

Republique Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique



Université de Saad Dahleb - Blida -

Faculté de la Technologie

Département de la chimie Industrielle



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme
de master en génie des procédés.

Option : Physicochimie

Thème Thème

FORMULATION ET CARACTÉRISATION DES ÉMULSIONS MULTIPLES E/H/E STABILISÉES PAR DES BIOPOLYMÈRES

Proposé et Dirigé par :

• Mme S. Seddari

• P^r N. Moulai-Mostefa

Réalisée par :

• Benmeziane Fatma



2013/2014





Dédicace

Avec les sentiments d'amour, je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, à la lumière de mon cœur, ma très chère mère pour son amour, ses prières et qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie pour que je devienne ce que je suis « Merci mes parents ».

À mes très chers frères et sœurs :

« Hichem, Hamza, Hiba et Noudjoud ».

À toute ma famille sans exception surtout mon grand père.

À tous mes chères amies surtout :

« Chahrazed, Sarah, Kenza, Chahinez, Amel, Rima... ».

À mes très chers amis et frères qui n'ont pas cessé de m'encourager dans les moments difficiles que Dieu les protège:

« Walid, Sofiane, Nassim, Yacine... ».

Et à tous les étudiants de génie chimique promotion 2014.

À mes enseignants, spécialement mon promoteur « Pr Moulai »

Et je remercie ma co-promotrice « Mme Seddari.S » qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.



Ce mémoire est le fruit d'un long chemin de travail et d'études, je tiens pour cela à remercier avant tout le bon Dieu, le tout puissant de m'avoir accordé assez d'énergie et de confiance et d'être à mon côté à chaque pas dans la vie.

J'exprime ma profonde reconnaissance à « Mr Moulai » et à « Mme Seddari », d'avoir accepté de m'encadrer pour la réalisation de ce projet de fin d'étude et pour tous les conseils et orientations qu'ils ont su me promulguer durant l'évolution de mon projet.

Je remercie également tous les membres des laboratoires de Saidal antibiotique de Médéa, pour leur aide et leur disponibilité dans la réalisation de la partie pratique et à leur tête «Mme Lazar Fella».

Mes vifs remerciements vont aux membres du jury qui ont accepté de bien vouloir examiner ce modeste travail.

Je tiens aussi à remercier tous les professeurs qui ont contribué à ma formation, avec beaucoup de dévouement et de compétence.

En fin je remercie toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à cette réalisation

الهدف من هذا العمل هو تحضير ودراسة المستحلبات المتعددة ماء في زيت في ماء (م/ز/م) ذات أهمية صيدلانية وغذائية المستقرة من قبل متعدد السكريات مثل صمغ الإكزانتان و البكتين، أو من خلال مزيج من البروتين و متعدد السكريات مثل كزينات الصوديوم و صمغ الإكزانتان. وقد تباينت كمية التراكم للبوليمرات الحيوية حسب استقرار المستحلبات المتعددة. من أجل هذا، تم استخدام طريقتين للصياغة: الطريقة الكلاسيكية بمرحلتين و الطريقة بمرحلتين « دفعة واحدة ». العديد من الميكانيزمات تم توضيحها بفضل دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية، الخصائص الريولوجية (اللزوجة)، والملاحظة بالمجهر الضوئي للمستحلبات المتعددة بعد التحضير. النتائج المتحصل عليها تبين أنه يمكن تحضير المستحلبات المتعددة (م/ ز / م) مستقرة من خلال متعدد السكريات لوحده أو من خلال مزيج من البروتين و متعدد السكريات. تصنف النتيجة استقرار المستحلبات المتعددة المتحصل عليها على النحو التالي: كازينات الصوديوم و صمغ الإكزانتان < صمغ الإكزانتان > بكتين. وقد أجريت دراسة استقرار المستحلبات لمدة شهر واحد.

المفتاح: المستحلبات المتعددة، متعدد السكريات، بكتين، صمغ الإكزانتان، البروتين، كازينات الصوديوم ، الإستقرار.

