentation géométrique d'un plan d'expériences est commode pour imaginer la position des points expérimentaux dans le domaine d'étude. Mais elle ne peut plus être employée dès que le nombre de facteurs est supérieur à trois.

Pour les espaces multidimensionnels, nous adopterons une représentation en forme de tableau ou matrice d'expériences. Cette dernière comprend une première colonne qui identifie les essais. Les colonnes suivantes indiquent les coordonnées des points représentatifs des expériences prévues.

Les expériences géométriques et matricielle sont équivalentes. Les matrices d'expériences présentent l'avantage d'être utilisables quel que soit le nombre de facteurs, c'est-à-dire quel que soit le nombre de dimensions de l'espace expérimental [72].

# 4.5. Les types de plan d'expériences

Afin de subvenir aux besoins que peut rencontrer l'expérimentateur pour mener à bien son étude; différents types de plans d'expériences peuvent être utilisés:

- Plans factoriels complets
- Plans centrés composites
- Plans fractionnaires
- Plans de mélanges

Chaque plan possède des particularités qui lui sont propre. Nous ne traiterons ici que le plan correspondant à notre étude, il s'agit des plans de mélange.

# 4.5.1. Plans mélanges

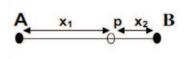
Les plans mélanges sont une forme particulière des plans factoriels complets ils permettent d'étudier la réponse en fonction des concentrations des divers constituant composant un mélange par rapport à un volume absolu. Généralement les propriétés d'un mélange dépendent de sa composition [74].

# 4.5.1.1. Particularités des plans mélange

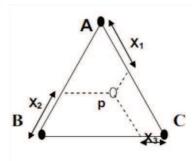
Si X<sub>i</sub> est la proportion du constituant « i » dans le mélange à « k » constituants nous avons en chaque point p (point expérimental quel conque) [73]:

$$\sum_{i=1}^{k} X_i = 1$$

Mélange binaire : (k=2)
Segment de droite X<sub>1</sub> + X<sub>2</sub> =1

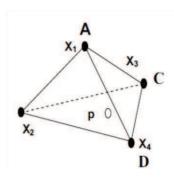


Mélange ternaire : (k=3)
 Triangle équilatéral X<sub>1</sub>+ X<sub>2</sub>+ X<sub>3</sub>=1



# ➤ Mélange à quatre constituants : (k=4)

Tétraèdre 
$$X_1+X_2+X_3+X_4=1$$



# 4.5.1.2. Différents types de plans mélange

Suivant les contraintes pouvant caractériser la quantité minimale et maximale de chaque constituant d'un mélange nous pouvons observer quatre types de mélange [75].

#### Plans de mélange sans contrainte

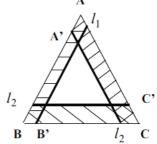
Sont des plans mélange dont les constituants n'ont aucune contrainte particulière. Il se traite de façon directe.

$$0 \le X_i \le 1$$



La concentration d'un ou de plusieurs constituants ne peut pas être inférieure à une valeur donnée. Dans ce cas le domaine d'étude est réduit mais la forme du domaine reste la même : un triangle équilatéral. La position des points

d'expériences se déduit des plans de mélanges classiques précédents [75].



$$l_i \leq X_i \leq 1$$

# Plans de mélange présentant des contraintes inférieures et supérieures

Les proportions d'un ou de plusieurs constituants peuvent être soumises à des contraintes inférieures et supérieures. Pour un composant, le triangle des compositions est divisé en trois zones : la zone interdite par la limite basse, la zone interdite par la limite haute et, entre les deux, la zone autorisée. Chaque composant peut avoir des limites hautes et basses. La forme initiale du triangle équilatéral n'est pas conservée [75].

$$l_i \leq X_i \leq u_i$$

C'est le cas le plus souvent rencontré et le plus difficile à traiter.

Pour trouver le meilleur emplacement des points expérimentaux, il faut disposer un grand nombre de points d'expériences sur le domaine d'étude. Ceci engendre automatiquement un nombre trop élevé d'essais.

Pour pallier à ce problème, des plans nommés D-optimaux ont été mis au point permettant ainsi de conserver pour un modèle donné, les meilleurs points d'expériences et de diminuer de ce fait le nombre d'essais.

Le choix de l'emplacement des meilleurs points expérimentaux nécessite par ailleurs un logiciel de plans d'expériences qui effectue le calcul grâce à un algorithme d'échange des plans D-optimaux [75].

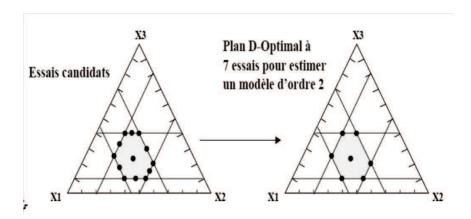


Figure 4.7 : Représentation géométrique de la sélection des points expérimentaux lors du passage d'un plan classique à un plan D-optimal [72]

#### Plans de mélange présentant des limites supérieures

La concentration d'un ou plusieurs constituants ne peut pas être supérieure à une valeur donnée. Dans ce cas le domaine d'étude est réduit mais la forme du domaine est complètement modifiée, ce n'est plus un triangle, c'est un polygone. Pour les plans ayant plus de trois facteurs, le domaine d'étude est un hyperpolyèdre [75].

$$|X_1>>\sum_{i=2}^k X_i$$

# 4.6. Les étapes de réalisation d'un plan d'expériences

En général, cette méthode est constituée de 3 grandes étapes:

- Etape de préformulation
- Construction du plan d'expérience et réalisation des essais.
- Interprétation des résultats.

L'étape de préformulation est considérée comme étant l'étape clé de notre étude, puisque elle conditionne dans une grande mesure la réussite de la compagne expérimentale.

Il s'agit d'une étude préliminaire permettant de définir les objectifs, les facteurs ainsi que les réponses voulant être mis en évidence par notre étude.

Cette phase est composée de plusieurs sous étapes, ces dernières sont détaillées ci-dessous:

# 4.6.1. Etape de préformulation

#### a) Observation des faits

Le travail appelé par cette étape consistera à documenter de façon objective l'ensemble des questions appropriées et exhaustives bien connues des animateurs des groupes de résolution de problèmes avec le Q.Q.O.Q.C.P.: Qui (est concerné)?, (De) Quoi (s'agit-il ?), Où (ça se manifeste), Quand (ça se manifeste, Comment (ça se manifeste), Pourquoi (ça se manifeste) en s'efforçant [76]:

- D'identifier les faits objectifs, et de préférence documentés associés au "ressenti" du problème, c'est la réponse au Quoi,
- D'identifier les faits réellement gênants et importants sans se polariser sur les faits secondaires,
- > De décrire de façon succincte et documentée les faits relatés

#### b) La formulation du problème [77]

Elle consiste à exploiter toutes les informations recueillies sur le problème pendant l'investigation préalable. Elle appelle successivement :

- La définition des objectifs et des contraintes de l'étude,
- La définition des réponses,
- Le choix de la stratégie d'expérimentation,
- Le recensement et l'hiérarchisation des facteurs,
- Le choix du domaine expérimental et des niveaux.
- > Le recensement d'éventuelles interactions
- La détermination du type de modèle et de plan.

Il faut préciser qu'au cours de la formalisation, il peut y avoir encore des questions sans réponse et des choix à faire.

Par exemple, avant d'arriver à une formalisation définitive, il peut s'avérer nécessaire de réaliser des essais préliminaires afin de caractériser la variabilité de la réponse, de vérifier le choix d'un facteur, d'affiner le domaine expérimental à retenir ou de définir le nombre de modalités à donner à un facteur.

Il peut arriver aussi que l'étude soit orientée vers une autre méthode que les plans d'expériences, parce que le plan n'est pas envisageable ou parce que le problème peut être résolu plus efficacement autrement.

La formalisation du problème se fera donc nécessairement de manière itérative.

#### Définition des objectifs et des contraintes de l'étude

A partir de l'observation des faits et des attentes exprimées, on doit préciser

- ✓ le thème de l'étude (résumé en une phrase courte).
- ✓ les objectifs à atteindre en termes non ambigus, sans référence à
  d'éventuelles solutions, et de préférence quantifiées.
- ✓ Les raisons de l'étude afin de s'assurer de leur caractère prioritaire.
- ✓ Les limites de l'étude pour les remises en question et la recherche de solutions.
- ✓ Les contraintes associées à la réalisation des objectifs telles que délai, planning de mise à disposition des moyens d'essais, coûts.
- Définition des réponses:

Il s'agit de décliner les objectifs de l'étude :

- En grandeurs à optimiser, si le but final est d'assurer une conformité à des spécifications,
- En grandeurs à modéliser, dans le cas où seul le comportement d'un phénomène ou d'un système est à étudier.

Pour la mise au point de produits ou de procédés, il est souhaitable que les grandeurs retenues soient en rapport direct avec les cibles caractérisant la conformité recherchée.

A chacune de ces grandeurs pourront ensuite être associées une ou plusieurs réponses:

 Dans le cas où la dispersion est négligeable, on retiendra de préférence comme réponse la valeur moyenne de cette grandeur, mesurée sur un échantillon d'objets réalisés,  Dans le cas contraire, on prendra, non seulement la valeur moyenne, mais aussi l'écart type de la distribution de celle-ci.

Si la grandeur est qualitative, ses attributs étant par exemple "bon - pas bon", la réponse pourra être le pourcentage de "bon" ou de "pas bon" observé sur un échantillon d'objets répondant à une même définition.

Chaque grandeur caractérisant l'objectif est ainsi associée à une réponse qui fera l'objet d'une modélisation en vue de la recherche d'une solution.

Si les réponses sont multiples, on pourra ultérieurement les regrouper, lors de l'analyse du plan d'expériences, en une ou deux réponses principales en utilisant une fonction désirabilité afin de faciliter l'optimisation globale.

Les réponses définies doivent donc satisfaire aux conditions suivantes :

- Etre caractéristiques de l'objectif de l'étude,
- Etre quantitatives,
- Etre économiques, faciles et rapides à mesurer.
- Choix de la stratégie d'expérimentation:

Ce choix de la stratégie d'expérimentation permettra de définir:

- La quantité de facteurs à retenir,
- Le type de modélisation des réponses étudiées,
- Le type de plan d'expériences à construire pour estimer les coefficients des modèles à partir des résultats d'essais,
- La séquentialité à prévoir pour l'enchaînement logique des essais et des analyses statistiques.

Il existe en fait plusieurs stratégies, les plus importantes sont : la stratégie Q, stratégie P Pour choisir un des deux types, il est nécessaire d'avoir une connaissance préalable du phénomène étudié, et en particulier de savoir si les facteurs sur lesquels on est susceptible d'agir sont nombreux ou non, et si leur influence est certaine ou non. Pour différencier entre les deux stratégies, il est essentiel de définir chacune d'elles :

 La stratégie Q: Cette stratégie est qualifiée aussi de screening, débroussaillage ou encore criblage. Elle s'applique surtout pour identifier les facteurs influents et ceux qui ne le sont pas, et si besoin, pour hiérarchiser les facteurs selon l'importance de leur effets moyens.  La stratégie P: Cette stratégie dite d'optimisation ou méthodologie de surface de réponses permet de déterminer les valeurs des facteurs influents correspondant à une réponse particulière au système. On ne tient compte que des facteurs ayant une influence certaine. On n'aura pas recours à la hiérarchisation qui relève de la stratégie Q.

#### Recensement et hiérarchisation des facteurs

On peut répartir ces facteurs au sein de quatre classes:

- 1. Les facteurs à figer d'emblée dans l'étude: Ce sont les facteurs qui n'auront aucune influence sur les objectifs visés. Ils seront figés, lors de l'étude, à un niveau donné et précisé. Par exemple, en production, les paramètres influents sur la productivité ou le temps de cycle, telle que la vitesse d'injection, dans un processus de moulage par injection, sont difficilement remis en cause et sont donc souvent considérés comme des paramètres hors étude.
- 2. Les facteurs principaux: ce sont les facteurs recensés sur lesquels on est susceptibles d'agir pour atteindre les objectifs de l'étude.
- 3. Les facteurs de bruit: ce sont des facteurs recensés non maitrisés, et qui sont susceptibles d'occasionner une variabilité indésirable sur les grandeurs associées aux objectifs de l'étude.
- 4. Les facteurs blocs: ce sont des facteurs liés aux moyens et aux conditions d'expérimentation qui vont varier inévitablement pendant les essais. Ils sont susceptibles de biaiser l'estimation des effets des facteurs étudiés. Les facteurs blocs susceptibles d'avoir un effet sur la réponse devront nécessairement être retenus dans le plan d'expérimentation. Ils peuvent être de type espace ou de type temps.

# Choix du domaine expérimental et des nombres des niveaux

Il faut définir le domaine de variation ainsi que les niveaux correspondants des facteurs quantitatifs retenus. Pour les facteurs à figer, il faudra préciser le niveau constant qui devra leur être attribué. Pour les autres facteurs, le domaine sera défini par ses bornes.

#### Existence ou non d'interactions entre les facteurs

A ce niveau, on s'interrogera toujours sur l'existence d'interactions très fortes.

En général, c'est une question extrêmement difficile, notamment dans le domaine des processus de production. L'interaction est un phénomène complexe et difficile à pressentir. Les réponses recueillies à ce sujet doivent être toujours examinées avec suspicion.

#### Détermination du type de modèle

Dans la majorité des plans d'expériences, le modèle est à la base de la construction de la matrice d'expériences. La démarche des plans d'expériences impose le choix, avant les essais, de ce modèle mathématique nommé aussi modèle a priori ou modèle postulé.

Les deux modèles mathématiques très utilisés sont ceux du premier et second degré.

#### • Modèle du premier degré

On suppose dans ce cas que les variations de la réponse sont proportionnelles aux teneurs des constituants du mélange. Les interactions entre facteurs sont négligées. Pour un mélange de trois constituants, le modèle peut s'écrire de la manière suivante :

$$y = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3$$

Où:

Y est la réponse au point de composition choisi;

x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub> sont les teneurs respectives des produits A,B et C;

a<sub>0</sub>, a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> et a<sub>3</sub> sont les coefficients inconnus que l'on cherche à déterminer.

#### • Le modèle du second degré

Le modèle mathématique du second degré est utilisé dans le cas ou on tient compte des interactions entres les facteurs.

D'une façon générale, ce modèle comprend les termes du premier degré, les termes rectangles et les termes carrés. Pour un mélange de 3 facteurs, le modèle peut s'écrire de la façon suivante:

$$y = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 + A_{12} X_1 X_2 + A_{23} X_2 X_3 + A_{11} X_1^2 + A_{22} X_2^2 + A_{33} X_3^2$$

L'écriture de la forme générale du modèle permet de définir le nombre de coefficients à estimer [78,75].

# 4.6.2. Construction du plan et réalisation des essais

La construction du plan d'expériences s'effectue à l'aide d'un logiciel nommé MODDE 6.0.

Il s'agit d'un logiciel très spécifique fonctionnant sous Windows permettant de définir des plans d'expériences, de les analyser et de les optimiser. Le logiciel est conçu pour les techniciens et les ingénieurs de tous les secteurs de l'industrie.

L'expérimentateur mène les expériences en respectant le plan d'expérimentation engendré par le logiciel. Cette étape est très importante, puisque c'est de la bonne réalisation des expériences que l'on pourra tirer les informations capitales qui seront exploitées par la suite. Il est recommandé d'avancer progressivement et de réorienter voire d'affiner les études en fonction des premiers essais réalisés.

Ainsi, une première ébauche permettra de mieux choisir les nouvelles orientations à prendre pour préciser les seuls points intéressants de l'étude et pour abandonner ceux qui ne le sont pas. C'est pour cela qu'il est préconisé de procéder de manière progressive. Il est également conseillé de randomiser l'ordre des essais car si le processus subit une dérive, en n'effectuant pas les essais de manière aléatoire, on va amplifier aux effets des facteurs les effets des dérives.

Cette randomisation consiste à tirer au hasard l'ordre des essais pour supprimer l'influence des facteurs perturbateurs non identifiés pouvant être corrélés avec l'ordre des essais.

# 4.6.3. Interprétations des résultats

Le calcul des coefficients inconnus du modèle se fait à l'aide des résultats d'expériences obtenues. La méthode de calcul est basée sur la régression dite PLS (partial least squares) en employant le critère d'optimisation des moindres carrés.

La régression linéaire classique fournit en fait une seule solution souvent basée sur le critère des moindres carrés. Lorsqu'il y a beaucoup de variables, on risque d'obtenir un modèle surparamétré, c'est-à-dire modélisant les erreurs.

Pour éviter cette surparamétrisation, la régression PLS a été introduite car étant une régression séquentielle, elle permet d'arrêter le processus de régression avant de modéliser l'erreur [79].

La régression PLS est une technique récente qui généralise et combine les caractéristiques de l'analyse sur composantes principales et de la régression multiple.

Elle est particulièrement utile quand on a besoin de prédire un ensemble de variables dépendantes à partir d'un ensemble très grand de variables explicatives qui peuvent être très fortement corrélées entre elles.

La qualité du modèle, par rapport à sa représentativité et sa puissance de prédiction, est liée respectivement au coefficient de détermination expliquant la variance, R<sup>2</sup>, et au coefficient de prédiction Q<sup>2</sup>. Les expressions mathématiques de ces deux coefficients sont :

$$R^{2} = \frac{\sum (y_{i} - \overline{y})^{2} - \sum e_{i}^{2}}{\sum (y_{i} - \overline{y})^{2}} \qquad 0 \le R^{2} \le 1$$

$$Q^{2} = \frac{\sum (y_{i} - \overline{y})^{2} - \sum \left[ \frac{y_{i} - \hat{y}_{i}}{1 - h_{i}} \right]^{2}}{\sum (y_{i} - \overline{y})^{2}} \qquad 0 \le Q^{2} \le 1$$

Avec:

y<sub>i</sub> : Réponse ( caractéristique) mesurée au point i ;

 $\bar{y}$ : Moyenne de l'ensemble des réponses  $y_i$  mesurées;

e<sub>i</sub>: Résidu au point i;

ŷ<sub>i</sub> : Réponse prédite par le modèle au point i;

h<sub>i</sub>: La variance de prédiction au point i.

#### 4.7. Conclusion

Pour parvenir à des résultats valables et précis le travail de laboratoire doit être bien organisé. Le chercheur se doit de planifier ses expériences et essais de la manière la plus rentable afin d'en obtenir le maximum de résultats, le plus rapidement et à moindre coût.

Afin de pouvoir établir une formulation diététique de mayonnaise, il s'avère indispensable de suivre la méthode des plans d'expériences qui permet de structurer les démarches expérimentales entreprises et donner ainsi de la crédibilité aux informations et résultats prélevés

# CHAPITRE 5 OBJECTIFS ET DEMARCHE

# 5.1. Etude de préformulation

L'étape de préformulation est plus que nécessaire, puisqu'elle permet de définir les facteurs les plus importants, qui sont susceptibles d'influencer les différentes propriétés rhéologiques, physico-chimiques et organoleptiques. Ces facteurs sont liés aux variables de formulation, à savoir, les éléments constituants la mayonnaise et aux variables du procédé. Le but de cette phase de travail, est de faire ressortir les principaux ingrédients, susceptibles d'avoir un effet significatif sur les réponses choisies.

# 5.1.1. <u>Définition des objectifs</u>

Le principal objectif de notre travail consiste a mettre au point une nouvelle formule de mayonnaise qui ne contient pas de cholestérol (sans jaune d'œuf), faite à base de sous produits comme la lécithine végétale issue du raffinage de l'huile de soja et de lactosérum qui provient de l'industrie laitière. Cette mayonnaise aura donc un meilleur apport nutritionnel en matière de protéines (acides aminés indispensables), d'acides gras essentiels et de sels minéraux. Notre mayonnaise doit aussi contenir moins d'huile qu'une mayonnaise commerciale (allégée en matière grasse).

Il est évident que notre mayonnaise soit avant tout stable du point de vue rhéologique, physique et microbiologique tout au long de la période de stockage. Notre mayonnaise doit aussi avoir de bonnes propriétés sensorielles sans pour autant négliger l'aspect technico-économique à savoir le prix.

# 5.1.2. <u>Définition des réponses</u>

Les réponses préliminaires définies sont d'ordre textural. En effet, l'aspect du produit est un critère primordial dans notre étude. On désire en fait que le produit soit stable, onctueux et lisse.

Ceci relève de l'analyse de la variation du pH ainsi que l'analyse rhéologique, physicochimique, et sensorielle du produit, mais aussi de la granulométrie.

# 5.1.3. Choix d'une stratégie d'expérimentation

Etant donner que le nombre de facteurs est faible et que ces facteurs sont quantitatifs, on cherche à ce stade de travail à optimiser la formule. La stratégie adoptée sera donc celle de l'optimisation des réponses engendrant ainsi l'utilisation de la méthodologie des surfaces de réponses (MSR).

Cette stratégie permet de déterminer les valeurs des facteurs influents correspondant à une réponse particulière au système. On ne tient compte que des facteurs ayant une influence certaine.

# Présentation globale des facteurs de formulation

Selon le processus de fabrication employé à la société SIDNA, l'élaboration de la mayonnaise comporte deux types de facteurs (tableau 5.1):

- ❖ Facteurs relatifs au process (externes à la formulation) : vitesse et temps d'agitation lors du mélange d'ingrédients, débit d'écoulement de l'huile, température de la cuve de préparation et des constituants, conditionnement du produit fini, température de stockage.
- ❖ Facteurs liés à la formulation : phase huileuse, agents épaississants, agents conservateurs, agent émulsifiant, phase aqueuse.

Les facteurs retenus sont ceux qui sont liés à la composition de la mayonnaise (facteurs liés à la formulation). Ces facteurs sont considérés comme étant des facteurs clés de la formulation.

Les autres facteurs qui sont liés au procédé de fabrication sont à éliminer de notre étude car c'est des facteurs maitrisables (ils n'ont pas d'influence directe sur l'objectif recherché).

Les facteurs que nous avons sélectionnés sont donc: l'huile, le vinaigre, la lécithine de soja, la moutarde, l'agent épaississant (la gomme de guar), les agents de conservation (le benzoate de sodium et le sorbate de potassium), acide citrique, le sel, le sucre et le lactosérum.

Il est à noter que certains facteurs sont à figer. Bien qu'ils soient importants dans la formule ces facteurs ne possèdent pas d'influence directe sur l'objectif déterminé.

Tableau 5.1 : Caractérisation globale des facteurs

FACTEURS	MAITRISABILITE	INFLUENCE	ROLE
Huile			Figé
Vinaigre			Figé
Lécithine de soja			Principal
Moutarde			Figé
Agent épaississant	Oui	Certaine	Principal
Agents conservateurs	Oui	Certaine	Figé
Agent tampon			Figé
Sucre			Figé
Sel			Figé
lactosérum			Principal
Vitesse et temps d'agitation			
Débit d'écoulement de l'huile			
Température de stockage	Oui	0	Figé
Conditionnement du produit	Oui	Certaine	Figé
Température de la cuve de			
préparation			

## • Les niveaux de Facteurs retenus

Les quantités minimales et maximales utilisées dans la formulation sont représentées par des niveaux des facteurs.