RÉSUMÉ

L'objectif de cette étude a été de formuler et de caractériser des émulsions multiples eau/huile/eau (E/H/E) d'intérêt pharmaceutique ou alimentaire stabilisées par des polysaccharides telle que la gomme xanthane (GX) et la pectine (P), ou par un mélange de protéine et de polysaccharide telle que la caséinate de sodium et la gomme xanthane (CN/GX). Les concentrations massiques totales des biopolymères ont été variées selon la stabilité des émulsions multiples. Pour cela deux procédés de formulation ont été utilisés : le procédé en deux étapes classique et le procédé appelé « one batch ». Plusieurs mécanismes de stabilisation ont été mis en évidence grâce à l'étude des propriétés physicochimiques, à l'étude des propriétés rhéologiques (viscosité) et à des observations au microscope optique des émulsions multiples (E/H/E) après formulation. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible de formuler des émulsions doubles stables à base de polysaccharide seul ou un mélange de polysaccharide et de protéine. La stabilité des émulsions multiples obtenues peut être classées par ordre croissant CN/GX > GX > P. Cette étude de stabilité des émulsions a été menée pendant un mois.

Mots clés: émulsion multiples, polysaccharides, gomme xanthane, pectine, protéines, caséinate de sodium, stabilités, viscosité.

Abstract

The objective of this study was to formulate and characterize multiples emulsions water / oil / water (W / O / W) of pharmaceutical and food interest, stabilized by polysaccharides such as gum xanthan (GX) and pectin (P), or by mixture of protein and polysaccharide such as sodium caseinate and gum xanthan (CN/GX). The total mass concentrations of biopolymers have been varied depending on the stability of multiple emulsions. For this, two processes were used: the conventional two-step process and two-step process called «one butch». Many mechanisms of stabilization have been demonstrated through to the study of physicochemical properties, to the study of the rheological properties (viscosity) and with observations under the optical microscope of the multiples emulsions (W/O/W) after the formulation. The results obtained show that it is possible to formulate stable double emulsions of single polysaccharide or a mixture of protein and polysaccharide. The stability of the emulsions obtained can be sorted in ascending order CN / GX > GX > P. The study of stability of the emulsions was conducted for one month.

Key words: multiples emulsion, polysaccharides, xanthan gum, pectin, proteins, sodium caseinate, stabilités, viscosity.

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Emulsions simples et multiples	
I. Introduction.....	3
II. Définition.....	3
III. tensio-actif.....	4
III.1. Définition.....	4
III.2. Mode d'action des tensioactifs	4
III.3. Classification des tensioactifs.....	5
III.4. Principales caractéristiques de tensio-actif.....	6
III.5. Critère de Choix des tensioactifs.....	7
IV. Classification des émulsions.....	8
IV.1. Selon le type d'émulsion.....	8
IV.2. Selon la fraction volumique.....	8
IV.3. Selon la taille des gouttelettes.....	8
V. Préparations des émulsions simples.....	9
VI. La stabilité et phénomènes de déstabilisation des émulsions.....	9
VII. Emulsion multiple.....	12
VII.1. Définition.....	12
VII.2. Constituants des émulsions multiples.....	12
VII.3. Méthodes de préparations des émulsions multiples.....	14
VII.3.1. Procédé classique en deux étapes (two-step emulsification process).....	14
VII.3.2. procédé par étape (one butch).....	15
VII.3.3. Emulsification en une étape "one step".....	15
VII.4. Caractérisation des émulsions multiples.....	16
VII.4.1. propriété macroscopique.....	16
VII.4.2. propriété microscopique.....	16
VII.4.3. Le sens de l'émulsion (type).....	16
VII.4.4. La taille de la gouttelette.....	16
VII.4.5. propriété rhéologique.....	17
VII.4.6. Stabilité des émulsions multiples.....	17
VII.5. Techniques de stabilisation des émulsions multiples.....	18
VII.6. Applications des émulsions multiples dans l'industrie.....	18

VII.6.1. Domaine pharmaceutiques et médicales.....	18
VII.6.2. Domaine cosmétique.....	19
VII.6.3. Domaine alimentaire.....	19
VIII. Conclusion.....	20