Pour pouvoir établir les valeurs (niveaux) de chaque facteur une recherche bibliographique a été établie dans ce sens (tableau 5.2)

D'après la norme générale codex pour les additifs alimentaires codex stan 192-1995 les additifs dont l'utilisation est autorisée, dans des conditions spécifiées, conformément aux bonnes pratiques de fabrication sont : L'acide citrique (utilisé comme régulateur de l'acidité, Antioxygène), la gomme guar (possédant un pouvoir Stabilisant, Épaississant). Lécithine de soja (Émulsifiant, Antioxygène).

Tableau 5.2 : Valeurs théorique pour chaque facteur

Ingrédient	Pourcentage (%)	Référence
Sel	1-2	
Sucre	1,0-2,5	[80,81]
Vinaigre	9,4-11	
Moutarde	0,2-2,8	
Benzoate de sodium Sorbate de potassium	1 maximum seuls ou en combinaison	[98]
Huile Lactosérum	10-36,5 QS	[82]

Les niveaux des facteurs retenus sont précisés au niveau du tableau (5.3). L'ensemble des ces facteurs forment un mélange qui est représenté soit par la valeur 1 quand on parle de fractions ou par 100% lorsqu'il s'agit de pourcentage.

Les facteurs donc sont dépendants dans le sens ou l'ajout des n-1 facteurs vont conditionner la quantité du dernier facteur à additionner. Le dernier facteur qui sera sujet à ces modifications est le lactosérum qui a remplacé l'eau dans la formule d'origine.

Tableau 5.3: Les facteurs retenus et leurs niveaux

Facteurs	valeur minimale	valeur maximale
quantité		
Agent épaississant (SIDNA)	0,5%	2%
Lécithine (SIDNA)	0,5%	4%
lactosérum	65,9%	60,9%
huile	16%	16%
sel	1%	1%
sucre	1,5%	1,5%
Agents conservateurs	0,6%	0,6%
autres	14%	14%

# 5.1.4. Modèle et plans adopté

L'objectif étudié renvoi à l'utilisation d'un modèle polynomial non linéaire. Le modèle mathématique adopté dans ce cas est celui du second degré. Il s'agit d'un modèle à trois facteurs qui sont: le lactosérum, la lécithine de soja et la gomme de guar. On ne tient compte en fait que des facteurs qui varient dans le plan de mélange. Ce modèle est représenté par la formule suivante:

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_1 x_2 + a_5 x_1 x_3 + a_6 x_2 x_3 + a_7 x_1^2$$
  
  $+ a_8 x_2^2 + a_9 x_3^2$ 

Où:

Y : est désigné come étant la réponse.

x1, x2, x3: sont les teneurs respectives des trois facteurs : lactosérum, gomme guar, lécithine de soja.

a<sub>0</sub>, a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub>, a<sub>4</sub>, a<sub>5</sub>, a<sub>6</sub>, a<sub>7</sub>, a<sub>8</sub>, a<sub>9</sub>: représentent des coefficients constants et inconnus. En ce qui concerne le plan adopté, le choix s'est porté sur le plan Doptimal.

# 5.1.5. Construction du plan d'expérience

Tableau 5.4 : Plan d'expérience

ESSAI	GUAR	LECITHINE	LACTOSERUM	HUILE	SEL	SUCRE	CONSERVATEURS	AUTRES
1	0,5	2,83333	63,5667	16	1	1,5	0,6	14
2	1,5	0,5	64,9	16	1	1,5	0,6	14
3	0,5	0,5	65,9	16	1	1,5	0,6	14
4	2	1,66667	63,2333	16	1	1,5	0,6	14
5	1,25	2,25	63,4	16	1	1,5	0,6	14
6	1,25	2,25	63,4	16	1	1,5	0,6	14
7	1,5	4	61,4	16	1	1,5	0,6	14
8	2	2,83333	62,0667	16	1	1,5	0,6	14
9	1,25	2,25	63,4	16	1	1,5	0,6	14
10	1	0,5	65,4	16	1	1,5	0,6	14
11	2	4	60,9	16	1	1,5	0,6	14
12	2	0,5	64,4	16	1	1,5	0,6	14
13	1,25	2,25	63,4	16	1	1,5	0,6	14
14	1	4	61,9	16	1	1,5	0,6	14
15	0,5	1,66667	64,7333	16	1	1,5	0,6	14
16	0,5	4	62,4	16	1	1,5	0,6	14

Les facteurs et les niveaux sélectionnés sont introduits dans le logiciel MODDE 6. Le but est d'éviter en fait les calculs matriciels fastidieux et compliqués. L'introduction des différents facteurs avec leurs niveaux a donné les recettes ou les formules illustrées dans le tableau 5.4. De ce fait, le model à utilisé sera un model quadratique de degré 2.

# 5.1.6. Etudes préliminaires des matières premières

Avant de commencer à formuler il convient tout d'abord de faire une évaluation de la composition chimique, du lactosérum et de la lécithine de soja, cela nous aidera à mieux expliquer certains résultats obtenus lors de l'estimation de la qualité des seize essais de mayonnaise formulés.

L'analyse microbiologique est aussi d'une grande importance car elle permet de s'assurer de l'innocuité et de la propreté biologique des produits formulés.

Il est nécessaire aussi d'évaluer la valeur HLB de la lécithine de soja, (si notre lécithine a une valeur HLB > 8 cela veux dire que son utilisation convient très bien à la fabrication d'émulsion type H/E cas de la mayonnaise, si par contre la valeur de la HLB < 8 cela signifie que cette lécithine permet d'obtenir des émulsions de type E/H, à ce moment là l'utilisation d'un agent tensio-actif synthétique est nécessaire, dont la balance hydrophyle-lipophyle est très grande cas des tween par exemple ( tween 80 HLB = 15) permet l'obtention d'une émulsion de type H/E).

# 5.1.7. <u>Etude de la composition chimique du lactosérum et de la lécithine de soja</u>

Le lactosérum utilisé provient de l'unité de production ORLAC de la région de sidi l'akhdar wilaya d'Ain defla. Ce produit est issu de la fabrication de fromage à pâte fraiche. Les échantillons ont été prélevés dans des bouteilles en plastique, puis conservés par congélation à -20°C.

La lécithine qui a servit à notre étude vient d'Espagne provenant d'une agriculture biologique, présentée sous forme granulée (figure 5.1).



Figure 5.1 : Photographie correspondant à la lécithine de soja (originale)

# 5.1.7.1 <u>Détermination de la matière sèche</u> [83]

La matière sèche est déterminée sur un échantillon de 5g par dessiccation à l'étuve à une température de 105°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

La matière sèche, exprimée en pourcentage (en masse), est donnée par la formule :

Extrait sec = 
$$(M - m) \frac{100}{E}$$

Dans la quelle :

M : représente la masse finale constante en grammes de la capsule et de son contenu.

m : représente la masse en gramme de la capsule et de son contenu vide.

E : représente la masse en grammes de la prise d'essai.

#### 5.1.7.2. Détermination de la teneur en protéines [84]"Méthode de Kdjeldahl"

#### Principe

Le principe de la méthode est basé sur la transformation de l'azote organique en sulfate d'ammonium sous l'action de l'acide sulfurique en présence d'un catalyseur, et dosé après déplacement en milieu alcalin et distillation sous forme d'ammonium.

#### Minéralisation

Introduire dans un matras de minéralisation propre et sec 15 g de sulfate de potassium, 1 ml de solution de sulfate de cuivre, environ 5ml de l'échantillon et 25 ml d'acide sulfurique pur.

Appliquer un chauffage progressif : d'abord une attaque à froid pendant 15 min jusqu'à l'apparition de vapeur blanche d'anhydride sulfurique, puis le chauffage est rendu plus énergique, attaque à chaud pendant 4 à 5 heures;

Quand la solution devient limpide, elle est refroidie et complétée à 100 ml avec de l'eau distillée:

#### Distillation

La distillation se fait dans un distillateur automatique où l'ajout de 20 ml de NaOH à 35% dans le matras et 25% d'acide borique dans une fiole de 250 ml est réalisé ;

Le dégagement d'ammoniac est récupéré dans une solution d'acide borique contenant l'indicateur coloré (mélange de bleu de méthylène et rouge de méthyle).

Le débit de distillation doit permettre de recueillir environ 150 ml de distillat.

#### Titrage

Titrer le contenu de la fiole conique avec l'acide chlorhydrique 0.1N à l'aide d'une burette. Le point final de titrage est atteint à la première trace de rose dans le contenu.

#### Mode de calcul

La teneur en azote total est déterminée par la formule suivante:

$$N(\%) = \frac{(14 \times (Vs - Vb) \times Norm)}{m} \times 100$$

Vs : volume de HCL nécessaire pour titrer la solution de l'échantillon (ml)

Vb : volume de HCL nécessaire pour titrer le blanc (ml)

Norm : normalité de la solution de HCL

m : masse de l'échantillon (g)

la teneur en protéines est calculée de la manière suivante :

Teneur en protéines= N×6,38

# 5.1.7.3. <u>Détermination des cendres totales</u> [83]

Les cendres sont déterminées par incinération. La prise d'essai ayant servi à la détermination de la matière sèche est suivi par une calcination au four à moufle à 550°C pendant 4 heures. Les creusets sont ensuite pesés après avoir été refroidis dans un dessiccateur.

Le taux de cendres totales est exprimé par rapport au produit sec par la relation :

$$C\% = \frac{M3 - M1}{M2 - M1} \times 100$$

M1: masse du creuset vide (g).

M2 : masse du creuset + masse de la prise d'essai séché à l'étuve (g).

M 3 : masse du creuset contenant le résidu après incinération (g).

# 5.1.7.4. Détermination du pH [83]

Le pH est déterminé au moyen d'un appareil électrique de mesure « hanna instrument » préalablement étalonné. Le principe consiste à plonger le système d'électrodes (système combiné à un tube ou couple d'électrodes verre calomel) directement dans le lactosérum brut.

# 5.1.7.5. <u>Détermination de l'acidité</u> [83]

La méthode de dosage a lieu par titrimétrie de l'acide lactique présent dans le lactosérum à l'aide de NaOH N/9 en présence de phénol phtaléine comme indicateur coloré.

- Verser 10 ml de lactosérum dans un bécher de 50 ml.
- Ajouter 2 gouttes de solution de phénophtaléine.
- Titrer par une solution de NaOH à N/9 placée dans une burette.

La coloration rose qui apparaît (comparée à un témoin) doit persister au moins une dizaine de secondes. L'acidité en gramme pour 100g de lactosérum est donnée par la formue suivante :

Acidité=0,01 × 
$$V \times \frac{100}{E}$$

1 ml de solution de NaOH versée correspond à 0,01g d'acide lactique.

V = volume en ml de la solution de NaOH.

E = masse en gramme de la prise d essai.

La valeur obtenue est multipliée par un facteur correspondant à l'acide lactique = 0,090.

# 5.1.7.6. <u>Dosage de la matière grasse</u> [83]

La méthode utilisée pour le lactosérum est celle de Wiseman. L'acide chlorhydrique libère à chaud la matière grasse des protéines et d'autres substances, qui est séparée ensuite par filtration.

Après séchage, elle est extraite à l'éther de pétrole dans un appareil de Soxhlet, les extraits lipidiques éthérés sont séchés puis pesés. Pour la lécithine de soja on utilise directement l'extraction au soxhlet à l'éther de pétrole pendant six heures.

Peser 5g de l'échantillon, ajouter 50 ml d'acide chlorhydrique et faire bouillir pendant 5 min.

Laisser reposer. Si le liquide n'est pas clair, ajouter 1 ml de solution d'acétate de zinc à 20% et 1ml de solution de ferrocyanure de potassium à 10%. Filtrer sur un filtre mouillé, contenant 5g de sable purifié, puis sécher à l'étuve à 105°C. Extraire le papier filtre séché et résidu avec de l'éther de pétrole dans un soxhlet, dont le ballon aura été taré. Chasser par distillation sous vide sur un rotavapeur la totalité du solvant contenu dans le ballon, en condensant les vapeurs de solvant à l'aide d'un réfrigérant descendant. Sécher ensuite à l'étuve à 105°C jusqu'à poids constant.

Le poids des matières grasses totales est déterminé selon la formule suivante :

$$MG\% = \frac{(p1 - p2)}{M \ echantillon} \times 100$$

P1 : poids du ballon avant extraction

P2 : poids du ballon après extraction

# 5.1.7.7. Analyse microbiologique des matières premières

L'analyse a porté sur la recherche et le dénombrement des Germes aérobies mésophiles, coliformes totaux, Coliformes fécaux E.coli, Staphylococcus aureus, Salmonelles, anaérobies sulfito-réducteurs, Levures et moisissures dont les protocoles sont donnés en APPENDICE B.

# 5.1.7.8. Evaluation de la valeur HLB de la lécithine de soja [85]

La méthode HLB est basée sur une classification des tensioactifs par hydrophilie croissante.

Avant de commencer l'étape de formulation nous avons effectué un test pour déterminer son HLB, de nombreux chercheurs citons parmi eux Olivier Allo, Pascale Blanc, Marie-Ange Dalmasso et bien d'autres recommandent ce test, car il permet d'évaluer de manière approximative l'HLB d'un agent tensio-actif.



Figure 5.2 : Photographie du test de l'HLB (originale)

Ce test consiste à faire dissoudre l'agent tensio-actif (la lécithine de soja) dans une quantité d'eau (figure 5.2), et selon l'aspect de la dispersion obtenue on peut avoir la valeur HLB de notre lécithine.

# 5.2. Procédure de réalisation des différentes formules de mayonnaise

# 5.2.1. <u>Préparation de la phase aqueuse</u>

On effectue un pesage initial de toutes les matières premières requises pour chaque essai. Les ingrédients secs tels que la lécithine de soja, sucre, sel, acide citrique, agents de conservation, moutarde sont mélangés avec le lactosérum pour obtenir une solution homogène. On laisse la dispersion sous agitation pendant un certain temps pour que les ingrédients s'hydratent et se dispersent finement. Le mélange doit être assuré à une température de 45°c afin d'éviter la dénaturation des protéines du lactosérum.



Figure 5.3 : Photographie de la phase aqueuse (originale)

# 5.2.2. <u>Préparation de la phase huileuse</u>

Consiste à mélangé à la quantité d'huile (16% pour tous les essais), l'agent épaississant dans le but d'assurer une bonne hydratation. Ce mélange est porté à une température de 70 °C pour facilité d'avantage la gélification de l'agent texturant utilisé qui est la gomme de guar.

La viscosité de la gomme guar augmente avec la temperature [33].



Figure 5.4 : Photographie de la phase huileuse (originale)

# 5.2.3. Préparation de l'émulsion

On incorpore progressivement la phase huileuse à la phase aqueuse, sous forte agitation (mixeur), dans le but d'assurer une bonne émulsification. Il faut s'assurer que la température du mélange n'excède pas 60°c pour ne pas dénaturer les protéines du lactosérum.

Lorsque la mayonnaise prend le mélange devient opaque et homogène, avec une texture onctueuse et lisse. A la fin se fait l'ajout du vinaigre blanc. Les étapes de préparation de notre mayonnaise diététique sont résumées dans le diagramme suivant :

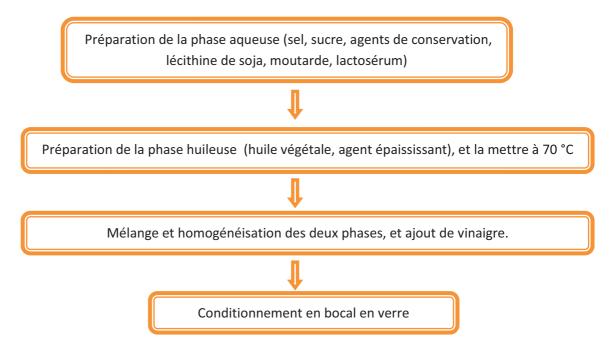


Figure 5.5 : Diagramme de fabrication de la mayonnaise diététique

# 5.3. Méthodes d'analyses pour la caractérisation de la mayonnaise

Une émulsion se caractérise par des grandeurs mesurables. Cette caractérisation peut être utile dans la phase de développement d'une nouvelle formule. Cette caractérisation est répartit en cinq thèmes : sens de l'émulsion, qualité de la dispersion, stabilité physique, rhéologie et propriétés organoleptiques.

# 5.3.1. <u>Détermination du sens de l'émulsion</u> [85]

Dans le présent travail, le test effectué pour la détermination du sens de l'émulsion est celui de la dilution qui consiste à faire une simple dispersion d'une faible quantité d'émulsion préparée dans deux flacons différents : l'un contenant le liquide de la phase dispersée et l'autre contenant le liquide de la phase continue. L'émulsion devrait être dispersée dans le flacon qui contient sa phase continue.

# 5.3.2. <u>Détermination de la qualité de la dispersion</u>

### 5.3.2.1. Méthode d'analyse microscopique

L'examen microscopique est d'une importance capitale, c'est un test qui conditionne la qualité de l'émulsion. Le test permet de caractériser le type de dispersion, la taille des gouttelettes et donc le degré de dispersion huile/eau par ailleurs, l'examen microscopique permet également d'optimiser l'interprétation des analyses rhéologiques.

Le microscope optique est de type motic, et muni de lentilles permettant de faire des grossissements allant jusqu'à (100×). Des observations comparatives des 16 essais ont été effectuées.

En pratique, il convient de réaliser une préparation microscopique en déposant une goutte d'émulsion sur une lame de verre. Cette goutte est ensuite recouverte d'une lamelle et observée.

#### 5.3.2.2. Granulométrie

Cet examen permet d'avoir des distributions généralement en volume, c'est-à-dire en représentant la proportion volumique d'un ensemble de gouttes dans une classe de diamètre par rapport au volume total de phase dispersée. Notons qu'il existe aussi des distributions en nombre ou en surface.

L'émulsion peut également être caractérisée par une seule valeur de diamètre, représentative d'une moyenne de l'ensemble de la population de gouttes. Ce diamètre moyen est calculé de diverses façons suivant le critère choisi. Par exemple, le d (0.5) correspond à la valeur médiane de la distribution, c'est-à-dire à la valeur telle que la moitié des gouttes a des tailles supérieures à celle-ci et l'autre moitié a des tailles inférieures.

À partir de cette distribution on peut déduire les paramètres suivants :

- ✓ Le Mode : Diamètre moyen de la classe la plus fréquente,II correspond au maximum de la courbe des fréquences relatives.
- ✓ Le Span : Représente l'étendu de la courbe de distribution, il est exprimé par l'équation suivante

$$Span = \frac{D0.9 - D0.1}{D0.5}$$

La présence de deux modes correspondant à deux populations de gouttes de tailles différentes est souvent caractéristique d'une agitation non homogène. Une distribution asymétrique avec une population importante vers les tailles les plus grandes peut être la conséquence soit d'une agitation incomplète, soit d'une mauvaise stabilité des plus petites gouttes.

### 5.3.3. Etude de la stabilité des émulsions

Effectué par évaluation à intervalle régulière du taux de sédimentation, de crémage, de coalescence ou de séparation des phases. La centrifugation accélère l'apparition de ces phénomènes (Loi de Stokes).

# 5.3.3.1. <u>Détermination de la stabilité à la centrifugation</u>

La méthode consiste a soumette l'émulsion à une centrifugation afin de vérifier la non-séparation des phases de l'émulsion pour cela une quantité de chaque émulsion a été prélevé et introduite dans des tubes à centrifuger. Les tubes sont ensuite centrifugés pendant 20 min à une vitesse maximale de 3000 tours/min.

Le degré de crémage est ensuite évaluer en mesurant les pourcentages de couches « huileuse » (au-dessus), « émulsionnée » (au centre) et « aqueuse » (en bas) à l'aide des graduations sur les tubes à centrifuger.

L'émulsion est stable à la centrifugation si on n'observe aucune séparation de phases, le produit reste homogène.

Le paramètre caractéristique de la séparation de phases est l'indice de crémage, I<sub>c</sub>, qui traduit l'état de stabilité des échantillons, donné par la relation suivante :

$$I_c = \frac{Hauteur_{phase\;haute\;cr\'emeuse}}{Hauteur_{totale}}$$

# 5.3.4. Caractérisation rhéologique

Dans cette partie, on se propose de caractériser le comportement rhéologique d'un produit de référence « mayonnaise allégée à 10% de matière grasse de marque Benedicta » ainsi que les essais formulés.

- La première phase, comporte une étude d'identification de la valeur de la contrainte seuil de la mayonnaise.
- La deuxième phase, consiste à étudier l'influence du temps sur le comportement de la mayonnaise (thixotropie).
- La troisième partie, s'intéresse aux courbes d'écoulement (rhéogrammes) en régime stationnaire qui traduisent l'évolution de la contrainte d'équilibre en fonction de la vitesse de déformation.

Les mesures rhéologiques sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre de type Couette, de marque PAAR PHYSICA RHEOLAB MCR 300, fonctionnant soit à contrainte imposée soit à vitesse de cisaillement imposée, muni d'un logiciel US 200, pour la commande et le traitement des données.

#### Description du rhéomètre

Le principe de mesure se base sur le principe de la couette : la substance étudiée est emprisonnée entre deux cylindres coaxiaux, l'un est mobile et l'autre est fixe (système de mesure).

Dans le cas où on impose une vitesse de rotation donc une vitesse de cisaillement, on mesure la contrainte de cisaillement qui résulte du couple de rotation exercé par le fluide dans l'entrefer sur la paroi du cylindre intérieur mobile. Dans le cas où on impose une contrainte (en imposant un courant électrique constant), on mesure la vitesse de rotation donc une vitesse de cisaillement en résulte.

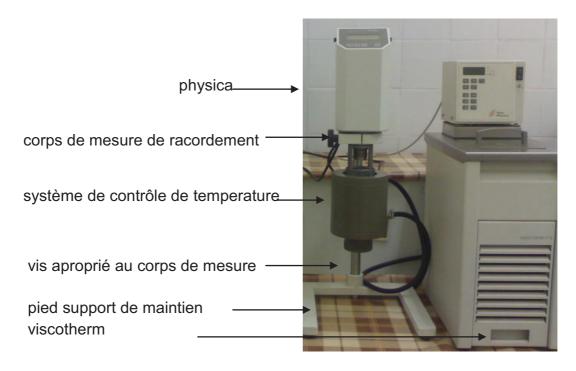
Tableau 5.5 : Information générales sur les différents systèmes de mesure.