Chapitre II: Stabilités des émulsions par biopolymères

I. Introduction.....	21
II. Définition des biopolymères.....	21
III. Classification des biopolymères.....	21
IV. les polysaccharides.....	22
IV.1. Définition.....	22
IV.2. Propriétés des polysaccharides.....	22
IV.3. Les polysaccharides étudiés.....	23
IV.3.1. Gomme xanthane.....	23
IV.3.2. Les substances de pectine.....	25
V. Les protéines.....	27
V.1. Définition et Propriétés	27
V.2. Les caséinates de sodium.....	29
V.2.1. Définitions.....	29
V.2.2. Les propriétés de caséinate de soduim.....	30
V.2.3. Utilisation de la caséinate de soduim.....	30
VI. Les solutions mixtes protéines – polysaccharides.....	31
VII. Stabilité des émulsions simple et multiple par les biopolymères.....	32
VII.1. Stabilité des émulsions par les polysaccharides.....	33
VII.2. Stabilité des émulsions par les protéines.....	33
VII.3. Stabilité des émulsions par mélange protéine/polysaccharide.....	34
VIII. Conclusion.....	35

Chapitre III: Etude expérimentale

I. Introduction.....	36
II. Matériels et produits utilisés.....	36
II.1. Matériels utilisés.....	36
II.2. Produits utilisés.....	37
III. Formulation des émulsions multiples E/H/E stabilisées par des polysaccharides par le procédé classique en deux étapes.....	39
III.1. Formulation et caractérisation des émulsions E/H/E stabilisées par la GX.....	39
III.1.1. Protocol expérimental.....	39

III.1.2. Caractérisations physico-chimiques des émulsions multiples préparées par GX.....	43
III.2. Formulation des émulsions multiples E/H/E stabilisées par la pectine.....	51
III.2.1. Protocol expérimental.....	51
III.2.2. Caractérisations physico-chimiques des émulsions doubles stabilisées par (P)..	51
III.3. Formulation des émulsions multiples E/H/E stabilisées par (CN/GX).....	52
III.3.1. Protocol expérimental.....	52
III.3.2. Caractérisations physico-chimiques des émulsions multiples formulées.....	53
III.4. Interprétation des résultats.....	60
IV. Formulation des émulsions multiples E/H/E stabilisées par des polysaccharides par le procédé par étape « one batch ».....	61
IV.1. Formulation et caractérisation des émulsions E/H/E stabilisées par GX.....	61
IV.1.1. Protocol expérimental.....	61
IV.1.2. Caractérisations physico-chimiques des émulsions multiples E/H/E préparées par GX	62
IV.2. Formulation des émulsions multiples E/H/E stabilisées par la pectine.....	79
IV.2.1. Protocol expérimental.....	79
IV.2.2. Caractérisations physico-chimiques des émulsions multiples stabilisées par la pectine.....	70
IV.3. Interprétation des résultats.....	71
V.Conclusion.....	72
Conclusion générale.....	73

Liste des figures

Liste des figures
Chapitre I. Emulsions simples et multiples

Figure I.1. Représentation d'une émulsion.....	4
Figure I.2. Schéma simplifié d'une molécule de tensioactif.....	4
Figure I.3. Courbe de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactifs en solution.....	6
Figure I.4. propriétés du tensioactif en fonction de sa HLB.....	7
Figure I.5. Différents types d'émulsion.....	8
Figure I.6. Processus de déstabilisation d'une émulsion.....	10
Figure I.7. Les types d'émulsion multiple.....	12
Figure I.8. Procédé classique d'élaboration d'émulsions multiples en deux étapes.....	14
Figure I.9. Schéma de la méthode deux étapes « one batch ».....	15

Chapitre II: Stabilités des émulsions par biopolymères

Figure II.1. Gomme xanthane.....	23
Figure II.2. La structure de la pectine.....	25
Figure II.3. Formule générale d'un acide aminé.....	27
Figure II.4. Classification des différentes structures constitutives d'une protéine.....	28
Figure II.5. Différentes situations de mélanges polysaccharides - protéines dans l'eau.....	32