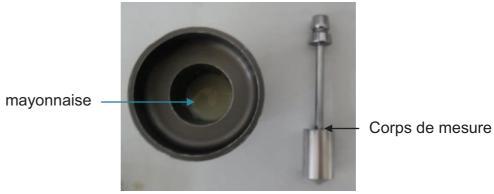
SYSTEME DE	<b>Z</b> 1	<b>Z</b> 2	<b>Z</b> 3	Z4
MESURE	21		23	<b>24</b>
Domaine de				
variation de la	0-4031	0-1032	0-1032	0-1032
vitesse de	0-4031	0-1032	0-1032	0-1032
cisaillement (s <sup>-1</sup> )				
Domaine de				
variation de la	0-67	0-195	0-1141	0-34844
contrainte de	0-07	0-193	0-1141	0-34044
cisaillement (Pa)				
Domaine de				
variation de	0,001-1,30	0,02-15	0,118-100	0,672-500
viscosité (Pa.s)				
Volume de	22,5	100	17	3
remplissage (ml)	22,5	100	17	3
Géométrie de mesure				7
Cas d'utilisation	Liquides à faible viscosité	Suspensions	Semi-solide	Fluides pâteux

Cette technique permet d'effectuer des essais de fluage en appliquant une contrainte donnée à l'échantillon, et on mesure la déformation de cisaillement  $\gamma$  à partir de la mesure de l'angle de déviation  $\alpha$ .

Par ailleurs, ce rhéomètre (figure 5.6) permet aussi la détermination du comportement plastique en écoulement qui lie l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation enregistrée et de cette courbe on peut accéder à la contrainte seuil  $\tau_0$  qui correspond au début d'écoulement de la matière étudiée.

Pour tous les essais, la température est maintenue constante (25°c) en faisant raccorder le rhéomètre à un thermostat (viscotherm V2).





 $Syst\`eme \ de \ mesure \ z_3$  Figure 5.6 : Différents compartiments composant le

Rhéomètre PHYSICA MC1 (originale)

# 5.3.4.1. Test de la contrainte seuil

Il s'agit d'effectuer une expérience de charge en rampe de contrainte et de mesurer la déformation enregistrée; la contrainte seuil est associée à un changement dans la variation de la déformation liée au début d'écoulement.

Dans ce cas de figure, la contrainte seuil est considéré comme la fin du régime élastique, auquel cas les déformations sont très faibles, et le début du régime non linéaire plastique, auquel cas la mayonnaise s'écoule et donc les déformations deviennent importantes.

On applique une contrainte  $\tau$  de 5 jusqu'à 100 pascal avec un pas constant. Les valeurs déduites  $\tau_{0}$ , de la représentation graphique doivent être associées à des valeurs de la vitesse de déformation de cisaillement,  $\dot{\gamma}$  de l'ordre de 0.1 s<sup>-1</sup> qui correspond à la limite de détection d'écoulement du fluide dans le rhéomètre. La déformation,  $\gamma$ , associée à la contrainte seuil est généralement de l'ordre de 1 ou 100%.

#### 5.3.4.2. Etude de la thixotropie de la mayonnaise

L'objectif de ce test est de voir si le produit est thixotrope ou non (c'est-àdire si la viscosité apparente a tendance à décroitre dans le temps), a cet effet on étudie l'influence du temps sur le comportement rhéologique, on impose à chaque intervalle de temps bien déterminé une contrainte de cisaillement constante.

La thixotropie est démontrée grâce au graphe de variation de la vitesse de cisaillement et de la viscosité en fonction du temps.

### 5.3.4.3. Test de l'écoulement à l'équilibre

Tout fluide a sa propre courbe d'écoulement qui donne la variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement et un model rhéologique auquel il obéit.

Voici le protocole opératoire que nous avons suivit pour pouvoir étudier la courbe d'équilibre expérimentale:

- Pour assurer la reproductibilité du test d'écoulement on effectue au préalable un précisaillement d'une minute avec une vitesse de déformation de 1 s<sup>-1</sup>. Ce précisaillement a pour but de répartir l'échantillon uniformément dans le système de mesure d'une part et de minimiser l'effet aléatoire des différentes sollicitations mécaniques dues à la manipulation de la mayonnaise avant analyse.
- D'autre part nous devons laisser la mayonnaise au repos après ce précisaillement pendant 10 minutes dans le système de mesure, pour qu'il y ait régénération de structure, détruite préalablement par le traitement antérieur.
- Nous avons réalisé un essai en rampe logarithmique de contrainte variant de 5 à 200 pascals dans le sens croissant puis décroissant (charge et décharge).

### 5.3.4.4. Modélisation rhéologiques et choix du modèle

Les modèles représentent le comportement d'écoulement des fluides par leurs paramètres caractéristiques. Les critères de choix d'un modèle rhéologique reposent sur :

- Un bon coefficient de corrélation R (R proche de 1).
- Le nombre de paramètres du modèle doit être petit.
- Eviter les modèles à exposant

# 5.3.5. Propriétés organoleptique et profil sensoriel

L'analyse sensorielle met en œuvre le sujet comme "instrument de mesure". Elle demeure aujourd'hui une approche indispensable à l'évaluation de la qualité d'un produit alimentaire. Etroitement associée à la caractérisation des propriétés physico-chimiques, elle peut être un outil d'aide à la maîtrise de la qualité et la formulation des produits transformés. La qualité organoleptique des aliments regroupe les propriétés d'un produit perceptibles par les organes de sens.

La technique d'évaluation sensorielle apparait spécifique, elle est la seule à mettre au point l'homme, non seulement comme expérimentateur ou praticien, mais également comme générateur de données [86].

Le test de dégustation a pour but d'apprécier la qualité de notre mayonnaise sachant que la note attribuée à la qualité est à priori subjective puisque le principal instrument d'évaluation est le consommateur. Les propriétés sensorielles de nos produits formulés sont caractérisées par une analyse descriptive quantitative.

### 5.3.5.1. <u>Méthodes descriptives</u>

Leur but est de décrire la nature des perceptions et de quantifier leur intensité, de manière à donner une carte d'identité au produit, reproductible et compréhensible par tous. Cette méthode est parfaitement adaptée à notre étude.

En effet, l'analyse descriptive est définie comme étant : la recherche d'un nombre minimum de descripteurs qui permettront de donner le maximum d'informations sur les propriétés sensorielles du produit à analyser ; la mesure de l'intensité de la sensation perçue pour chacun des descripteurs choisis ; la construction du profil du produit à l'aide de l'ensemble des descripteurs quantifiés [86].

### 5.3.5.2. Les sujets et l'environnement de la dégustation

Le panel était constitué de 20 personnes (12 femmes et 8 homme, âgés de 23 à 45 ans), membre du personnel de l'entreprise SIDNA. Les sujets ont été recrutés selon leur motivation et leur disponibilité cinq d'entre eux avaient déjà participé à des tests sensoriels sur de la moutarde, les sauces salade, notamment la mayonnaise. Pour cette étude, les 20 sujets ont suivi des séances préliminaires d'entraînement. Ces séances ont permis d'établir une liste consensuelle définitive de 8 descripteurs : 2 descripteurs de texture à la cuillère, 2 descripteurs de saveurs et 3 descripteurs de texture en bouche et un descripteur d'arome.

Tableau 5.6 : Liste des attributs utilisés pour l'analyse descriptive quantitative

Attributs de saveurs	Attributs de texture	Attributs de texture	Attributs
	à la cuillère	à la bouche	d'arôme
Salé Acide	Aspect brillant Aspect Onctueux	Texture lisse Texture visqueuse Texture grasse	Petit lait

Tableau 5.7 : Définition et protocole de dégustation des descripteurs de texture évalués par les sujets lors de l'analyse descriptive quantitative [87]

DESCRIPTEURS	DEFINITION
Viscosité	Evaluation de la consistance du produit en début de mise en bouche.  Le produit est déposé sur la langue et on évalue la rapidité avec laquelle il s'écoule sur les côtés de la langue. Un produit est "fluide" s'il s'écoule immédiatement et "épais" s'il reste sur la langue.
Onctueux	Un produit onctueux est un produit de texture fine (lisse), "plutôt épais" mais qui se comporte comme un produit fluide lorsque l'on applique une légère pression dessus. L'onctuosité n'est pas forcément liée au gras ; un produit non gras peut être onctueux.
Lisse	Décrit un état de surface du produit lors de sa mise en bouche. On "caresse" la surface du produit (solide ou liquide) avec la langue. Le produit est "peu lisse" si la langue perçoit de fortes inégalités en surface (sens tactile de la langue) jusqu'à "très lisse" si on ne ressent pas d'inégalités de surface.
Gras	Après avoir avalé le produit, on évalue la sensation de film gras résiduel qui tapisse la cavité buccale.
Acide	Saveur acide
Salé	Saveur salé
Brillant	Qualifie l'aspect d'une surface lisse faisant apparaitre des reflets lumineux
petit lait	Arôme de petit lait

Le panel a utilisé une échelle de notation linéaire structurée (de 0 à 10) pour évaluer les intensités des perceptions des mayonnaises diététiques. Les descripteurs sensoriels permettant de construire le profil sensoriel de chacun des 16 essais sont présentés dans le Tableau (5.7).

# 5.4. Analyses complémentaires

Dans le but d'enrichir notre travail nous avons préférés effectuer certaines analyses physico-chimiques, biochimiques et microbiologiques complémentaires, nécessaires à l'évaluation de la qualité et de la valeur nutritionnelle des produits formulés, afin de les comparés au produit de référence.

La plus part de ces méthodes (principe et mode opératoire) sont détaillés dans la partie étude préliminaire des matières premières.

- Détermination de l'extrait sec [83]
- Dosage de la matière grasse [83]
- Détermination du pH

Cette opération est effectuée après les 24 heures qui suivent sa formulation et elle est répétée une fois par semaine, cela en vue d'évaluer la stabilité du produit pendant une période de 60 jours.

# > Détermination de l'acidité titrable [83]

La détermination de l'acidité par la méthode habituelle peut être difficile à réaliser, la coloration de la mayonnaise masquant le virage de la phénolphtaléine employée comme indicateur.

Il est avantageux dans ce cas d'utiliser un pH mètre, le principe de la méthode a déjà été évoqué dans la détermination de la composition chimique du lactosérum. Le taux d'acidité est exprimé en degré acétique.

# Détermination du taux de protéines [83]

Le même protocole utilisé dans la détermination du taux de protéines des matières premières est adopté pour l'analyse des différentes formulations des mayonnaises obtenues.

La teneur en protéine est calculée de la manière suivante :

La teneur en protéines= W<sub>n</sub> ×6,25

# Dosage des sels minéraux [88]

Les minéraux que l'on cherche à quantifier sont : le sodium, le calcium, le potassium et enfin le phosphore. Le mode opératoire est détaillé ci-après:

#### Minéralisation par voie humide

Peser dans un creuset 2 à 10 g de l'échantillon, ajouter 4 ml d'acide sulfurique et laisser reposer pendant quelques minutes. Ajouter 2 ml d'acide nitrique. Au bout de peu de temps le contenu devient noir.

#### Incinération ou calcination

L'échantillon est introduit ensuite dans un four à moufle réglé à 500± 25 °C jusqu'à obtention de cendres blanchâtres de poids constant (environ 5 heures).

#### Dosage et préparation des solutions étalons

Les cendres obtenues sont mises en solution dans 10 ml l'acide chlorhydrique. Porter le creuset dix minutes au bain d'eau bouillante jusqu'à dissolution complète des cendres.

Verser le contenu du creuset dans une fiole de 100 ml et ajuster avec de l'eau distillée. La préparation des solutions étalons s'effectue de la manière suivante :

Solution étalon de sodium:

 Dissoudre dans de l'eau 2.542 g de chlorure de sodium et compléter à 1000 ml.

Solution étalon de calcium:

• Dissoudre 2.497 g de carbonate de calcium dans la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique, puis compléter à 1000 ml avec de l'eau.

Solution étalon de potassium:

 Dissoudre dans de l'eau 3.814 g de chlorure de potassium et compléter à 1000 ml.

Solution étalon de phosphore:

 Dissoudre dans de l'eau 4.263 g de monohydrogénophosphate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> et compléter à 1000 ml.

Préparer à partir de ces solutions mères une série de 3 ou 4 dilutions. Faire passer ces solutions ainsi que les échantillons à doser dans le Spectrophotomètre d'Absorption Atomique.

La concentration des éléments minéraux est déduite de la mesure de l'absorption de la lumière par les atomes de l'élément resté à l'état fondamental lorsqu'ils sont éclairés par une source lumineuse convenable.

La mesure de l'intensité lumineuse est faite à une longueur d'onde spécifique de l'élément à doser. On note ainsi l'absorbance à une longueur d'onde de 589 nm pour le sodium; 766 nm pour le potassium; 700 nm pour le phosphore; 580 nm pour le calcium.

# Identification et dosage du cholestérol

Dans l'intérêt de prouver l'absence du cholestérol dans les différents essais de mayonnaise, Nous avons utilisé deux méthodes, la première est qualitative (chromatographie sur couche mince) dont le but sert à déterminer l'absence du cholestérol, la deuxième méthode est plutôt quantitative c'est une méthode enzymatique colorimétrique.

#### Préparation préalable des échantillons

Peser 2 g de chaque essais de mayonnaise, Ajouter 10 ml de potasse méthanolique à 1 mol/l. Ajouter 1 g de sable et chauffer à reflux pendant 25 minutes en agitant. Pipeter le surnageant, le transvaser quantitativement dans une fiole. Filtrer et récupérer le filtrat.

#### Méthode chromatographique [42]

L'extrait obtenu est analysé qualitativement par chromatographie sur couches minces (CCM), la séparation est effectuée sur une plaque en plastique recouverte d'une couche mince et adhérente de silice finement divisée, sur laquelle on dépose une goutte de 10 µl de la solution standard de cholestérol et une deuxième goutte de l'extrait à analyser (figure 5.7).

L'élution est réalisée avec un mélange de solvants, acétate d'éthyle/ isooctane dans les proportions : 50/50 (v/v).

La révélation des analytes est effectuée en plaçant la CCM dans une cuve contenant des cristaux d'iodes (figure c 5.7). L'iode possède une grande affinité pour les lipides insaturés mais pas pour les lipides saturés. Des taches jaunes-brunes apparaissent sur la plaque CCM qu'il faut marquer avec un crayon car la coloration s'estompe.

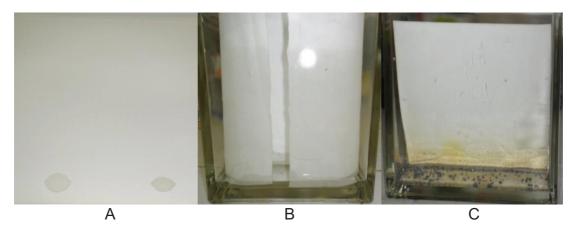


Figure 5.7 : Photographies des principales étapes d'analyse du cholestérol par CCM (originale)

(A): plaque pour CCM contenant la solution standard de cholestérol (goutte se trouvant sur le coté gauche de la plaque) et l'extrait à analyser (goutte se trouvant sur le coté droit de la plaque), (B) : cuve de chromatographie contenant la plaque et le mélange de solvants, (C) : révélation des analytes par l'iode après évaporation du solvant de la plaque.

#### • Méthode colorimétrique [96]

Ha et Kim (1994) préconisent, pour le dosage rapide du cholestérol du jaune d'œuf, d'utiliser la voie enzymatique à l'aide de la cholestérol estérase (EC3.1.1.13). L'extrait lipidique est incubé à 37 °C pendant 5 min en présence de la solution enzymatique.

Pour prouver que nos seize essais de mayonnaise ne contiennent pas de cholestérol, nous avons pensé qu'il était utile de faire une analyse quantitative du cholestérol en utilisant la méthode de Ha et Kim.

#### **Principe**

Les esters de cholestérol sont oxydés par un cholestérol- ester hydrolase en cholestérol libre et en acide gras .Le cholestérol libre et celui préexistant, sont oxydés par une cholestérol- oxydase en 4-cholestone et peroxyde d'hydrogène.Ce dernier en présence de peroxydase, oxyde le chromogène en un composé coloré (rose) quantifiable par spectrophotométrie entre 500-550 nm.

#### Gamme d'étalonnage

A l'aide d'une solution étalon de cholestérol à 2 g/L nous avons réalisé une série de 6 solutions étalon de cholestérol, ces solutions ont étés réalisés en tube sous un volume final de 5 ml avec le solvant pour cholestérol.

 Réactifs
 Blanc
 Etalon
 Echantillon

 Réactif du travail
 1 ml
 1 ml
 1 ml

 Etalon
 10 μl

 Echantillon
 10 μl

Tableau 5.8 : Principe du dosage du cholestérol [89].

Bien mélanger, boucher les tubes et incuber 5 min à 37°C ou 10 min à 20-25°C. Mesurer l'absorbance du blanc, du standard et des échantillons immédiatement les uns derrière les autres.

# Analyse microbiologique des essais formulés

A la formulation la composition peut fournir un milieu particulièrement favorable au développement de colonies de levures, de moisissures ou de germes bactériens. La protection microbiologique (effet antifongique, antibactérien) est obtenue en utilisant des conservateurs adaptés dans notre cas nous avons utilisés le benzoate de sodium et le sorbate de potassium.

D'une façon générale, l'objectif du contrôle microbiologique est de garantir une sécurité hygiénique et organoleptique déterminées, dans la mesure où elles dépendent des microorganismes.

Les dénombrements des diverses microflores de contamination de nos seize essais de mayonnaise ont étaient effectués au sein du laboratoire de microbiologie (laboratoire d'analyses médicales de Mr torki sis à khemis miliana), après une durée de conservation de 3 mois à une température comprise entre 4 à 8°C.

En raison de la diversité des sources de contamination possibles (lactosérum, eau), l'examen microbiologique doit être un des plus complets. Selon Guiraud ,2003 il comporte généralement :

- L'évaluation de la flore de contamination banale par la numération des bactéries aérobies cultivant à 30°C. Ce critère traduit l'hygiène générale ; il permet aussi d'évaluer la capacité du produit à se conserver sans risque de dégradations organoleptiques.
- La recherche et le dénombrement des levures et moisissures se situent sur le même plan.
- L'évaluation des germes témoins de contamination fécale et notamment les coliformes fécaux et *Escherichia coli* ayant des propriétés invasives. Les microorganismes fécaux peuvent être issus des matières premières ou liés à l'hygiène de fabrication.
- Les germes responsables d'intoxication : Salmonella, Staphylococcus aureus.

La préparation des suspensions mères et des dilutions décimales ainsi que les protocoles utilisés pour la recherche et le dénombrement de germes se trouvent en APPENDICE B.

# 5.5. Etude technico-économique

Une matière s'incère dans une filière qui est constituée d'étapes allant de l'exploitation à la mise sur le marché du produit transformé ou du produit final.

La définition technico-économique présente les caractéristiques physiques et techniques de la matière première ainsi que les processus techniques de sa transformation.

Au niveau économique, cette approche suppose une évaluation des coûts propres à chaque étape et conduit à un prix de marché du produit transformé [91]. Pour chaque essai, nous avons calculé les différents prix de revient.

## **CHAPITRE 6**

# **CARACTERISATION ET OPTIMISATION**

# 6.1. Résultats de l'étude préliminaire des matières premières

# 6.1.1. Analyse de la composition du lactosérum et de la lécithine

Les résultats relatifs au lactosérum montrent que la teneur en acide lactique est de 6.3 g/L se rapproche de celle annoncée par Sottiez [92], (7 à 8 g/L). Par ailleurs, la matière grasse affiche une valeur de 0.82 g/L, similaire à celle d'Alais, [47] qui rapporte une valeur de 0- 2 g/L. La matière sèche de 62g/L, est une teneur comprise dans l'intervalle annoncée par [47 et 92] de 55 - 65 g/L. On constate que la composition biochimique moyenne du lactosérum provenant de l'ORLAC de sidi l'akhdar, n'est pas très différente de celle obtenue par Alais, (1981) et sottiez (1990).

L'analyse des résultats (tableau 6.1) fait aussi apparaître que la composition chimique de la lécithine de soja provenant des laboratoires YNSADIET d'Espagne correspond à celle indiquée sur la table de composition qui figure sur l'emballage. Nous constatons aussi que la teneur en matière grasse trouvée n'est pas très différente de celle indiquée sur la table de composition 97g/100g.

Tableau 6.1 : Composition chimique du lactosérum et de la lécithine de soja

PARAMETRES MESURES	Valeur obtenue pour le lactosérum en (g/l)	Valeur obtenue pour la lécithine de soja en (g/100g)
рН	5,01	1
Matière sèche	62	99,80
Teneur en protéines	7,84	1
Matière grasse	0,82	96,71
Matière minérale (cendres)	11	4,48
Acidité (acide lactique)	6,3	/

La composition chimique, de ce lactosérum révèle donc un milieu d'une grande valeur nutritionnelle (protéines, sels minéraux).

Ce sous produit laitier peut donc être employé dans le but d'améliorer la valeur nutritionnelle de notre mayonnaise.

# 6.1.2. <u>Résultats de l'examen microbiologique du lactosérum et</u> de la lécithine

L'examen microbiologique du lactosérum et de la lécithine de soja rével l'absence de germe pathogéne.

Tableau 6.2 : détermination des germes pathogéne du lactosérum et de la lécithine déstiné à la fabrication de mayonnaise.

Germe	Lactosérum	Lécithine de soja	Norme pour lactosérum	Norme pour lécithine [93]
Germes aérobies mésophiles	15	Absence	2.10 <sup>5</sup> /g	10 <sup>4</sup> /g
Coliformes totaux	Absence	Absence	25/g	10 <sup>2</sup> /g
Coliformes fécaux E.coli	1	Absence	1	10 ufc/g
Staphylococcus aureus	Absence	Absence	Absence /0.1g	10 ufc/g
Salmonelles	Absence	Absence	Absence/100	Absence/25
Flore anaérobie sulfito- réductrice	Absence	/	10	/
Levures et moisissures	/	Absence	/	10 <sup>3</sup> /g

D'après les résultas obtenus, on constate que le lactosérum est de bonne qualité hygiénique puisqu'il est exampt de bactéries pathogènes. En cequi concerne les germes mésophiles totaux nous avons noté la présence de 15 germes/ml ce qui est conforme aux normes (journal officiel n°35,1998).

La lécithine de soja que nous allons utilisé, est exampt de toute contamination bacterienne ceci est temoin de son excellante qualité microbiologique.

# 6.1.3. Détermination de la valeur HLB de la lécithine de soja

La dispersion de la lécithine de soja dans l'eau a donnée un aspect opalescent (figure 6.1) ce qui correspond selon [44,42] (tableau 2.4) à une valeur de HLB comprise entre 10 et 13.

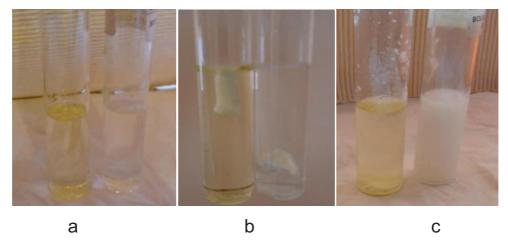


Figure 6.1 : Photographie du résultat du test de l'HLB (originale)

A partir de ce test on peut conclure que cette lécithine peut être utilisée comme agent émulsifiant hydrophile.

# 6.2. <u>Détermination du sens de l'émulsion</u>

Ce test nous a permit de s'assurer que les seize essais de mayonnaise que nous avons préparés sont tous solubles dans la phase aqueuse (figure 6.2).



- a) Tubes à essai témoins : l'un contenant la phase continue (eau) l'autre contenant la phase dispersée (huile végétale).
- b) Tubes à essai contenant une petite quantité de l'émulsion (mayonnaise) en présence des deux phases (huile et eau).
- c) Aspect des tubes à essai contenant la mayonnaise après agitation.

Figure 6.2 : Etapes de réalisation du test de détermination du sens de l'émulsion (originale).

Comme le montre la figure précédente la quantité de mayonnaise formulée mise dans l'eau s'est solubilisée aussitôt après légère agitation, alors qu'une même quantité de mayonnaise n'a pas montrée de solubilisation dans l'huile.

Cela s'explique de la manière suivante : l'eau représente la phase continue de l'émulsion, alors que l'huile est la phase dispersée, les émulsions formulés sont donc bien du type huile dans l'eau.

# 6.3. Résultat de l'examen microscopique

Grasse aux photos prise lors de l'étude microscopique (APPENDICE C) l'observation montre que les émulsions sont bien structurées et les gouttelettes lipidiques ont une taille homogène.

# 6.3.1. <u>Distribution de la taille des globules</u>

A partir de l'examen microscopique, et avec l'utilisation du logiciel tool image qui sert à calculer le diamètre de chaque gouttelette lipidique nous avons pu obtenir une distribution de taille des particules. La distribution est donnée en nombre et est découpée en classes réparties de façon logarithmique sur la plage de tailles disponible. A partir de ces distributions, sont calculés les diamètres caractéristiques tels que le d (0.1), d (0.5), d (0.9).

Sur le graphique ci-dessous, figure (6.3) sont tracées les courbes de distribution granulométriques différentielles et cumulées des globules, observés et analysés par microscope optique, de l'essai type n° 12, celles des autres essais se trouvent en APPENDICE C.

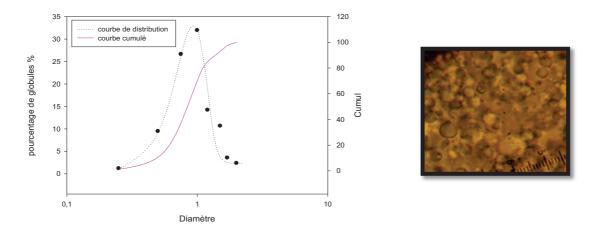


Figure 6.3 : Courbe de distribution granulométrique (essai 12).

Les courbes d'orientation permettent d'avoir une bonne appréciation des résultats granulométrique. Les résultats ressortis de cette distribution sont les suivant :

- Le mode =  $9.3 \mu m$ .
- $D_{0,9} = 13,3 \mu m$ .
- $D_{0.5} = 8.5 \mu m$ .
- $D_{0.1} = 5 \mu m$ .
- L'étendu = 0,976
- Nombre de globule = 200 Globules

Les résultats classés en APPENDICE C permettent de restreindre le choix aux émulsions ayant une distribution de la taille étroite et la majorité des globules de petite taille.

D'après Canselier et Poux, [85] une Mayonnaise classique faite à base de lécithines du jaune d'œuf, possède un diamètre moyen dm = 3 à 100  $\mu$ m, (cette variation dépend de la vitesse d'agitation).

Les résultats obtenus montrent que les émulsions obtenues sont toutes bonnes, vu que, indépendamment de leur distribution, les globules dans toutes les émulsions préparées ont un diamètre moyen inférieur à 20 µm. Les résultats obtenus lors de la centrifugation combinés à ceux-ci permettront de choisir les meilleures émulsions.

# 6.4. <u>Détermination de la stabilité a la centrifugation</u>

Après un cycle de centrifugation (3000 tr/min pour 20 min), nous avons remarqué que l'analyse de tailles des globules, des essais n°1,2,3,10,15,16 présentaient de bons résultats, ce qui n'est plus le cas pour la stabilité à la centrifugation. Pour ces essais la distinction est faite entre une petite couche de phase huileuse et l'émulsion restant.

Les émulsions présentent une coloration homogène très similaire et il est donc difficile de conclure laquelle est la plus stable.

Vu l'impossibilité de désigner avec certitude l'émulsion la plus stable après un cycle de centrifugation, un deuxième cycle a été fait pour permettre une différentiation entre les autres émulsions.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Tableau 6.3 : Constitution des essais de mayonnaise après deux cycles de centrifugation

ESSAI	% COUCHE HUILEUSE SURNAGEANTE	% COUCHE EMULSIONNEE	% COUCHE AQUEUSE	D <sub>MOYEN</sub> (μΜ)
1	1	99	0	13
2	1,5	98,5	0	14,2
3	3	97	0	18,5
4	0	100	0	9,5
5	0	100	0	11,4
6	0	100	0	11,32
7	0	100	0	9,85
8	0	100	0	12,10
9	0	100	0	11
10	1	99	0	15,5
11	0	100	0	9,1
12	0	100	0	8,5
13	0	100	0	11
14	0	100	0	10,36
15	1	99	0	13,7
16	1,8	98,2	0	13,43

Les résultats obtenus après un cycle de centrifugation supplémentaire montrent que les émulsions n°4,5,6,7,8,9,11,12,13,14,sont les plus stables vu l'absence de la couche huileuse surnageante par rapport aux autres émulsions. Ceci est concordant avec les diamètres moyens des globules obtenus. En effet, plus le diamètre moyen est petit, plus l'émulsion est stable et moins la couche huileuse sera épaisse après centrifugation. Cette conclusion est confirmée aussi par la coloration assez homogène de la couche émulsionnée des émulsions.

Les hypothèses formulées à partir du diamètre moyen et de la distribution de la taille des globules sont donc cohérentes avec les conclusions tirées des résultats obtenus par centrifugation. En effet, l'émulsion n 12 était l'une des émulsions potentiellement les plus stables en considérant la distribution et la tailles des particules. Hypothèse qui a ensuite été confirmé par la stabilité à la centrifugation, la proportion de produit encore émulsionnée après centrifugation étant grande.

# 6.5. Caractérisation rhéologique

La caractérisation du produit de référence a pour but de tirer les propriétés utilisées comme réponses, ainsi que de prendre ces valeurs comme cibles à atteindre lors de l'étape de l'optimisation des formulations. Nous avons choisi la mayonnaise Benedicta à 10% de matière grasse comme produit de référence à caractériser.

# 6.5.1. Contrainte seuil d'écoulement du produit de référence

La figure (6.4) représente la variation de la déformation de cisaillement en fonction de la variation de la contrainte de cisaillement. La vitesse de déformation de cisaillement est également représentée sur l'axe vertical à droite, afin de contrôler l'écoulement. A partir de cette courbe nous avons fait ressortir la valeur de la contrainte seuil,  $\tau_0$  = 58,19 Pa. Pour cette valeur, on remarque bien que la déformation reste dans le domaine (1 à 10) où l'émulsion est présumée avoir un comportement limite entre le solide et le liquide.

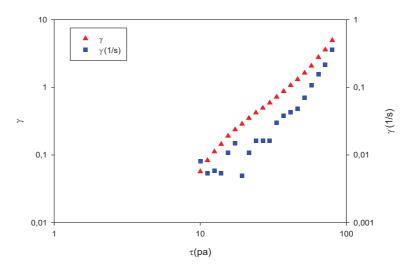


Figure 6.4 : Evolution de la déformation et de la vitesse de cisaillement en fonction de la contrainte seuil pour la mayonnaise de référence.

# 6.5.2. Test de dépendance au temps du produit de référence

D'après cette figure, on remarque que la viscosité décroît légèrement dans le premier intervalle de temps équivalent à une contrainte de cisaillement ( $\tau$ = 58 Pa), cette décroissance (relaxation) devient brutale lorsqu'on augmente la contrainte ( $\tau$ = 100 Pa).

Par la suite une régénération lente est observée au niveau du troisième intervalle lorsqu'on retourne à la première contrainte appliquée ( $\tau_0$  = 58 Pa). On peut dire que la mayonnaise de référence Benedicta présente une certaine dépendance au temps.

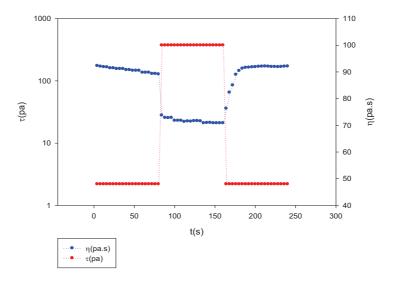


Figure 6.5: Evolution de la viscosité en fonction du temps aux divers paliers de la vitesse de cisaillement de la mayonnaise de référence.

La chute de la viscosité lors de la sollicitation est due principalement à la dispersion rapide des gouttelettes ainsi qu'à leurs déformations relatives (phénomène de déstructuration). La présence des forces de cisaillement dominent les forces de Van Der Waals. Cet état structurel fait que la résistance de ces gouttelettes à l'écoulement diminue sensiblement.

Cette structure se régénère par diminution de la contrainte jusqu'à un état d'équilibre correspondant à un état stationnaire de la viscosité, où les forces antagonistes (forces d'attraction et de répulsion) de cisaillement sont égales.

# 6.5.3. Test à l'écoulement variable du produit de référence

A partir de cette courbe, on peut déduire qu'il s'agit d'un fluide non newtonien plastique (contrainte seuil déterminée auparavant). La diminution de la viscosité avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement est justifiée par le fait qu'il s'agit d'un fluide plastique rhéofluidifiant.

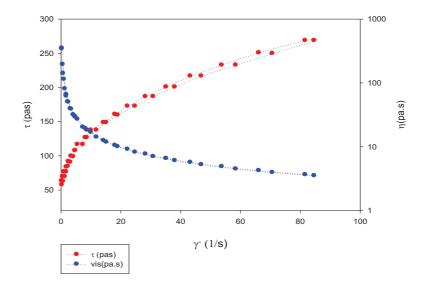


Figure 6.6 : Variation de la viscosité et la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de la mayonnaise de référence.

Dans ce type de fluide les particules sont orientées dans le sens de l'écoulement, au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement augmente ; cette vitesse va provoquer un affaiblissement de la résistance des gouttelettes à l'écoulement.

# 6.5.4. Choix du model rhéologique

La figure (6.7) représente la variation de la contrainte de cisaillement en fonction de vitesse de cisaillement des différents modèles.

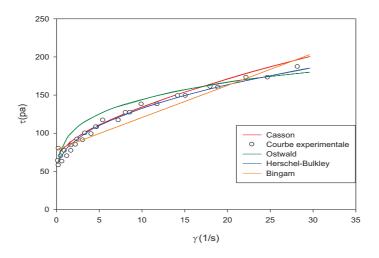


Figure 6.7 : Courbe expérimentale et rhéogrammes des modèles du produit de référence.

D'après le test d'écoulement, on peut dégager les paramètres rhéologiques par ajustement des rhéogrammes à des modèles rhéologiques usuels tel que : le modèle d'Ostwald, Herschel-Bulkley, Casson et Bingham.

Tableau 6.4 : Paramètres des différents modèles rhéologiques de la mayonnaise de référence.

MODELES	FORMULES	PARAMETRES RHEOLOGIQUES	R (CŒFFICIENT DE CORRELATION)
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^{n}$	τ <sub>0</sub> =64,11 Pa K = 21,29 n = 0,31	0,997
Casson	$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta_p \dot{\gamma})^{1/2}$	τ <sub>0</sub> = 71,63 Pa ηc = 0,4186 Pa.s	0,991
Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}$	$ au_0$ = 87,50 Pa $ au_\infty$ = 4,2059 Pa.s	0,98
Ostwald	$\tau = K \dot{\gamma}^n$	K = 79,84 n = 0,22	0,95

Suite à cette caractérisation rhéologique, on remarque que les modèles qui répondent mieux aux résultats expérimentaux avec R = 0,99 sont le modèle de Herschel-Bulkley et celui de casson. Nous avons opté finalement pour le modèle d'Herschel-Bulkley.

## 4.5.6. Caractérisation rhéologique des essais formulés

## 4.5.6.1. Contrainte seuil de l'essai type

La figure (6.8) présente l'évolution de la déformation en fonction de la contrainte seuil pour l'essai type.

Le rhéogramme montre clairement les deux régions du domaine élastique et plastique, la valeur qui présente la limite du domaine élastique et le début du domaine plastique est estimé à 56,1 Pa par le logiciel US200. Les courbes des autres essais ainsi que les valeurs de  $\tau_0$  associées sont classées en APPENDICE D.

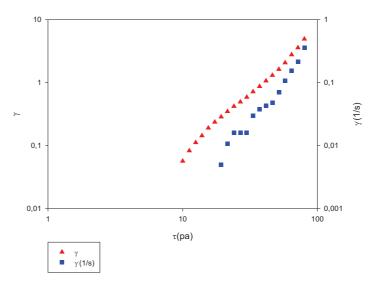


Figure 6.8 : Evolution de la déformation et de la vitesse de cisaillement en fonction de la contrainte seuil pour l'Essai 11

#### 4.5.6.2. Courbe de dépendance au temps de l'essai type

La figure (6.9) montre que la viscosité varie dans le temps en fonction de la contrainte appliquée, elle diminue lorsque la contrainte de cisaillement est importante et augmente lorsque cette contrainte diminue suite à une régénération de la structure du produit, ce qui signifie l'existence de la thixotrope.

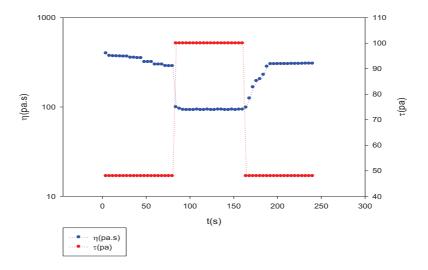


Figure 6.9 : Variation de la viscosité et la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement de l'Essai 11

Tous les échantillons de mayonnaise affichent des comportements rhéofluidifiant, certains sont fortement dépendant du temps alors que d'autre le sont moins.

Cette différence est due à la variation de concentration de l'agent texturant d'un essai à un autre.

# 4.5.6.3. Courbe d'écoulement de l'essai type

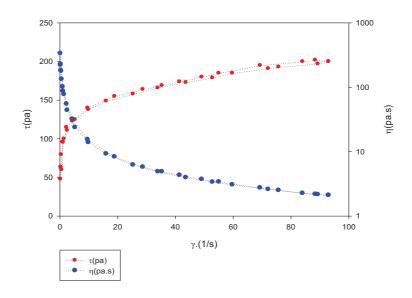


Figure 6.10 : Courbe d'écoulement de l'essai type

Tableau 6.5 : Paramètres de la modélisation rhéologiques.

paramètres	Н	lersche	l-bulkley
Essai	τ <sub>0</sub> (Pa)	R	k consistance
Essai 1	20,50	0,97	20,03
Essai 2	34,72	1,00	28,01
Essai 3	24,99	0,99	20,56
Essai 4	17,07	0,96	35,11
Essai 5	32,00	0,99	20,24
Essai 6	33,74	0,99	20,41
Essai 7	53,45	0,98	28,15
Essai 8	52,623	0,98	29,04
Essai 9	34,24	0,99	20,1
Essai 10	28,14	0,99	23,23
Essai 11	71,67	0,99	21,13
Essai 12	49,83	1,00	24,52
Essai13	34,53	1,00	21,45
Essai 14	45,68	0,97	21,83
Essai 15	18,03	0,99	22,35
Essai 16	13,73	0,98	22,3

Les données montrent également que la contrainte seuil de cisaillement varie de manière proportionnelle avec la concentration de la gomme guar.

Les courbes d'écoulement ainsi que les caractéristiques des échantillons de mayonnaise, ont été ajustées aux model d'herschel-bulkley, tel que résumé dans le tableau des résultats 6.5.

### 6.6. Résultat de l'examen organoleptique

Après avoir sélectionné pour chaque produit les termes de texture, de saveur et d'aspect que nous avons trouvés les plus pertinents et les plus appropriés à la description des produits. L'intensité de ces descripteurs ont étaient noter selon une échelle de notation structurée de 0 à 10. Voici les différentes formulations établies :







Figure 6.11 : Photographie des formulations établies (originale).

Le calcul des résultats se fait par la suite sous forme de moyennes obtenues pour chaque attribut. (Tableau 6.6) Ces moyennes seront introduites en tant que réponse au niveau du plan d'expériences.

Les essais de mayonnaise contiennent des proportions équilibrées de sel, de vinaigre et d'épices (moutarde) qui ont contribué à son goût.

En raison de la teneur relativement élevée en vinaigre, les mayonnaises sont caractérisées par un goût aigre.

Tableau 6.6 : Résultats de l'analyse sensorielle

i	ı		1		I .	ır		
	TEXTU	IBUT DE JRE A LA LLERE	ATTRIBUT DE SAVEUR		ATTRIBUT DE TEXTURE EN BOUCHE			ATTRIBUT D'AROME
Essai	Brillant	Onctueux	Salé	Acide	Grasse	Lisse	Visqueuse	Arôme de petit lait
Essai 1	8,5	3	5,51	8,33	5,5	8,1	3,5	5
Essai 2	8,2	8	5,95	8,35	5	9,6	8	5,5
Essai 3	9	2	5,97	8,45	6,25	9,12	2	6,5
Essai 4	2	3,5	5,5	8,30	5,25	5,10	7	5
Essai 5	4,4	5	5,42	8,20	5,75	6,65	6	5
Essai 6	4,4	5	5,42	8,20	5,75	6,65	6	5
Essai 7	7	9,2	5,23	8,15	4,7	7,85	8,5	4
Essai 8	8	9,6	5,04	8,11	4,75	8	8	4,5
Essai 9	4,4	5	5,42	8,20	5,75	6,65	6	5
Essai 10	9,6	8,5	5,95	8,40	5	9,35	7,5	6
Essai 11	5,1	6	5,02	8,10	5,77	4,54	9,6	4
Essai 12	8	9	5,85	8,30	5,4	8,53	9	5,5
Essai 13	4,4	5	5,42	8,22	5,75	6,65	6	5
Essai 14	5,45	6	5,10	8,13	5	7,75	7,8	4,5
Essai 15	8,8	7,5	5,97	8,35	5,11	9,25	3	5,5
Essai 16	9,1	6	5,23	8,15	4,83	9,11	4	4,5

# 6.7. Résultats de l'analyse physicochimique

Le résultat de l'analyse de la composition et de la valeur nutritionnelle des seize essais formulés et de la mayonnaise de référence Benedicta sont répertoriés dans les différentes représentations graphiques qui suivent.

#### 6.7.1. Résultat de la mesure du pH

Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés dans le graphe qui met en évidence les variations du pH en fonction du temps. Les mesures ont été prises tous les quinze jours pour une période de 60 jours. Suivant les résultats obtenus, La gamme de pH pour toutes les formulations est de 3,20 à 3,82 on remarque donc qu'il n'y a pas de changement significatif du pH pour les seize formulations.

Les formules 3 et 10 présentent les valeurs les plus basses de pH; variant entre 3,20 à 3,25 car ces formulations contiennent des taux élevés en lactosérum (65,4 - 65,9%). À partir des valeurs de pH observée dans la figure (6.12), le pH diminue avec l'augmentation de la teneur en lactosérum néanmoins la valeur du pH ne varie pas énormément au fil du temps.

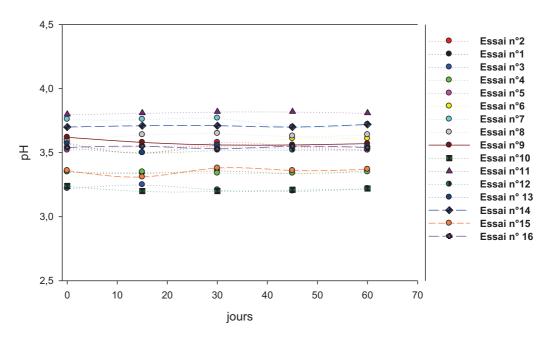


Figure 6.12: Variation du pH des seize essais durant soixante jours.

Nos résultats s'accordent bien avec ceux cités par Garcia, [94] valeurs se situant entre 3.1 et 4,9. Nos valeurs s'accordent également avec celles annoncés par Worrasinchai, [95] qui sont de l'ordre de 3,80 à 3,85.

En conclusion, les courbes obtenues présentent un profil de variation homogène ainsi qu'un écart très étroit ceci témoigne de la bonne stabilité.

### 6.7.2. Teneur en matière sèche

La teneur en extrait sec de nos seize échantillons varie entre (30,08-44,22%), avec 34,69% pour le produit de référence PR (contenant 10% de matière grasse et de la gomme xanthane comme agent épaississant).

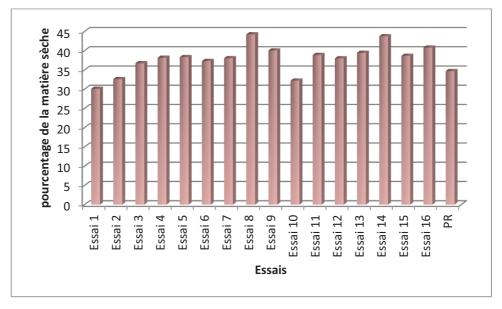


Figure 6.13 : Teneur en matière sèche des essais formulés et du produit de référence.

D'après les travaux de Hou-Pin Su et al, [82] cette teneur est de 83,44% pour une mayonnaise classique (73% de matière grasse). Cependant une valeur de 47,7% à été signalée pour une préparation contenant 1,5% de gomme xanthane et 1% de gomme guar.

On peut ainsi conclure que la teneur en humidité augmente avec l'addition de substituts de matière grasse (gomme guar), qui est une caractéristique typique des polysaccarides. Se qui entraine une diminution considérable de l'extrait sec.

## 6.7.3. Teneur en matière grasse

Les résultats illustrés dans la figure (6.14) révèlent des valeurs en matière grasse comprises dans l'intervalle (16,062 et 19,779%), cette légère différence est due à la présence de lécithine de soja à différentes concentrations dans les seize formules, concernant le produit de référence nous avons trouvé une teneur de 10,02% de matière grasse.

En effet notre mayonnaise contient environ 22% d'huile moins qu'une mayonnaise commerciale.

Du point de vue réglementaire il est interdit de lui donner l'appellation mayonnaise du fait de sa faible teneur en huile d'une part et d'autre part à l'absence de jaune d'œuf (CODEX STAN 168-1989).

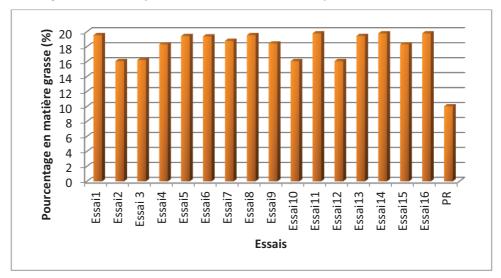


Figure 6.14 : Teneur en matière grasse des essais formulés et produit de référence.

Cependant les travaux de Hou-Pin Su et al, [82] ont aboutit à un taux de matière grasse de 39,92% pour une mayonnaise allégée faite avec 1,5% de gomme xanthane et 1% de gomme guar.