Chapitre III: Etude expérimentale

Figure III.1. Vues microscopique des deux émulsions primaires.....	40
Figure III.2. La variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions simples E/H.....	42
Figure III.3. Aspect des émulsions multiples E/H/E préparées par GX directement après formulation par le procédé en deux étapes.....	44
Figure III.4. Vues microscopiques des émulsions E/H/E préparées par GX.....	45
Figure III.5. Aspect des émulsions E/H/E à différentes températures de stockage.....	47
Figure III.6. Variation de l'indice de crémage en fonction de temps des émulsions multiples préparées par GX à 40°C.....	48
Figure III.7. La variation de la viscosité en fonction de la concentration en GX.....	49
Figure III.8. La variation de la viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement.....	49
Figure III.9. Le rhéogramme (la variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement) des émulsions multiples E/H/E préparé par GX.....	50
Figure III.10. Aspect des émulsions multiples E/H/E préparées par la pectine par procédé en deux étapes.....	52
Figure III.11. Aspect des émulsions multiples E/H/E préparées par le mélange CN/GX directement après formulation.....	53
Figure III.12. Vues microscopiques des émulsions E/H/E préparé par CN/GX.....	55
Figure III.13. Aspect des émulsions E/H/E préparées par un mélange de CN/GX.....	57

Figure III.14. La stabilité des émulsions préparées à base de GX seul et à base de mélange (CN/GX).....	57
Figure III.15. Variation de l'indice de crémage en fonction de temps des émulsions multiples préparé par GX à 40°C.....	58
Figure III.16. La variation de la viscosité apparente des émulsion E/H/E préparées par CN/GX en fonction de la concentration en GX (CN consante)	59
Figure III.17. La variation de la viscosité apparente des émulsion E/H/E préparées par CN/GX en fonction des vitesses de cisaillement.....	59
Figure III.18. la variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement) des émulsions multiples E/H/E préparé par CN/GX.....	60
Figure III.19. Aspect des émulsions multiples préparées par GX directement après la formulation.....	63
Figure III.20. Vues microscopiques des émulsions E/H/E préparé par GX.....	64
Figure III.21. Aspect des émulsions E/H/E à différentes températures de stockage.....	61
Figure III.22. La variation de l'indice de crémage des émulsions multiples E/H/E en fonction de temps à 40°C.....	67
Figure III.23. La variation de la viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement des émulsions multiples préparé par GX.....	68
Figure III.24. La variation de la viscosité apparente des émulsion E/H/E prparées par GX en fonction des vitesses de cisaillement.....	68
Figure. III.25. Rhéogramme (la variation de la viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement) des émulsions multiples préparées par GX.....	69
Figure III.26. Aspect des émulsions multiples E/H/E préparées par de la pectine.....	70

Liste des tableaux

Chapitre III: Etude Expérimentale

Tableau III.1. Les principaux produits utilisés.....	37
Tableau III.2. Les différents constituants des deux émulsions primaires formulées.....	39
Tableau III.3. Résultats de test centrifugation des émulsions E/H.....	41
Tableau III.4. Composition des émulsions multiples préparées par GX.....	43
Tableau III.5. La conductivité électrique de différentes émulsions multiples E/H/E préparées par GX	44
Tableau III.6. Test de stabilité à différentes vitesses de centrifugation des émulsions E/H/E préparées par GX.....	46
Tableau III.7. Composition des émulsions multiples E/H/E stabilisées par pectine.....	51
Tableau III.8. Composition des différentes émulsions E/H/E préparées par CN/GX.....	53
Tableau III.9. La conductivité électrique de différentes formulations préparées par CN/GX..	54
Tableau III.10. Stabilité des émulsions multiples E/H/E préparées à différentes vitesses de centrifugation.....	56
Tableau III.11. Composition des émulsions multiples E/H/E stabilisées par GX.....	62
Tableau III.12. La conductivité électrique de différentes formulations préparées par GX....	63
Tableau III.13. Tests de stabilité à différentes vitesses de centrifugation des émulsions E/H/E préparées par GX.....	65
Tableau III.14. Composition des émulsions multiples E/H/E stabilisées par la pectine.....	70
Tableau III.15. La conductivité électrique des différentes formulations préparées par la pectine.....	71

Liste des abréviations

Liste des symboles et des abréviations

HLB : Balance hydrophile lipophile.

CMC : Concentration micellaire critique.

H/E : Emulsion huile dans eau.

O/W: Emulsion oil in water.

E/ H : Emulsion eau dans huile.

W/O: Emulsion water in oil.

E/H/E : Emulsion eau dans huile dans eau.

W/O/W: Emulsion water in oil in water.

H/E/H : Emulsion huile dans eau dans huile.

O/W/O: Emulsion oil in water in oil.

pH : Potentiel d'hydrogène.

HM : Hautement méthylée.

LM : Faiblement méthylée.

DM : degré de méthylation.