Les travaux de Worrasinchai ,[95] ont portés sur l'élaboration de trois formules de mayonnaise allégée, les résultats ont montrés que l'une des trois formulations contenait 24,16% de matière grasse, cela nous permet de dire que nos essais de mayonnaise sont très allégé en matière grasse.

#### 6.7.4. Teneur en cendres

Les teneurs en cendres des mayonnaises formulées fluctuent entre 1,11%-1,93%, cette différence n'est pas significative par rapport à la mayonnaise de référence qui est de 1,2% (figure 6.15).

Cependant les valeurs trouvées par Hou-Pin Su et al, [90] (1,24 et 1,25%) concordent avec celles que nous avons trouvées.

Worrasinchai ,[95] à son tour a annoncé des valeurs pour trois préparations de mayonnaise allégée inférieures aux nôtres (0,78 % - 0,84%).

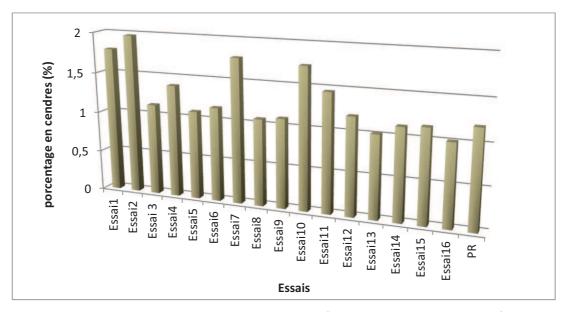


Figure 6.15 : Teneur en cendres des essais formulés et produit de référence.

#### 6.7.5. Acidité titrable

En ce qui concerne l'acidité titrable, elles ne présentent pas de fluctuations notables entre les essais et le produit de référence (0,50 à 0,52°acétique). L'acidité des seize essais est exprimée en acide acétique mais en réalité nos mayonnaises comportent trois types d'acide, l'acide acétique apporté par le vinaigre (5° acétique), l'acide citrique E330 utilisé comme agent antioxydant, et enfin l'acide lactique qui est apporté par le lactosérum.

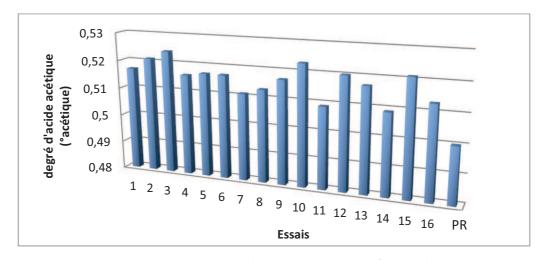


Figure 6.16 : Teneur en acide acétique des essais formulés et produit de référence.

Ces trois acides contribuent à la conservation de la mayonnaise formulée en rendant le milieu défavorable à la multiplication et au développement des germes pathogènes.

#### 6.7.6. Teneur en protéines

Les résultats actuels indiquent clairement qu'il n'y a pas de différence significative entre la teneur en protéines de nos essais qui fluctue entre 1,164% et 1,264% et celle du produit de référence qui est de 1,03% (figure 6.17).

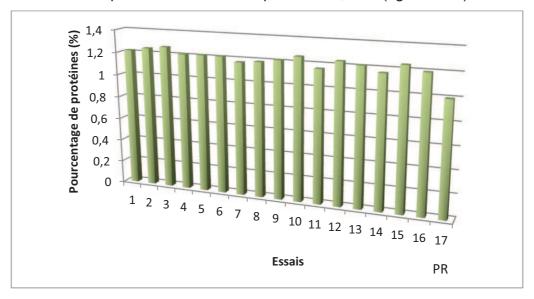


Figure 6.17 : Teneur en protéines des essais formulés et produit de référence.

D'après Lafon et Lafon [2], l'apport en protéines d'une mayonnaise classique ou allégée en matière grasse est assuré par le jaune d'œuf qui en contient 30% de protéines,

L'apport protéique de nos essais est assuré par le lactosérum dont le but de son utilisation dans la formulation.

Worrasinchai ,[95] a trouvé une teneur en protéines de 1,2% pour une mayonnaise classique (contenant 82,19% de matière grasse).

#### 6.7.7. Teneur en sels minéraux

La figure (6.18) nous permet de visualiser les différentes teneurs en calcium, phosphore, potassium et sodium des seize essais. Celle du calcium varie entre 0,67 et 0,71g/kg, le phosphore à des teneurs qui fluctuent entre 0,65 et 1,68 g/kg, nous avons observé des valeurs de 0,98 à 1,39 g/kg pour le potassium et enfin de 4,21 à 4,60 g/kg pour le sodium.

Selon la Source des données: Fichier canadien sur les éléments nutritifs (2007) et la table de composition nutritionnelle des aliments Ciqual, Afssa (2008), une mayonnaise commerciale sans cholestérol (sans œuf) contient 0,07 g/kg de calcium, 0,25 g/kg de phosphore, 0,14 g/kg de potassium et 4,86 g/kg de sodium.

Alors que pour une mayonnaise classique la composition en minéraux est comme suit : 0,103 g/kg de calcium, 0,23 g/kg de phosphore, 0,349 g/kg de potassium et 4,78 g/kg de sodium.

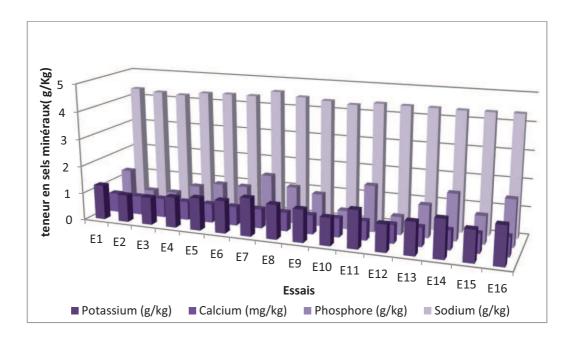


Figure 6.18 : Teneur en sels minéraux des essais formulés et produit de référence.

A partir de ces données on peut dire que les résultats trouvés sont satisfaisons du point de vue apport en sels minéraux par comparaison avec les teneurs des mayonnaises commerciales.

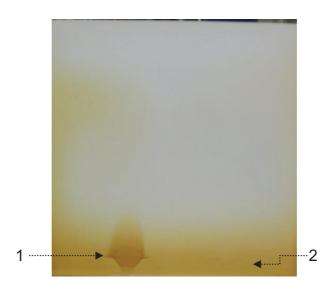
#### 6.7.8. Résultats de l'analyse du cholestérol

#### Méthode chromatographique

La figure (6.19) montre que le spot 1 coloré en jaune foncé représentant le cholestérol (solution standard) après migration, possède un Rf de 0,226. Le spot 2 représente l'extrait de l'essai n°12 prit comme exemple, (sachant que nous avons obtenus les même résultats pour les seize essais).

Les spots d'extrait des différents essais de mayonnaise, ne présentent pas de coloration spécifique, ils sont retrouvés sous forme de trace (marque de dépôt de l'extrait à analysé) ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de migration.

Nous pouvons ainsi conclure que nos seize essais de mayonnaise ne contiennent pas de cholestérol.



Spot 1: cholestérol, spot 2: extrait de l'essai n° 12.

Figure 6.19: Photographie du résultat de CCM de l'essai n°12

### • Méthode colorimétrique

La mesure de l'absorbance des solutions étalon préparés a permit de tracer la courbe d'étalonnage représentée par la figure (6.20).

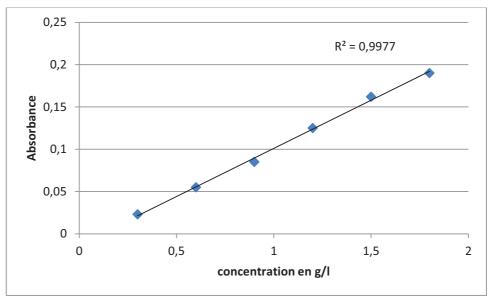


Figure 6.20 : Courbe d'étalonnage du cholestérol

Le blanc a une absorbance nul, par contre l'étalon possède une absorbance de 0,22.

Les résultats obtenus de cette méthode d'analyse ont donnés des valeurs d'absorbance égale à 0 (l'examen est négatifs pour les seize essais formulés), cela signifie que nos essais de mayonnaise ne contiennent pas de cholestérol.

Dans le but de comparé nos résultats avec ceux d'une mayonnaise commerciale (10% de matière grasse), la même méthode d'analyse à été utilisé pour déterminer la teneur en cholestérol.

La valeur de l'absorbance mesurée est de 0,121 ce qui correspond à une concentration en cholestérol d'environ 1,175g/l, cette valeur concorde avec celle annoncé par [26] qui est de 1,16g/l.

### 6.8. Résultats de l'analyse microbiologique de la mayonnaise

Le tableau (6.7) résume l'ensemble des résultats de l'analyse microbiologique effectuée sur les différents essais. L'examen microbiologique a été fait trois mois après élaboration des différentes formulations de mayonnaise.

La mayonnaise est relativement résistante à la contamination microbienne, bien que, la croissance des bactéries peut se produire dans les ingrédients qui composent la mayonnaise (lactosérum). Après 12 semaines de stockage, nos essais ne contenaient qu'une faible numération bactérienne. Cela peut être dû au faible pH, mais aussi à l'utilisation d'agent de conservation (benzoate de sodium et sorbate de potassium)

Le benzoate de sodium est actif à un pH inférieur à 4, il est donc plutôt antifongique puisque à ce pH, la plupart des bactéries ne se développent pas. Les données présentées dans le tableau (6.7) indiquent que le nombre de germes des mayonnaises est inferieur à la norme prescrite par guiraud, [90] et Jouve, [93].

Selon Radford et Board, [97] l'ajout de moutarde et de sel à la mayonnaise à des concentrations de 0.3 à 1.5% (p/p) entraîne une augmentation du taux de mortalité de la bactérie Salmonella.

Tableau 6.7 : Résultats de l'analyse microbiologique des essais formulés

	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	E 7	E 8	E 9	E 10	E 11	E 12	E 13	E14	E15	E 16	Normes
Germes aérobies mésophiles (nombre d'UFC/g)	0	<20	0	<20	<20	<20	0	0	<20	0	0	0	<20	0	0	<20	$10^3/\mathrm{g}$
Coliformes totaux (nombre d'UFC/g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$10/\mathrm{g}$
Coliformes fecaux  E.coli (nombre d'UFC/g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/g
Staphylococcus aureus (nombre d'UFC/g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10 /g
Salmonelles (nombre d'UFC/25g)	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs /25g									
Levures et moisissures (nombre d'UFC/g)	0	0	0	0	1	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	10 /g

## 6.9. Résultat de l'étude technico-économique

L'étude technico-économique qui a été réalisé en vu d'évaluer le coût de revient de chaque essai de mayonnaise, nous a permis de faire tout d'abord une appréciation du coût de revient de la matière première pour 100 g de produit (tableau 6.8).

Tableau 6.8 : Représentation du coût de revient de la matière première pour 100g de mayonnaise

	Sel	sucre	Vinaigre	moutarde	Huile végétale	conservateurs	Ac citrique	Lécithine	guar	Prix globale
Prix unitaire (Da/kg)	25	75	80	220	150	6700	3000	2040	2500	pour 100g (Da)
E1	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	5,7732	1,25	14,8907
E 2	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	1,02	3,75	12,6375
E 3	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	1,02	1,25	10,1375
E 4	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	3,4	5	16,2675
E 5	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	4,59	3,125	15,5825
E 6	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	4,59	3,125	15,5825
E 7	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	8,16	3,75	19,7775
E 8	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	5,7732	5	18,6407
E 9	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	4,59	3,125	15,5825
E10	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	1,02	2,5	11,3875
E11	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	8,16	5	21,0275
E12	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	1,02	5	13,8875
E13	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	4,59	3,125	15,5825
E14	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	8,16	2,5	18,5275
E15	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	3,4	1,25	12,5175
E16	0,025	0,1125	0,8	0,88	2,4	3,35	0,3	8,16	1,25	17,2775

Tableau 6.9 : Prix de revient pour 100g de produit fini

	Prix de revient de la Matière première Da	Prix de revient de l'emballage (Bocal en verre) Da	Autres charges Da	Marge bénéficière Da	Total Da
E1	14,8907				38,8907
E 2	12,6375				36,6375
E 3	10,1375				34,1375
E 4	16,2675				40,2675
E5, E6, E9,E13	15,5825				39,5825
E 7	19,7775		40	_	43,7775
E 8	18,6407	9	10	5	42,6407
E10	11,3875				35,3875
E11	21,0275				45,0275
E12	13,8875				37,8875
E14	18,5275				42,5275
E15	12,5175				36,5175
E16	17,2775				37,2775

Par la suite nous avons additionné aux résultats précédents le prix de revient de l'emballage, les charges ainsi que la marge bénéficière. Les résultats sont représentés au niveau du tableau (6.9).

Sachant qu'un bocal de 100 g de mayonnaise commerciale fait entre 22,34 et 78,86 Da, on constate qu'une préparation de 100 g de notre mayonnaise ne dépasse pas le prix de 45,0275Da; ce qui est plus ou moins abordable.

### 6.10. Sélection des réponses

Le choix des réponses s'est porté sur les résultats des déterminations qui influent sur l'objectif étudié et qui présentent par conséquent des variations notables entre les essais. D'après les résultats rhéologiques, granulométriques, organoleptiques, microbiologiques et physico-chimiques obtenus, ainsi que le prix de chaque essai les réponses retenues pour la réalisation d'un plan d'expérience sont les suivantes :

- Réponse de rhéologie : Contrainte seuil expérimentale (τ<sub>0</sub>), Contrainte seuil de Herchel-Bulkley (τ<sub>HB</sub>), Indice de consistance de Herchel-Bulkley (K).
- Réponse de granulométrie : Diamètre moyen (Dm), Le mode (md), Nombre de globules(NG).
- Réponse du test de stabilité : Indice de crémage (IC).
- Réponse organoleptiques : Attribut de texture à la cuillère : Brillance (Bri),
   Onctuosité (Onc), Attribut de texture en bouche : Lisse (Lis), Viscosité (Vis).
- Réponse physico-chimiques : teneur en matière sèche (MS).
- Réponse prix (pri).

Une matrice de corrélation a été établie entre l'ensemble des variables (prises deux à deux) Le but de cette notion est de détecter les corrélations éventuelles entre toutes les réponses, pour identifier les réponses dépendantes et les écarter de la matrice d'expériences. Car, lorsque deux réponses sont dépendantes, elles sont systématiquement gouvernées par le même mécanisme. On considérera que les réponses sont corrélées si R ≥ 70%.

On remarque de cette matrice que,  $\tau_{HB}$ , la viscosité et  $\tau_0$  sont dépendante. On se propose alors d'écarter la contrainte seuil  $\tau_0$  ainsi que la contrainte seuil d'hershel-Bulkley  $\tau_{HB}$  du fait de leur faible coefficient de prédiction. Ce qui nous mène à choisir l'attribut viscosité.

	k	τнв	Dm	Mode	IC	NG	Bri	Visc	Onc	Lis	MS	pri	$ au_0$
k	1,00	0,05	-0,26	0,20	-0,20	0,01	-0,18	0,44	0,33	-0,08	0,13	0,13	0,09
$ au_{HB}$	0,05	1,00	-0,53	-0,08	-0,52	-0,27	-0,15	0,78	0,47	-0,36	0,33	0,33	0,94
Dm	-0,26	-0,53	1,00	0,44	0,89	0,51	0,64	-0,66	-0,23	0,67	-0,39	-0,39	-0,60
Mode	0,20	-0,08	0,44	1,00	0,41	0,54	0,67	-0,09	0,24	0,61	-0,32	-0,32	-0,05
IC	-0,20	-0,52	0,89	0,41	1,00	0,66	0,67	-0,66	-0,30	0,65	-0,38	-0,38	-0,55
NG	0,01	-0,27	0,51	0,54	0,66	1,00	0,79	-0,31	0,20	0,74	-0,55	-0,55	-0,28
Bri	-0,18	-0,15	0,64	0,67	0,67	0,79	1,00	-0,29	0,37	0,88	-0,32	-0,32	-0,20
Visc	0,44	0,78	-0,66	-0,09	-0,66	-0,31	-0,29	1,00	0,61	-0,35	0,19	0,19	0,81
Onc	0,33	0,47	-0,23	0,24	-0,30	0,20	0,37	0,61	1,00	0,34	0,18	0,18	0,40
Lis	-0,08	-0,36	0,67	0,61	0,65	0,74	0,88	-0,35	0,34	1,00	-0,28	-0,28	-0,49
MS	0,13	0,33	-0,39	-0,32	-0,38	-0,55	-0,32	0,19	0,18	-0,28	1,00	1,00	0,20
pri	0,13	0,33	-0,39	-0,32	-0,38	-0,55	-0,32	0,19	0,18	-0,28	1,00	1,00	0,20
$ au_0$	0,09	0,94	-0,60	-0,05	-0,55	-0,28	-0,20	0,81	0,40	-0,49	0,20	0,20	1,00

Tableau 6.10 : Matrice de corrélation réponse/réponse

En ce qui concerne le diamètre moyen, on remarque qu'il interagit avec l'indice de crémage (IC) et la contrainte seuil  $(\tau_0)$ , celle-ci étant précédemment éliminée de la matrice, on se propose de garder l'indice de crémage du fait qu'il possède un coefficient de prédiction plus important que les autres.

Selon les coefficients obtenus, on remarque que le nombre de globules, les attributs brillance et l'aspect lisse sont fortement corrélés. De ce fait, on ne tiendra compte que d'un seul attribut qui est l'attribut lisse.

Enfin, on a noté une corrélation très élevée entre la teneur en matière sèche et le prix, on a opté pour la première réponse décrivant la propriété intrinsèque du produit.

## 6.11. Modélisation en surface de réponse

Au terme de la modélisation, on se propose de présenter les paramètres conditionnant la qualité au sens statistique des résultats de la modélisation en surface de réponses (Figure 6.21).

A la lumière de ces résultats, il apparait clairement que la modélisation en surface de réponse pour l'indice de consistance, le mode, l'onctuosité et la teneur en matière sèche sont médiocres au sens statistique car pour l'indice de consistance K, le mode l'onctuosité et la teneur en matière sèche, le pouvoir prédictif Q<sup>2</sup> est trop bas et le R<sup>2</sup> est inferieur à 0,70.

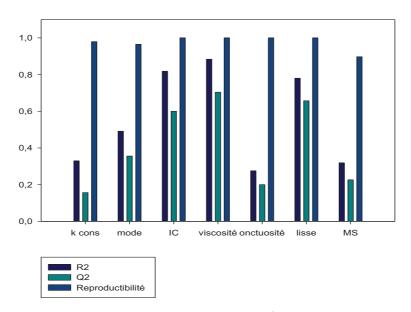


Figure 6.21 : Histogramme surface de réponse

On s'abstient quant à l'utilisation de ces modèles dans la suite de l'étude. Pour les autres modèles, à savoir l'indice de crémage, viscosité, attribut lisse, ils sont de bonne qualité (figure 6.22).

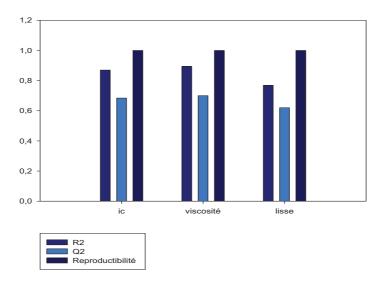


Figure 6.22 : Histogramme des paramètres indicateurs de la qualité d'ajustement et de prédiction des modèles en surface de réponse.

Les coefficients inconnus du modèle ont été calculés pour chacune des réponses à l'aide de la régression PLS exécutée par le logiciel modde 6. Les modèles mathématiques obtenus peuvent s'écrire donc de la manière suivante :

Indice de crémage =  $0,126242 - 0,400903x_1 - 0,168491x_2 + 0,312792x_3 - 0,105288x_2 x_3 + 0,160346x_{11}^2 - 0,10947 x_{22}^2$ 

<u>Lisse</u> =  $7,15839-0,476875x_1 - 0,350858x_2 + 0,510342x_3 - 0,198217x_1 x_2+0,163915x_1x_3 - 0,175226x_2x_3 + 0,316916x_{22}^2$ 

<u>Viscosité</u> =6,07558 + 1,50181 $x_1$ - 0,617645 $x_3$  - 0,164598 $x_1$   $x_2$  + 0,346344 $x_1$   $x_3$  - 0,403221 $x_2$   $x_3$ - 0,62459 $x_{11}^2$  + 0,559248 $x_{22}^2$  +0,143873  $x_{33}^2$ 

Où:

x 1 représente la teneur en gomme guar, x2 représente la teneur en lécithine de soja, x3 représente la teneur en lactosérum.

### 6.12. Etude de l'effet des facteurs sur les réponses

Une fois validés, ces modèles mathématiques sont ensuite représentés graphiquement par des courbes dites courbes d'iso-réponses.

Le rôle de ces graphiques étant de représenter les différentes relations entre les facteurs composants un modèle mathématique prédictif dans les limites du domaine d'étude. Ils nous permettent ainsi de comparer plus efficacement les effets des facteurs et leurs impacts sur la réponse et de déceler ainsi le comportement du système étudié.

Selon les graphiques obtenues, on peut noter que le lactosérum accentue de façon significative l'aspect lisse ainsi que l'indice de crémage.

En ce qui concerne la gomme de guar, il semblerait qu'elle agit pratiquement de la même manière et de façon inversement proportionnelle sur l'indice de crémage et l'aspect lisse du produit, par contre il existe une variation proportionnelle entre la concentration en gomme guar et la viscosité. Ceci confirme son rôle d'agent de texture (épaississant, stabilisant).

La lécithine de soja permet de faire baissé l'indice de crémage lorsque sa concentration augmente. Ce qui confirme son rôle d'agent émulsifiant en stabilisant ainsi les émulsions.

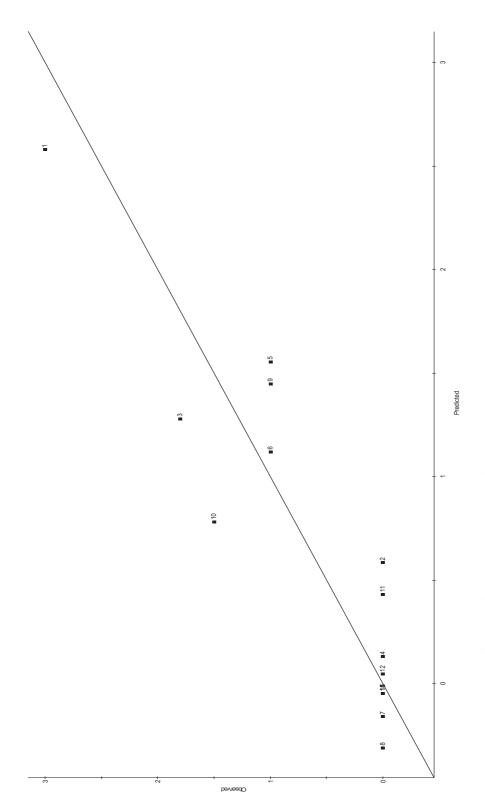


Figure 6.23 : Dispersion des résultats de mesure par rapport au modèle postulé concernant l'indice de crémage

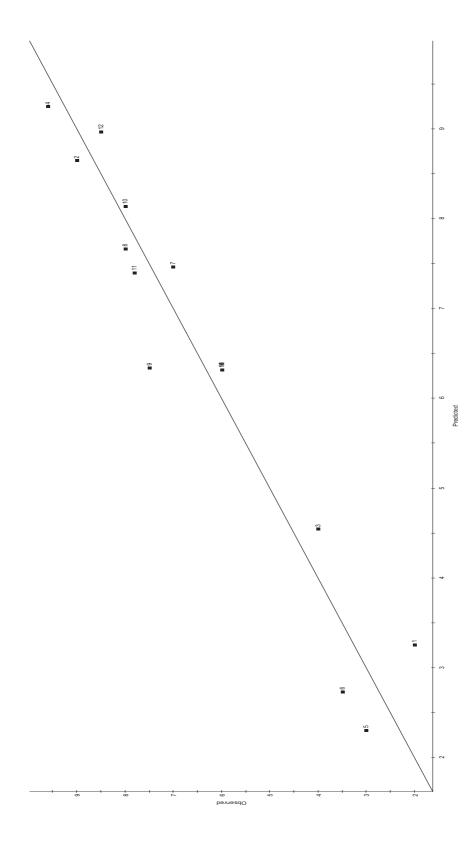


Figure 6.24 : Dispersion des résultats de mesure par rapport au modèle postulé concernant la viscosité

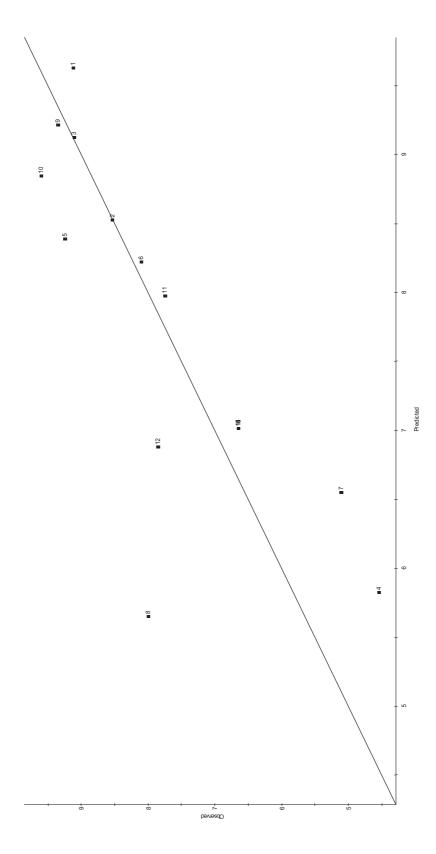


Figure 6.25 : Dispersion des résultats de mesure par rapport au modèle postulé concernant l'aspect lisse

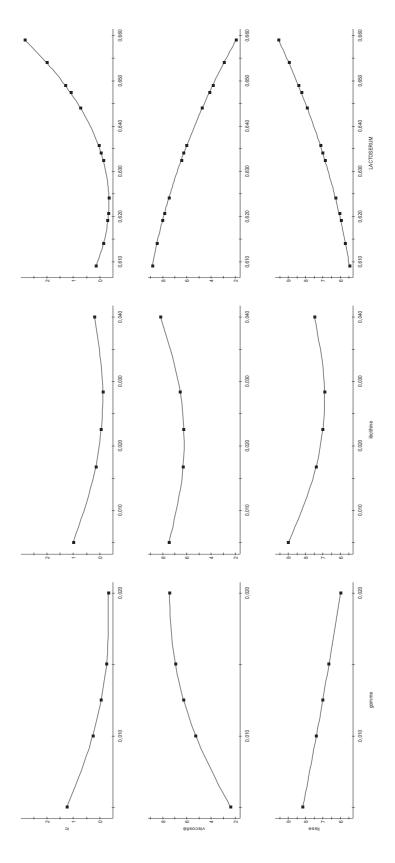


Figure 6.26 : Effet des différents facteurs sur les réponses étudiées

Ces résultats prélevés sont confirmées par les courbes d'iso réponses illustrées dans les figures ci-dessous :

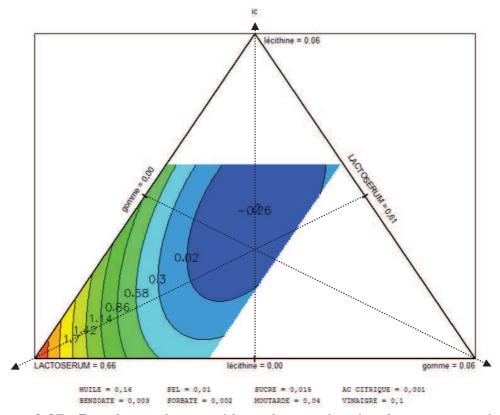


Figure 6.27 : Représentation graphique des courbes isoréponses au sein du domaine d'étude de la réponse indice de crémage.

Les axes tracés sur les simplexes montrent en fait la direction pour laquelle la concentration du facteur évolue. Lors de la comparaison on tient compte de la perpendicularité de ces axes sur le réseau des courbes d'iso réponses. Ces courbes représentent en fait les niveaux que peut atteindre la réponse dans le domaine d'étude.

On peut noter que l'augmentation graduelle du volume en lactosérum accroit de façon spectaculaire l'aspect lisse jusqu'à atteindre des valeurs maximales. Par contre lorsque la concentration en guar augmente, l'aspect lisse décroit considérablement (Figure 6.29). Selon la figure (6.27), on peut confirmer l'influence négative qu'exerce la gomme guar sur la réponse "indice de crémage". En effet, on peut remarquer l'évolution et l'augmentation graduelle des niveaux des courbes au fur et à mesure que les concentrations en lactosérum augmentent.

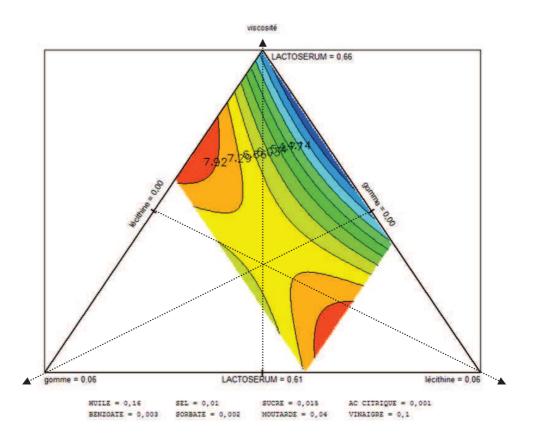


Figure 6.28 : Représentation graphique des courbes isoréponses au sein du domaine d'étude de la réponse viscosité

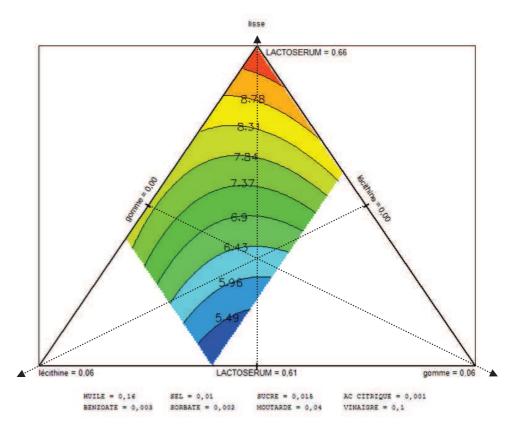


Figure 6.29 : Représentation graphique des courbes isoréponses au sein du domaine d'étude de la réponse d'aspect lisse

Concernant la viscosité figure (6.28), on peut réaffirmer la grande influence (négative) qu'exerce le lactosérum sur la réponse. On peut aussi prélever clairement la croissance de ces niveaux avec l'augmentation progressive de la lécithine de soja et de la gomme guar.

### 6.13. Optimisation de la formule

Suivant les résultats prélevés, on peut déduire notre formule optimale. Pour trouver cette formule: il faut préciser ce qu'on désire maximiser ou alors minimiser comme réponse.

Selon notre objectif, on cherche à obtenir un produit visqueux, lisse et stable du point de vue physique (IC).

On choisit de ce fait : de maximiser les deux premières réponses et d'éliminer l'indice de crémage. L'optimum se déduira par dérivation de l'équation du modèle pour trouver les valeurs x des niveaux des facteurs conduisant à l'extremum. Ainsi les résultats d'optimisation ont donné la formule suivante :

Tableau 6.11 : Les teneurs en facteurs de la formule optimale

FACTEURS	TENEUR (%)
Huile	16
Sel	1
Sucre	1,5
Ac citrique	0,1
Agents de	0,5
conservation	0,5
Vinaigre	14
Lactosérum	64,46
Lécithine de soja	0,5
Gomme guar	1,94

Cette formule présente ainsi une viscosité de 8,7761 ainsi qu'un aspect lisse de 8,5632 avec un indice de crémage de 0.

#### CONCLUSION

L'objectif de cette présente étude est de contribuer au développement d'une sauce émulsionnée diététique, de type mayonnaise formulée à base de lécithine de soja et de lactosérum et présentant des propriétés rhéologiques, organoleptiques, physicochimiques et microbiologiques optimales par variation des concentrations en agent texturant (gomme de guar) et émulsifiant.

Le pouvoir émulsionnant de la lécithine de jaune d'œuf a été remplacée par la lécithine de soja. Par ajout de lactosérum à notre formule, l'apport en protéines et en sels minéraux a été assuré.

La démarche empruntée pour organiser les essais d'expérimentation est basée sur la technique des plans d'expériences. A l'issu de l'application de cette méthodologie de travail, le nombre d'essais maximum total retenu dans le cadre de l'optimisation en surface de réponse est de seize essais, ceci a permis de rationaliser la matière première et d'obtenir un gain substantiel en temps.

Par ailleurs, il a été possible de quantifier la contrainte seuil d'écoulement qui est de 56,1 pa pour l'essai type ainsi que la thixotropie en utilisant la rhéologie comme moyen d'approche. Ces caractéristiques ont été complétées par d'autres liées aux propriétés organoleptiques (texture à la cuillère, texture en bouche, saveur et arôme), granulométriques (diamètre moyen, le mode, le span) qui ont démontrés que le diamètre moyen des globules gras des seize essais formulés ne dépasse pas 20 µm, les propriétés physicochimiques comportant la mesure du pH, et la détermination différents dosages d'éléments nutritifs notamment le dosage du cholestérol qui a révélé l'absence du cholestérol dans les essais formulés.

L'étude technico-économique a montré que le coût de revient des différentes formules est relativement modéré car il ne dépasse pas 46 dinars algériens.

Au terme de la modélisation de ces réponses en fonction des facteurs, à savoir la lécithine de soja, le lactosérum et la gomme de guar, des modèles mathématiques se sont dégagés, et ont permit de ressortir les effets propres de chaque composant sur les différentes propriétés et par la suite d'obtenir une formule dite optimale de la mayonnaise diététique.

Cette formule est réalisée (pour 100 g de préparation) avec 64.46 g de lactosérum, 0,5 g de lécithine de soja et 1,94 g de gomme guar, tout en maintenant les autres ingrédients constants elle possède de bonnes propriétés texturales et gustatives.

De ce fait, on peut conclure qu'on a pu formuler un produit sans cholestérol, allégé en matière grasse et pouvant apporter à l'organisme plein d'élément nutritifs essentiels , à savoir les protéines du lactosérum (acides aminés indispensables), acides gras essentiel, sels minéraux (calcium, phosphore, sodium, potassium) et polysaccharides, et dont le prix est plus ou moins abordable.

On peut suggérer donc comme perspective d'avenir la réalisation d'autres types de formulations de mayonnaise diététique à savoir mayonnaise faite uniquement à base d'ingrédients végétaux (protéines végétales, gommes végétales).

Enfin on propose de donner l'appellation « soyalactonnaise » à notre produit car du point de vue réglementaire le terme « mayonnaise » ne peut pas lui être attribué.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1.Codex Alimentarius Commission. (1989). Codex Standard for Mayonnaise (Regional European Standard). CODEX STAN 168-1989, Codex Coordinating Committee for Europe.
- 2.Lafon, F., et Lafon, P., "l'œuf et les ovoproduits", Technique de l'ingénieur, [F7010], (1999).
- 3.Brochette, P., "Émulsification : élaboration et étude des émulsions", Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des Procédés, [J 2 150], (1999).
- 4.Becher, P., "Emulsions: theory and practice", 2e éd, Reinhold Publishing Corp, New York, (1965).
- 5.Graille, J., « <u>Lipides et corps gras alimentaires</u> », Tech et doc, Lavoisier, paris, (2003), 469p.
- 6.Tsapis, N., Influence d'inclusions sur les paramètres élastiques de membranes non ioniques, Paris VI, Paris, France, (2000).
- 7.Dickinson, E., "Structure and Composition of Adsorbed Protein Layers and the Relationship to Emulsion Stability". *Journal of Chernical Socier. Faraday Transacrions*, 88 (20), (1992), 2973-2980.
- 8. Allouche, J., Développement de nouvelles méthodes pour l'élaboration d'émulsions multiples eau/huile/eau. Thèse de doctorat institut national polytechnique de lorraine Nancy, France, (2003).
- 9.Salager, J.L., Miñana-Pérez, M., Pérez-Sánchez, M., Ramírez-Gouveia, M., Rojas, C., "Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion Part III: The two kinds of emulsion inversion". J. Colloid and Int. Science, 4,(1983), 313-329.
- 10.Metzner, A.B., Otto, R.E., "Miniemulsion formation by transitional inversion" *Journal of Dispersion Science and Technology*, 20(3), (1957), 893-905.
- 11. Salager, J.L., "Formulation concepts for the emulsion maker". *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, eds. F. Nielloud y G. Marti-Mestres, Marcel Dekker, New York, (2000), Chap. 2, pp. 19-72.
- 12.Roudot, A.C., "Rhéologie et analyse de la texture", Technique & documentation, Lavoisier, (2002), 31-71.
- 13.McClements, D. J.,"<u>Food emulsions; principles, practice, and techniques</u>",Boca Raton, FL, CRC Press, (1999).
- 14. Thivilliers, F., Gels d'émulsions à base d'huiles cristallisables : mécanismes de formation et propriétés rhéologiques. Thèse de doctorat, école doctorale des sciences chimiques spécialité : physico-chimie de la matière condensée, université de bordeaux 1, France, (2007).

- 15.Mangino, M.E., "Protein Interactions in Emulsions: Protein-Lipid Interactions". In: HETTIARACHCHY N.S. ET ZIEGLER G.R. (eds) Protein Functionality in Food Systems, Marcel Dekker inc., New York, (1994),147- 179
- 16. Vincent, B., "Advances in Colloid and Interface Science". (1974) 4, 193.
- 17. Syrbe, A., Bauer W. J., Klostermeyer H., "Polyrner Science Concepts in Dairy Systems-An Overview of Milk Protein and Food Hydrocolloids Interaction", International Daily Journal, (1998), 8, 179-193.
- 18. Clayfield, E. J., Lumb, E. C., Journal of Colloid and Interface Science. (1966), 22, 269,285.
- 19. Curt, C., "méthode d'évaluation de la stabilité des émulsions" Int. J. Food Sci, and Technology, (1994) ,11 6: 699-724.
- 20.Harnby, N., Edwards, M.F., Nienow, A.W., "Mixing in the process industries", 2nd ed, Butterworth-Heinemann, Oxford,(1992).
- 21.Ait-Kadi, A., Marchal, P., Choplin, L., Chrissemant, A. S., and Bousmina, M., Qantitative Analysis of Mixer-Type Rheometers Using Couette Analogy. *Can. J. Chem. Eng*, (sous presse), (2002).
- 22.Renouf, S., Etude d'un procédé d'émulsification. Suivi rhéologique in situ dans un rhéo-émulseur et formation de gouttes primaires dans un champ d'écoulement. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, (2000).
- 23. Hielscher Ultrasonique Gmbh, Hielscher Ultrasound Technology, (1999, 2011).
- 24.Le Hir, A., CHAUMEIL, J.C., BROSSARD,D., "Pharmacie galénique:Bonne pratiques de fabrication des médicaments", ELSEVIER MASSON SAS, 2009, 377p.
- 25. Groeneweg, F., Dieren, F. V., and Agterof, W. G. M., "Droplet breakup in a stirred water-in-oil emulsion in the presence of emulsifiers", *Colloids and Surfaces*, (1994),91, 207.
- 26. Rapport AFSSA table de composition nutritionnelle, ciqual, (2008).
- 27. Kelley, S., "Dietary fat and human immune response", Inform, (1996), 7, 852-857.
- 28.Kremer, J. M., "fatty acid supplements in rhumatoid arthritis", Am. J. Clin. Nutr., 71 (S), (2000), 349-351.
- 29. Saadatian, M., Goudable, J., Riboli, E., "Lipides et cancer", *OCL*, (6), (1999), 242-252.

- 30.Bougnoux, P., de Poncheville, L., Germain, E., Cognault, S., Montharu, J., Aubourg, L., Bonnet, P., Chajès, V., "Augmentation sélective de la sensibilité des tumeurs à la chimiothérapie par les acides gras polyinsaturés". n-3. *J. Food Sci.*, (2000), 54, 569-572.
- 31. Schneider, M., Phospholipids. In *Lipids technologies and applications*, F. D. Gunstone, F. D. Padley (Eds), Marcel Dekker: New-York, (1997), 51-78.
- 32.Raymond, C., Rowe, P., Sheskey, J., Quinn, E.M., "<u>Handbook of Pharmaceutical Excipients</u>". sixth edition. Published by the Pharmaceutical Press, Grayslake, IL 60030-7820, (2009), USA.888p.
- 33.Multon, J.L., "Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires", Lavoisier, (2002) ,799 p.
- 34.Danielle, R., Catier,O., "Botanique, pharmacognosie, phytothérapie", 3<sup>e</sup> édition, collection prophyre cahier du préparateur en pharmacie,(2007),141p.
- 35.Halliwell, B., "How to characterize a biological antioxidant", Free Radic Res Commun, (1999), 9, 1-32.
- 36.Renkema, JMS., Formation, structure and rheological properties of soy protein gels [DPhil thesis]. Wageningen, University of Wageningen, (2001). 137p.
- 37.Kumar, R., Choudhary, V., Mishra, S., Vanna, LK., Mattiason, B., "Adhesives and plastics based on soy proteins products", Industria1 Crops and Products, (2002), 16, p 155-172.
- 38. Linden, G., Miclo, L., Biochimie alimentaire. Sème édition, Dunod, (2003).
- 39.van Vliet, T., Martin, A.H., Bos, M.A., "Gelation and interfacial behaviour of vegetable proteins", Current Opinion in Colloid and Interface Science, (2002),7, p462-468.
- 40. Chanussot, F. "lécithine métabolisme et nutrition", Édition tec et doc, Lavoisier, Paris, (2008), 184p.
- 41.Beltz, H.D., Grosch, W., Schieberle, P., "Food Chemistry", 3<sup>rd</sup> Edition, Springer, (2004), 177-181.
- 42.Karleskind, A., "Manuel des corps gras", vol.2, Lavoisier, Tec et Doc, Lavoisier, Paris, (1992).
- 43.S.Friberg, K., "Food Emulsions, Food Emulsifiers and Their Chemical and Physical Properties", Niels Krog, Larsson, Marcel Dekker Inc, (1997)174p.
- 44.Allo, O., Pascale, B., Dalmasso, M.A, "Pharmacie galénique", Editions Porphyre, BP (2005),130 pages.

- 45.Mohos, F., "Confectionery and Chocolate Engineering: Principles and Applications" John Wiley and Sons, 2009, Pages 688.
- 46.Audic, J.L., Chaufer, B. and Daufin, G., "Non-food applications of milk composents and dairy co-products", INRA, EDP Sciences, (2003), p: 417-438.
- 47. Alais, C., "Physique et physicochimie du lait, Les effets des traitements technologiques". In : Science du lait- Principes des techniques laitières. Edition SEPAIC, Paris, (1984),247-310.
- 48.Benaouida, K., étude de l'alpha amylase de levures isolées d'un écosystème extrême (sol environnant des sources thermales) et cultivée sur un milieu à base de lactosérum. Mémoire de magister en microbiologie appliquée, (2008).
- 49. Foegeding, E.A., Davis, J.P., Coucet, D. and McGuffey, M.K., "Advances in modifying and understanding whey protein functionality", Trends in Food Science & Technology, (2002), vol 13, p. 151-159
- 50.Laplanche, J., "Systhème d'épuration du lactosérum d'alpage par culture fixée sur lit de compost", Revue suisse Agric., 36(5), (2004), p: 220-224.
- 51. Fevrier, C., et Collet, J., "Considérations sur l'utilisation du lactosérum en industrie alimentaire", Revue Laitière Français, (1975), N°332.
- 52.Woo, A., "La grande diversité du lactosérum", Agriculture et agroalimentaire canada, canada, (2002), p3-13.
- 53.Linden, G., et Lorient, D., "Biochimie, agro-industrielle : valorisation alimentaire de la production agricole», Paris, (1994) ,392 p.
- 54.Mulvihill, D.M., "Production, functional properties and utilization of milk protein products". In: *Advanced Dairy Chemistry-1: Proteins.* (Fox, P.F.). Elsevier Applied Science, (1992), Ch. 9, p. 369-404.
- 55. Dryer, J., "La grande diversité du lactosérum", Dairy foods, (2001), 102(5), p: 35.
- 56.Berry, D., "Ingredients foods", Dairy foods. (2000), 101(4), p: 32.
- 57.Cayot, P., Lorient, D., "Structures et technofonctions des protéines du lait", Tec & Doc Lavoisier, Paris, (1998), 363 p.7.
- 58.Kinsella, J.E., Whitehead, D.M., "Proteins in whey: chemical, physical, and functional properties", Advances in food and nutrition research, (1989),vol. 33, p. 343-438.
- 59. Lepoudere, A., Snappe, J.J., Sredzinski, N., "protéines laitières", F4820. (2010).
- 60. Foegeding, E.A., "Food Biophysics of Protein Gels: A Challenge of Nano and Macroscopic Proportions", Food Biophysics, vol. 1, no. 1, (2006), p. 41-50.