FAO : Food and Agriculture Organization of the United Nations (Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture).

WHO : World Health Organization (Organisation mondiale de la santé).

PGPR : polyglycérol de l'acide polyricinoleique.

CN : Caseinate de sodium.

GX : Gomme xanthane.

P: Pectine.

MgSO₄·7H₂O: [Sulfate de magnésium](#) heptahydrate.

C₆H₅COONa: benzoate de sodium.

Φ: la fraction volumique

T₀: quantité de traceur initiale placée dans la phase interne.

T₁: quantité de traceur présente dans la phase externe après la formulation de l'émulsion.

η: L viscosité apparente

τ : la contrainte de cisaillement

Introduction

Générale

Introduction Générale

De nombreux matériaux de taille colloïdale ont été envisagés au cours de ces dernières années pour encapsuler, vectoriser, ou compartimenter, c'est-à-dire jouer le rôle de microréservoirs capables de séparer une espèce d'un milieu continu par l'intermédiaire d'une membrane. Parmi ces nombreux systèmes aux propriétés physico-chimiques différentes, les émulsions doubles sont très vite apparues être un candidat idéal suscitent aujourd'hui un intérêt considérable dans de nombreux secteurs industriels. Grâce à leur structure compartimentée, ces matériaux isolent du milieu continu des réservoirs internes aqueux, pouvant contenir un principe actif hydrophile, par l'intermédiaire d'une matrice d'huile [1].

Les émulsions doubles sont des systèmes métastables du point de vue thermodynamique: les processus impliqués dans le vieillissement du matériau sont rapides et, actuellement, très rares sont les applications industrielles utilisant cette technologie n'ont pu être correctement développée [1]. Cependant, elles peuvent être stables du point de vue cinétique sur une importante période. Cette stabilité peut être réalisée, entre autre, par des molécules de tensioactifs, des particules colloïdales ou bien par des polymères naturels (biopolymères) tels que les protéines et les polysaccharides.

Les protéines de lait sont des molécules polymériques généralement moins tensioactifs que les surfactants synthétisés [2]. Les protéines mènent à des émulsions multiples plus stables grâce à leurs propriétés émulsifiantes, particulièrement une fois mélangées à des polysaccharides. Ces derniers, permettent d'occuper un volume important dans la solution en empêchant les colloïdes de se flocculer et de ce fait, ils sont considérés comme des agents épaississants, gélifiants et stabilisants. Seulement quelques polysaccharides dérivés possèdent des propriétés émulsifiantes qui permettent leur adsorption à l'interface des émulsions [3]. Il est connu que ces mélanges sont incompatibles thermodynamiquement et conduisent à une séparation de phases, chacune riche en l'un des deux biopolymères [4].

L'objectif de ce travail est l'étude de la stabilité des émulsions multiples formulées à bases de polysaccharide ou de mélanges de biopolymères (protéines/polysaccharides). Les biopolymères considérées sont la pectine, la gomme xanthane et le caséinate de sodium. L'originalité apportée par cette étude est la formulation des émulsions doubles de type E/H/E.

Par voie de conséquence, la première partie du manuscrit est consacrée à une synthèse bibliographique. Celle-ci regroupera en deux chapitres les points suivants :

- * Émulsions simples et multiples ;
- * Stabilités des émulsions par les biopolymères.

La deuxième partie, consacrée à l'aspect pratique de ce travail, regroupe les parties suivantes:

- Formulation et caractérisation physicochimique et rhéologique des émulsions doubles E/H/E stabilisées par la gomme xanthan seul.
- Formulation et caractérisation physicochimique et rhéologique des émulsions doubles E/H/E stabilisées par la pectine seule.
- Formulation et caractérisation physicochimique et rhéologique des émulsions doubles E/H/E stabilisées par le mélange (CN/GX) et (CN/P).

Ce travail est achevé par une conclusion générale.

Chapitre I
Emulsions simples et
 multiples

I. Introduction

Les émulsions (simples ou multiples) sont des systèmes qui suscitent aujourd'hui un intérêt considérable dans notre vie de tous les jours. C'est une forme largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels, sous forme de produits consommables dans le domaine agroalimentaire (sauces, produits laitiers...), cosmétique (crèmes hydratantes, dentifrice,...), pharmaceutique (encapsulation de principes actifs,...) [5].