- 61.Steffe, J.F., "Rheological methods in food process engineering", 2nd edition, East Lansing, MI, USA, (1996).
- 62. Wolff, c., Dupuis, D., "viscosité", Techniques de l'ingénieur, Mesures physiques, Base documentaire [R2350], (1994).
- 63.Le Neindre, B., "Viscosité. Définitions et dispositifs de mesure", Techniques de l'ingénieur, Constantes physico-chimiques, Base documentaire [K 478] (2004).
- 64. Scher, J., "Rhéologie. Texture et texturation des produits alimentaires", Techniques de l'ingénieur, [F3300], (Décembre, 2006).
- 65. Couarraze, G., Grossiord, J.L., "Initiation à la rhéologie", (3e édition), Éditions Tec et Doc, collection Sciences et Techniques, Lavoisier, paris (2000).
- 66.Midoux,N., "Mécanique et rhéologie des fluids en genie chimique", Technique et documentation, Lavoisier, 2ème édition, (1988), 513p
- 67.Ragouilliaux, A., Etude rhéophysique de systèmes émulsions inverses / argile organophile. Applications aux boues de forage pétrolier. Physique des liquides thèses de doctorat de l'université pierre et marie curie, (2007).
- 68. Ancey, C., "Mécanique des fluides", École polytechnique fédérale de Lausanne, Version 6, (janvier 2011), 213p.
- 69. Stauffer, C.E., "Fats and Oils", Eagan press handbook series, Egan press, St Paul, Minnesota. (1996).
- 70.benazzzouk, H., "formulation, étude et modélisation des paramètres rhéologiques des boues de forage à base de bentonite algérienne modifiée, application de la méthode des plans d'expériences", mémoire de magistère .chimie industrielle. Université de Blida, (2003) : 29,30/159p.
- 71.SIER, "Informations et techniques",(1993). n°6.
- 72. Goupy, J., "Plans d'expériences pour surface de réponse", DUNOD, (1999).
- 73. Abdelhakim, K., "détermination de modèles prédictifs des caractéristiques essentielles du béton de la région de m'sila (Plans d'expériences)". Mémoire de magister spécialité : génie civil. Université de m'sila ,(2008) :114p
- 74.SADO, G., et SADO, M., "Les plans d'expériences de l'expérimentation a l'assurance", AFNOR (1991).
- 75. Goupy, J., "Plans d'expériences : les mélanges", DUNOD, (1999)
- 76. Chauvel, A.M., "Résoudre un problème-Méthodes et outils pour une meilleur qualité", DUNOD, (1992).

- 77. Schimmerling, P., Sisson, J.C., Zaidi, A., "Pratique des plans d'expériences", Technique et documentation, (1998).
- 78. Goupy, J., "Pratiquer les Plans d'Expériences", Dunod, Paris. 560 pages. (2005).
- 79. Tenenhaus, M., "La régression PLS. Théorie et pratique», Paris, 254 p. (1998).
- 80.Becher, P., Emulsion applications. *Emulsions: Theory and Practice,* Washington DC, (2001), Oxford University Press: 429–459.
- 81.Scott Smith, J., Hui, Y. H., "Food Processing Principles and Applications" Blackwell Publishing, (2004), 511p.
- 82. Hou-Pin, S., Chuang-Ping L., Tan-Ang L., Ruo-Syuan ., "Development of low-fat mayonnaise containing polysaccharide gums as functional ingredients", J Sci Food Agric (2010).
- 83.AOAC, "Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists" (15th ed) (Vol. II). Arlington, Virginia: Association of Official Analytical Chemists, (1990).
- 84.AFNOR. Dosage de l'azote avec minéralisation selon la méthode de Kjeldahl. (NF V 03-050) 1970.
- 85. Canselier, J.P., Poux, M., "Procédés d'émulsification. Mécanismes de formation des émulsions", Technique de l'ingénieur, référence J2152,(2004).
- 86.Multon, J.L., Arthaud, J.F., Soroste, A., "<u>La qualité des produits alimentaires</u>",Tec & Doc, 2e édition, (1994), 753 p.
- 87. Tournier, C., "Interactions Texture Flaveur : mécanismes physico-chimiques ou mécanismes cognitifs ? Application à un gel laitier onctueux", Ecole Doctorale Sciences de la Vie et de la Santé, Université de bourgogne, (2006).
- 88.NIELSEN, S., "Introduction to the chemical analysis of foods", Jones and Bartlett, Boston and London, (1994).
- 89.Ha, Y., et Kim, J.O., "culture tube method for the determination of total cholesterol in egg yolk lipid". J. Korean sci. Food Nutr., 23, (1994), p. 1032-1037.
- 90. Guiraud, j.p.," Microbiologie alimentaire", édition dunod, (2003),p651.
- 91. Hadj, S., "L'économie des matières premières". Édition l'harmattan, (2005), 362p.
- 92. Sottiez, P., "In: Produits Laitiers 2, transformation et technology", Technique et documentation, Lavoisier, (1985), 357 392.
- 93. Jouve, J.L., "La qualité microbiologique des aliments", Maîtrise et critères, (1996), CNERNA-CNRS, Éditions Polytechnica.

- 94. Garcia Karen, M., "Quality characterization of cholesterol-free mayonnaise-type spreads containing rice bran oil", B.S. Chemical Engineering, Louisiana State University, (2006).
- 95.Worrasinchai, S., " $\beta$ -Glucan prepared from spent brewer's yeast as a fat replacer in mayonnaise", *Food Hydrocoll*, (2004),20:68–78.
- 96.Adrian, J., Potus, J., Poiffait, A., "Introduction à l'analyse nutritionnelle des denrées alimentaires", Tec et Doc paris, (1998), 247p.
- 97.Radford SA, Board RG," Fate of pathogens in home- made mayonnaise and related products", Food Microbiol 10 (4),(1993), 269-278.
- 98.NORME GÉNÉRALE CODEX POUR LES ADDITIFS ALIMENTAIRES *CODEX STAN 192-1995.*
- 99.NF EN ISO 6887-1. Microbiologie des aliments. Préparation des échantillons, de la suspension mère et des dilutions décimales en vue de l'examen microbiologique. Partie 1 : règles générales pour la préparation de la suspension mère et des dilutions décimales (indice de classement : V08010-1).
- 100.NF V08-051 (1999) : Dénombrement des microorganismes par comptage des colonies obtenues à 30°C Méthode de routine.
- 101.NF V08-050 Microbiologie des aliments Dénombrement des coliformes présumés par comptage des colonies obtenues à 30 °C.
- 102.NF V 08-017., Norme Française., Microbiologie alimentaire- Directives générales pour le énombrement des coliformes fécaux et d'*Escherichia coli*, (1980), AFNOR.
- 103.Norme NF ISO 6888 1 relative au dénombrement des Staphylocoques à coagulase positive(S. aureus et autres espèces)— Partie 1: technique utilisant le milieu gélosé de Baird Parker.
- 104. ISO 6579., Norme internationale ISO 6579., Méthode horizontale pour la recherche des Salmonelles, (2002).
- 105. ISO 7954., Norme internationale ISO 7954, Microbiologie- directives générales pour le dénombrement des levures et moisissures- Technique par comptage des colonies à 25°C, (Aout, 1988).
- 106.XP V 08-061. Mai 2005. Microbiologie des aliments. Dénombrement en anaérobiose des bactéries sulfito-réductrices par comptage des colonies à 46 °C. Méthode de routine.

## APPENDICE A

### LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

d (0.1)	Valeur de diamètre pour lequel 10% de gouttes ont des tailles
	inférieures (m).
d(0.5)	Valeur de diamètre pour lequel 50% de gouttes ont des tailles
	inférieures (diamètre médian) (m).
d(0.9)	Valeur de diamètre pour lequel 90% de gouttes ont des tailles
	inférieures (m).
$H_{\rm crémé}$	Hauteur de la partie crémée après centrifugation (cm).
H Totale	Hauteur totale de la préparation (cm).
Ic	Indice de crémage
K	Indice de consistance (Pa.s <sup>-1</sup> ).
n	Indice d'écoulement.
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement (s <sup>-1</sup> ).
γ	Déformation.
$\eta$	Viscosité absolue (Pa.s).
V	Viscosité cinématique (Pa.s).
τ	Contrainte (Pa).
$\tau$ 0	Contrainte seuil d'écoulement (Pa).
t	Temps (s)
dm	Diamètre moyen (µm)
HB	Modèle d'Herchel-Bulkley
HLB	Balance Hydrophile lipophile.
MG	Matière grasse
MS	Matière sèche
MSR	Méthodologie des Surfaces de Réponses
OMS	Organisation Mondiale de Santé
PLS	Partiel Least Square
$Q^2$	Traduit le pouvoir prédictif du modèle.
$R^2$	Explique le pourcentage de la variance.

#### APPENDICE B

#### METHODES D'ANALYSE MICROBIOLOGIQUES

## 1. <u>Préparation de la suspension mère et des dilutions décimales</u> (NFV 08-010 mars 1996)

Une dilution au 1/10 de produit à analyser (mayonnaise, lécithine de soja et lactosérum) a été préparée en introduisant, de façon aseptique, 25g dans 225ml de diluant (tryptone sel eau).

A partir de la dilution 1/10, on prélève à l'aide d'une pipette stérile (en s'assurant qu'une nouvelle pipette est utilisée pour chaque dilution) 1ml que l'on introduit dans un tube stérile contenant 9ml de TSE, on homogénéise et on obtient ainsi la dilution 1/100.

On prélève ensuite aseptiquement 1ml de la dilution 1/100 que l'on introduit dans un autre tube contenant 9ml de TSE qui donnera la dilution 1/1000. Répéter l'opération en utilisant un 3ème ou un 4ème tube de dilution, jusqu'à l'obtention du nombre de dilutions requis.

#### 2. Dénombrement de la flore aérobie mésophile totale NF V 08-051

C'est l'ensemble des microorganismes aptes à ce multiplier à l'air libre avec une croissance optimale à température de 25 à 45°c. Cette flore est un bon indicateur de la qualité générale du produit à analyser [90]

#### ❖ But

Le dénombrement de ces germes reste le meilleur moyen permettant d'estimer l'indice de salubrité et la qualité hygiéniques des aliments. Un aliment dont la flore totale est en dessus de la norme sera considéré comme impropre à la consommation dû aux mauvaises conditions de stockage.

#### principe

Le milieu utilisé est une gélose nutritive Plate Count Agar « PCA » exempte d'inhibiteurs et d'indicateurs.

#### Mode opératoire

Transférer à l'aide d'une pipette stérile 1 ml de l'homogénat d'aliment (suspension mère) dans une boîte de pétri stérile. A l'aide d'une nouvelle pipette stérile, transférer 1 ml de la première dilution décimale de l'homogénat dans une autre boîte de pétri stérile.

Couler dans chaque boîte de pétri, environ 15 ml de la gélose, faire des mouvements circulaires ou forme de 8 pour assurer le mélange de l'inoculum à la gélose.

Retourner les boîtes de pétri ainsi préparées et les incuber à 30°C pendant 72h.

#### ❖ Lecture

Ne tenir compte que des boites ayant un nombre compris entre 15 et 300.

Nombre de colonies × inverse du facteur de dilution = microorganismes par g ou ml d'échantillon.

#### 3. Recherche d'une contamination d'origine fécale

## 3.1. Recherche et dénombrement des coliformes totaux (NF V 08 – 050)

Les coliformes sont des entérobactéries bacilles gram négatif, asporulés, aérobies anaérobies facultatifs, glucose+ (F), oxydase(-), capable de se multiplier en présence de sels biliaires et de fermenter le lactose avec production d'acide et de gaz à 30°C. [88]

#### Technique

Prendre deux boites stériles pour chaque dilution choisie. Transférer à l'aide d'une pipette stérile 1 ml de chaque dilution au centre de chaque boite. Verser environ 15 ml du milieu VRBL (Gélose au cristal violet, au rouge neutre à la bile et au lactose) dans chaque boite de Pétri. Mélanger soigneusement l'inoculum au milieu de culture et laisser le mélange se solidifier. Après solidification complète, couler à la surface du milieu ensemencé environ 4 ml du milieu VRBL. Laisser solidifier; et incuber dans l'étuve réglée à 37°C pendant 24 à 48h.

#### Lecture

Les coliformes se présentent sous forme de colonies rouges foncées ayant un diamètre d'au moins 0.5 mm.

$$N = \frac{\sum C}{V \times n \times d}$$

 $\Sigma$  C : est la somme des colonies comptées sur toutes les boîtes retenues de deux dilutions successives.

V : est le volume de l'inoculum appliqué à chaque boite, en millilitre;

n : est le nombre de boîtes retenues à la dilution;

d : correspondant à la première dilution retenue;

Dans le cas ou le nombre est nul, on exprime le résultat par : Moins de 1/d microorganisme par gramme de produit.

## 3.2. Recherche et dénombrement des coliformes fécaux (NF V 08 – 017)

Les coliformes fécaux, d'origine intestinale, sont des coliformes qui fermentent le lactose avec production de gaz à 44°C. On les assimile souvent aux coliformes thermotolérants [93]

#### technique

Le dénombrement des coliformes fécaux diffère de celui des coliformes totaux uniquement par la température d'incubation. Les boites sont ainsi incubées à une température de 44,5± à.5 °C pendant 24 à 48 heures.

## 3.3. Recherche et dénombrement des Anaérobies sulfitoréducteurs (XP V 08 – 061, 1996)

Bactéries appartenant à la famille des bacillacese, bacilles à gram positif sporulés, anaérobies stricts. Réduisent le nitrate en nitrite et fermentent le lactose avec production de gaz [93]

Ces bactéries anaérobies sulfito-réductrices sont des hôtes normaux de l'intestin de l'homme et des animaux, mais on les rencontre fréquemment dans la nature et en particulier dans le sol (bactéries telluriques) et dans les matières organiques en cours de putréfaction. Ces germes sont très résistants en raison de leur caractère sporulé.

#### **❖ PRINCIPE**

La suspension mère à analyser est chauffée à 80°C pendant 5 ou 10 minutes au bain marie. Il y'a, dans ces conditions, destruction des formes végétatives.

Le milieu utilisé est la gélose viande-foie (VF), additionnée de sulfite de sodium et d'alun de fer, l'action des germes sulfito-réducteurs conduit à la réduction du sulfite de sodium en présence d'alun de fer en sulfure, donnant la couleur noire aux colonies [93]

#### Mode opératoire

0,1 ml (ou 1 ml) de milieu ou de ses dilutions est introduit dans le tube en surfusion à 45°C. Le tube est alors vissé et le mélange effectué par retournement lent. Il faut éviter d'oxygéner le milieu au cours de cette phase.

Dès qu'un tube est ensemencé, il faut le refroidir par immersion dans l'eau froide. Les tubes sont alors incubés à 46°C pendant 18 à 24 heures.

#### ❖ Lecture

Les colonies des bactéries sulfito-réductrices sont très nettement noires; leur taille varie selon l'espèce. Clostridium perfringens produit des colonies de grande taille en houpe noire de 3 à 5mm de diamètre.

Le nombre des bactéries anaérobies sulfito-réductrices est exprimé pour 1 g ou ml du produit alimentaire.

#### 4. Recherche et dénombrement de Staphylococcus aureus ISO 68881

Les staphylocoques appartiennent à la famille des *Micrococaceae*, ce sont des cocci à Gram positif associés en amas ou en chainettes, non sporulés, aéro-anaéerobie facultatifs [93]

Agissant par intoxication (sécrétion d'une toxine dans l'aliment avant ingestion). L'intoxication est provoquée par l'entérotoxine staphyloccique qui par ailleurs est thermorésistante : cette propriété justifie les soins particuliers pris lors de la préparation avant le chauffage. La principale source de contamination est l'homme par sa peau et ses voies respiratoires.

#### Mode opératoire

Couler une quantité de milieu gélosé Baird-Parker dans des boites de Petri stériles de façon à obtenir une épaisseur de gélose d'environ 4 mm, et laisser se solidifier. Transférer à l'aide d'une pipette stérile, 0.1 ml de la suspension mère à la surface de chacune de deux boites de milieu gélosé. Répéter l'opération avec les dilutions.

Etaler soigneusement l'inoculum le plus rapidement possible à la surface du milieu gélosé en évitant de toucher les bords de la boite. Laisser sécher les boites environ 15 min. incuber à 37°C pendant 24 à 48 heures.

#### ❖ Lecture

Le mode de calcul sera identique aux autres dénombrements. Il est à noter que les colonies caractéristiques se présentent sous forme de colonies noires ou grises, brillantes et convexes (1mm à 1.5 mm de diamètre après 24h d'incubation et 1.5 mm à 2.5 mm de diamètre après 48h d'incubation) et entourées d'une auréole d'éclaircissement.

Après au moins 24 h d'incubation, un anneau opalescent peut apparaitre dans cette zone claire.

#### 5. Recherche des salmonelles (ISO 6579-2002)

La recherche de ces germes est très importante, car leur effet est très fréquemment mis en cause dans les toxi-infections collectives.

La détermination de la présence ou l'absence de salmonelles dans une quantité déterminée du produit analysé nécessite quatre phases successives :

#### ❖ Pré-enrichissement non sélectif

La recherche de Salmonella s'effectue souvent à partir de 25 g du produit à analyser, prélevés aseptiquement et additionnés à 225 ml d'eau peptonée tamponnée dans un bocal en verre stérile. Incuber la suspension mère à 37°C pendant 18 à 24h.

#### Enrichissement primaire

Porter 10 ml du milieu de pré-enrichissement dans 100 ml de bouillon sélénite cystéine. L'incubation se fait à 37°C pendant 18 à 24 h.

#### ❖ Isolement

S'il y a coloration rouge du milieu d'enrichissement, un isolement par étalement est réalisé sur héktoen additionné d'une ampoule de sélénite et on incube à 37°C durant 24h.

Un autre enrichissement sur bouillon sélénite cystéine en tube est réalisé à raison de 0,1ml du milieu du pré-enréchissement à température d'incubation de 37°C pendant 24h.

#### Lecture et identification

Le bouillon sélénite fera l'objet d'un isolement sur gélose héktoen, après 24h d'incubation, les colonies de salmonelle apparaissent vertes à centre noir ou des colonies ou bleuâtres.

En cas de présence procéder à la confirmation biochimique ou sérologique. Les résultats sont exprimés par présence ou absence de germes.

#### 6. Recherche et dénombrement de levures et moisissures (NF ISO 7954, 1988)

Ces champignons sont capables de se développer aussi bien en milieu acide qu'au froid. Ils provoquent des défauts de fabrication qui se traduisent par des altérations nutritionnelles et organoleptiques.

#### Principe

Le milieu utilisé pour le dénombrement des levures et moisissures doit inhiber la croissance de toutes les bactéries c'est pour cela qu'on utilise un antibiotique, l'oxytetracycline pour OGA et le chloramphénicol pour le milieu sabouraud [90]

#### Mode opératoire

A partir de la dilution décimale 10<sup>-1</sup>, ensemencer aseptiquement 0,1ml dans une boite de pétrie contenant de la gélose sabouraud. Etaler cette suspension à l'aide d'un râteau stérile, puis incuber à 25°C pendant 3 à 5 jours.

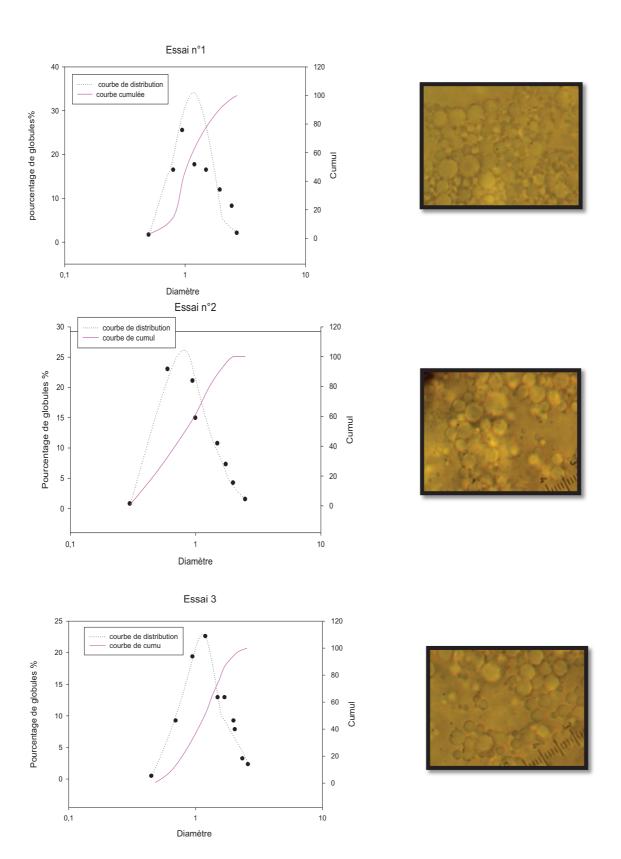
#### ❖ Lecture

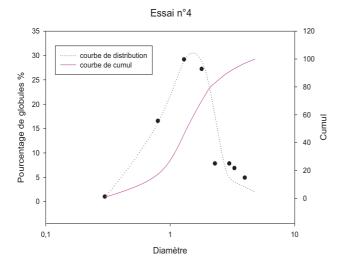
Les colonies de levures ressemblent à celles des bactéries mais plus grandes, elles sont brillantes, rondes, bombées et de couleur différentes, alors que celles des moisissures, ont un aspect velouté, de couleur blanche ou pigmentée de taille plus grande que les précédentes.

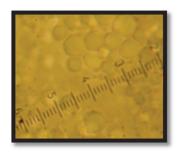
Les résultats sont exprimés en nombre de germe par ml ou g de produit.

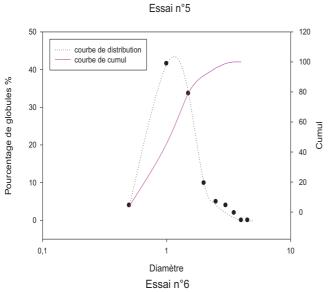
N.B : Il est à noter qu'à chaque détermination microbiologique effectuée, il faut veiller à préparer une boite témoin avec environ 15 ml du milieu utilisé et cela en vue de contrôler sa stérilité.

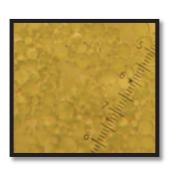
# APPENDICE C DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

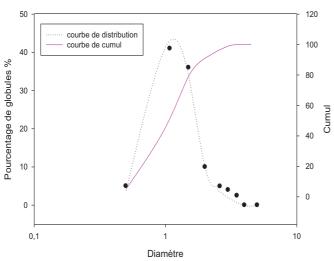




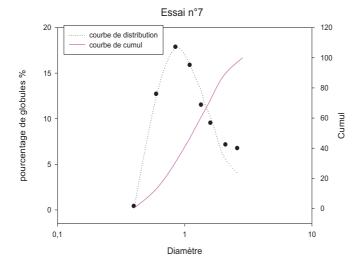




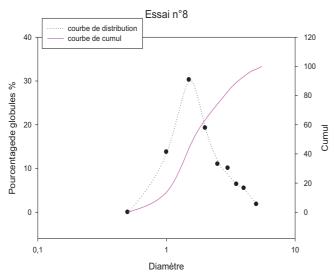


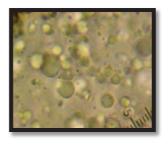


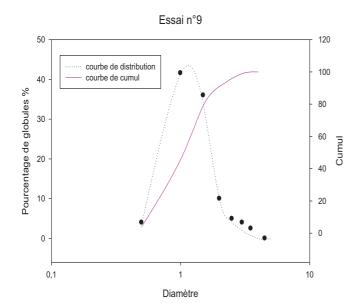


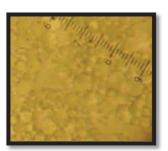


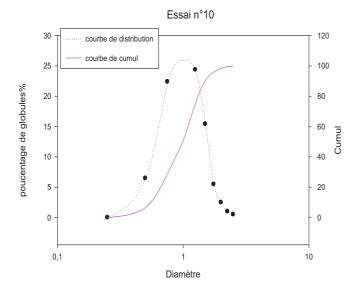


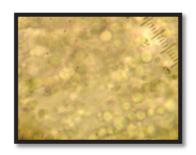


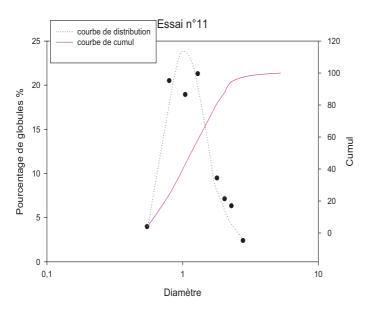


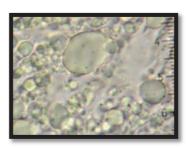


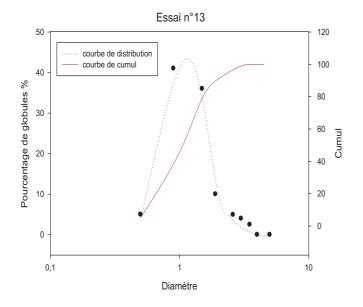


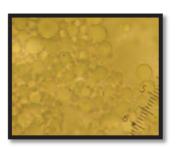


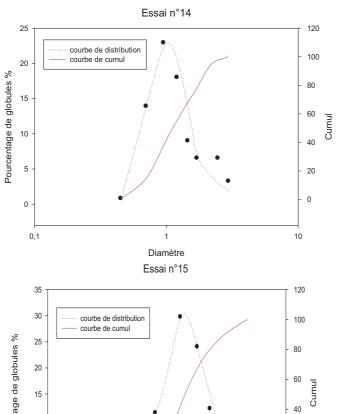


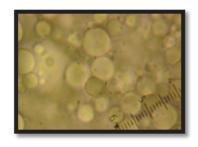


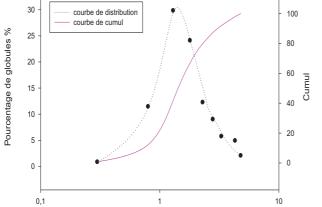




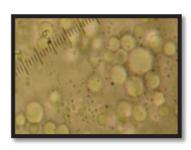


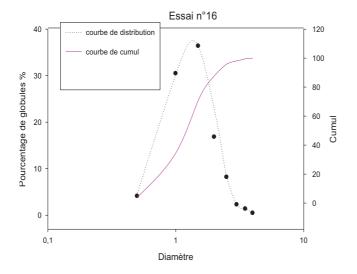


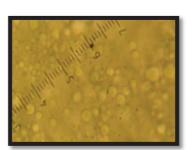




Diamètre



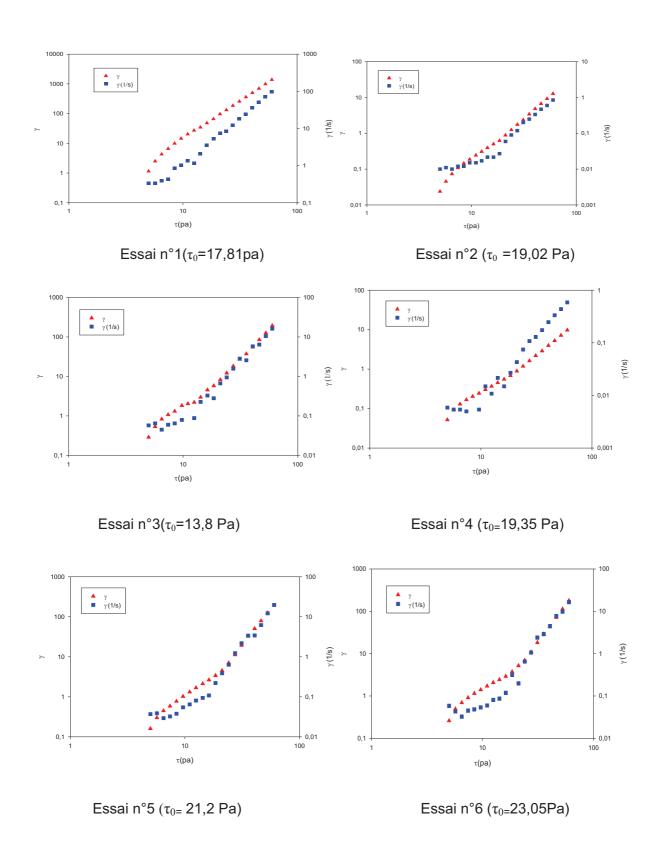


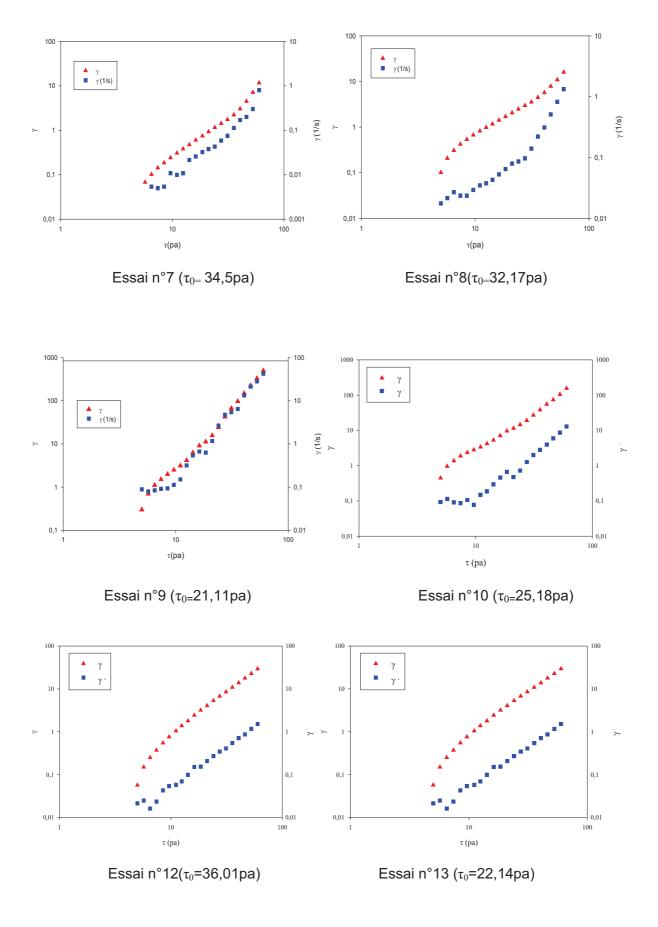


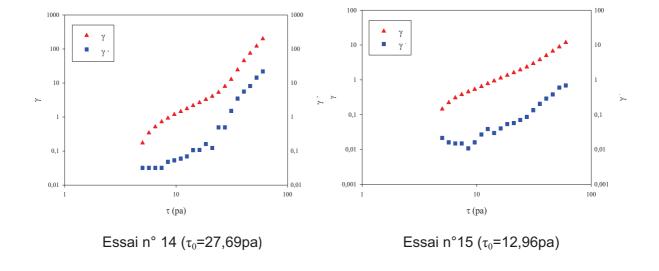
#### **APPENDICE D**

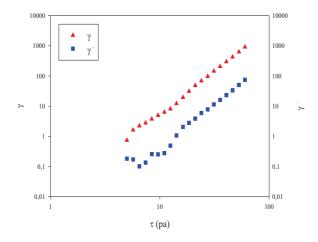
### RESULTATS DE LA CARACTERISATION RHEOLOGIQUE

### 1. Contrainte seuil



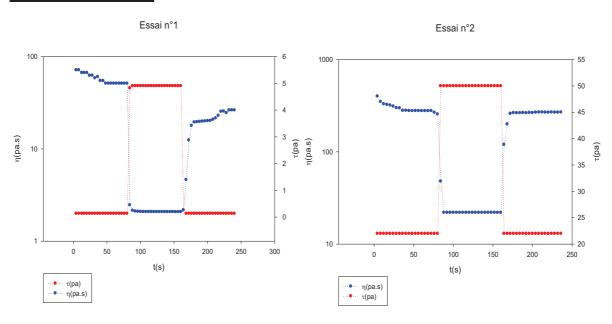


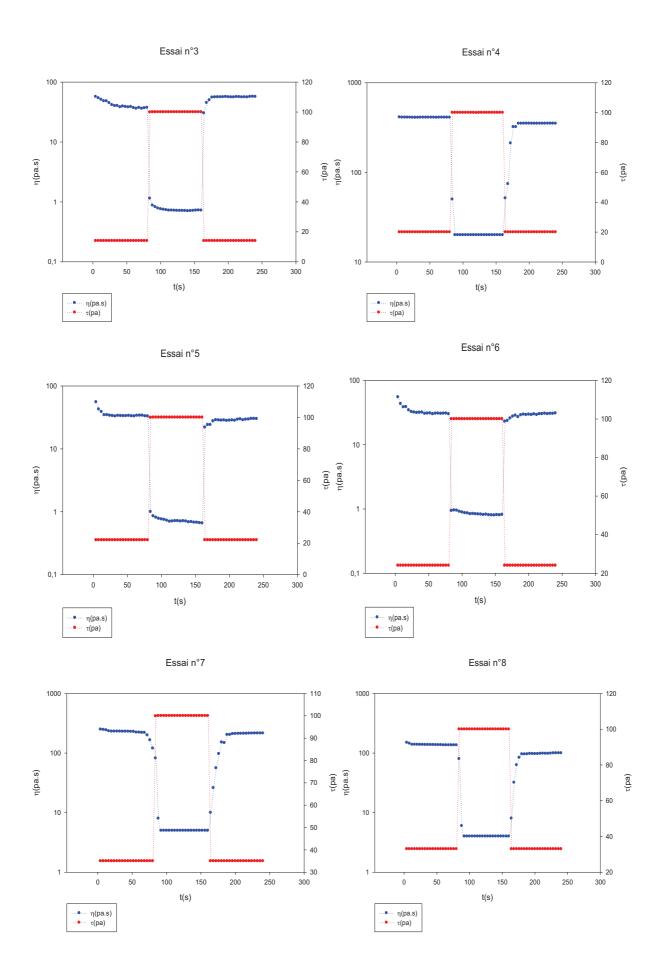


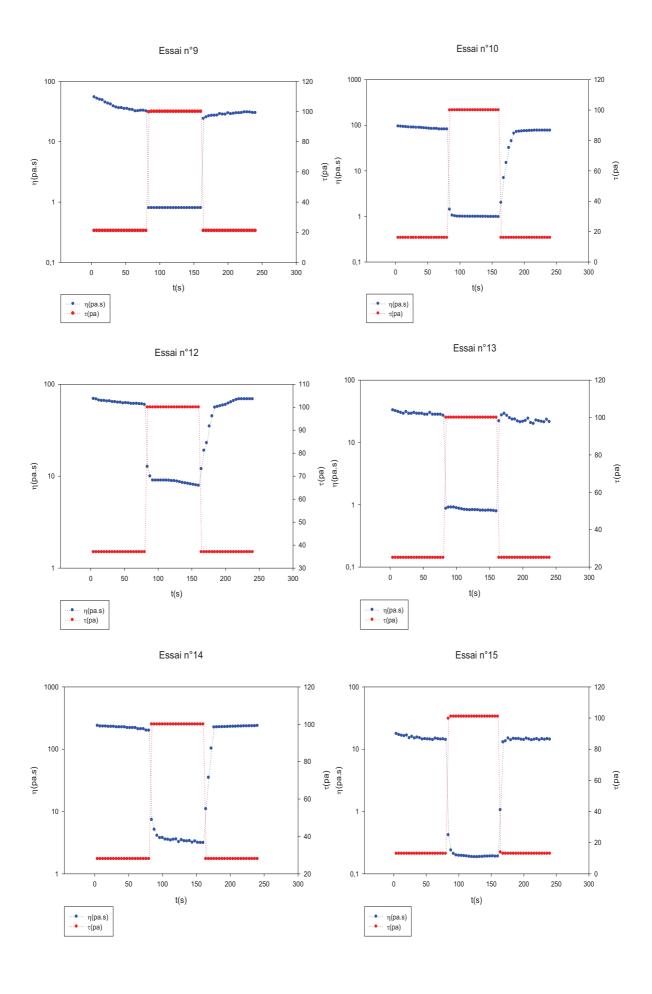


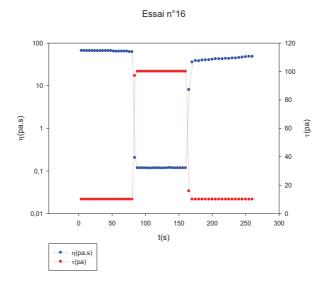
Essai n°16 (τ<sub>0</sub>=10,17pa)

## 2. La thixotropie

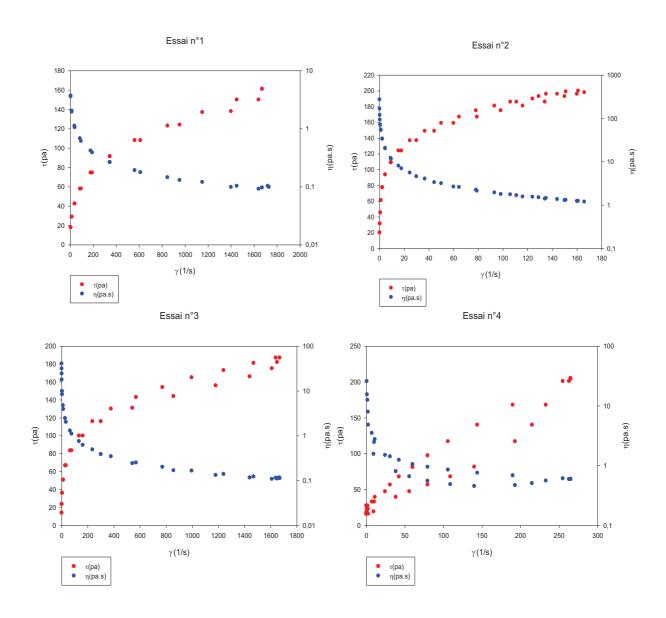


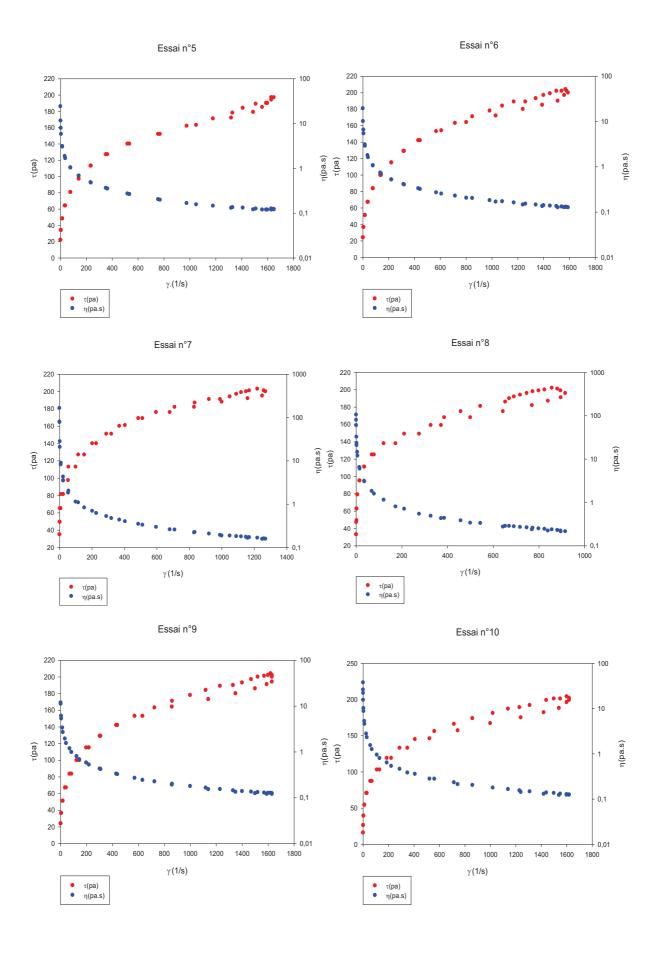


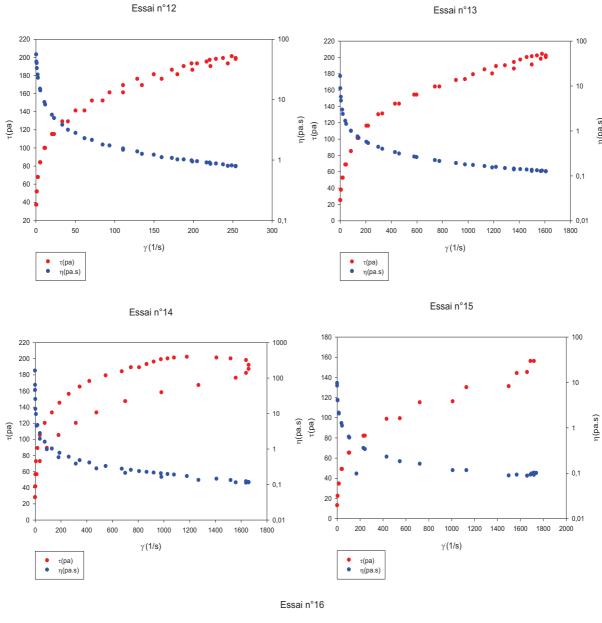


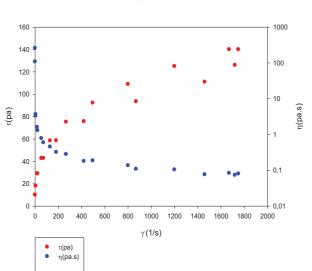


## 3. Courbe d'écoulement

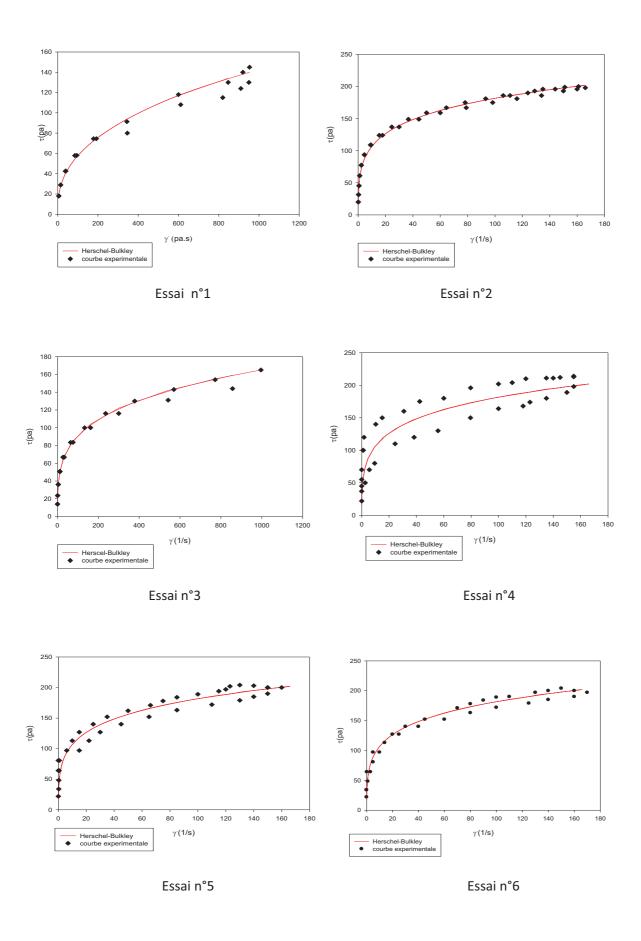


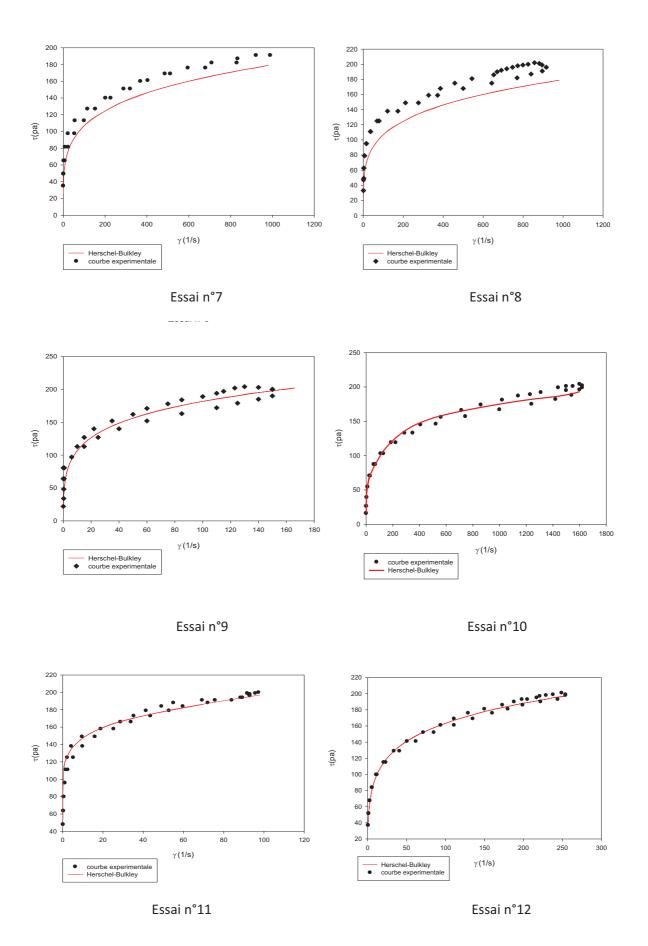


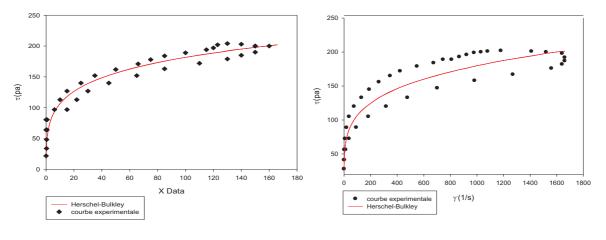




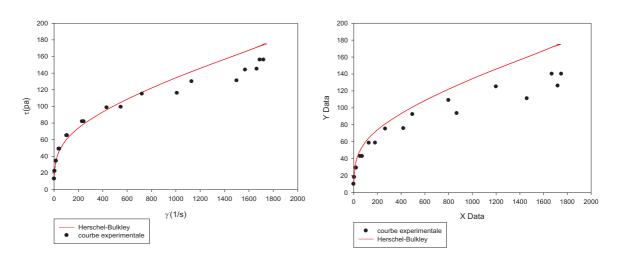
### 4. Modèle rhéologique de Herschel-Bulkley







Essai n°13 Essai n°14



Essai n°15 Essai n°16