Cependant, les émulsions sont des systèmes métastables du point de vue thermodynamique. L'étude de leur stabilité présente un intérêt fondamental. La connaissance des phénomènes d'instabilité ainsi que leurs causes permettra de les contourner [6].

Ce premier chapitre, consiste en une revue bibliographique concernant les généralités sur la formulation, l'élaboration et de la caractérisation principale des émulsions (simple et multiple), ainsi que les différents mécanismes d'instabilité et le rôle des tensioactifs dans la formulation et la stabilisation des produits finis.

II. Définitions

Une émulsion est un cas particulier de colloïde ; c'est un mélange macroscopiquement homogène mais microscopiquement hétérogène, renfermant deux liquides non miscibles. Une phase discontinue dispersée dans l'autre phase continue, sous forme de petites gouttelettes dont les diamètres sont en général supérieurs à $0.1 \mu\text{m}$ [6]. Ces deux phases n'ont pas la même solubilité. L'une est hydrophobe ou lipophile, on parle couramment de phase huileuse (H) et l'autre est hydrophile, on parle de phase aqueuse (E) [7].

Cependant, les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables qui se séparent, plus ou moins rapidement, en deux phases [8]. En raison de cette instabilité, il est nécessaire d'utiliser un troisième ingrédient appelé un tensioactif ou émulsifiant qui est en équilibre avec les phases dispersées et continues, et qui s'adsorbe spontanément aux interfaces, ce qui mène à la formation d'un film interfacial autour de la gouttelette de l'émulsion [2] comme le montre la Figure I.1.

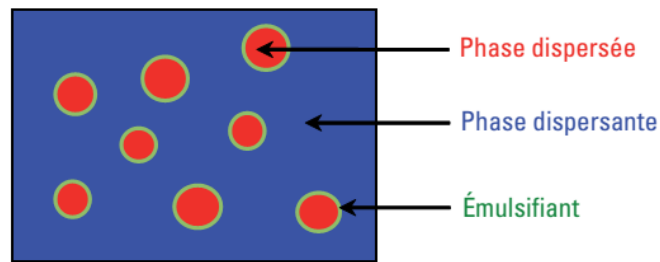


Figure I.1 Représentation d'une émulsion [7]

III. Tensio-actifs

III.1. Définition

Les tensio-actifs sont des composés amphiphiles comportant deux parties de polarité différentes bien distinctes, l'une est lipophile et apolaire, présente une affinité pour les huiles. L'autre hydrophile et polaire, présente une affinité pour l'eau (Figure I.2). La tête hydrophile est généralement constituée d'un ion ou d'un groupement possédant un moment dipolaire et la queue hydrophobe d'une ou de plusieurs chaînes aliphatiques.

Les tensioactifs ou « surfactants » en terme anglo-saxon sont des agents de surface capables de réduire la tension interfaciale des mélanges en s'adsorbant aux interfaces [9].

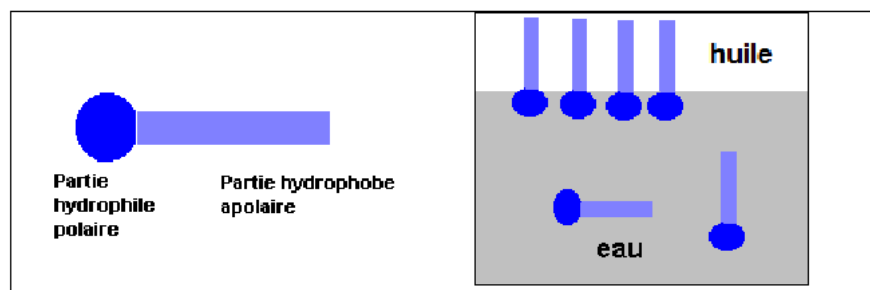


Figure I.2. Schéma simplifié d'une molécule de tensioactif [10]

III.2. Mode d'action des tensioactifs

En milieu air-eau, les molécules tensio-actives s'organisent à la surface de telle sorte que la tête hydrophile soit au contact de l'eau et que la chaîne hydrophobe soit orientée vers l'extérieur dans l'air pour former un film mono-moléculaire. Ce phénomène provoque une diminution de la tension superficielle du liquide proportionnellement à la concentration en tensioactifs selon la loi de Gibbs [11].

En émulsion, les parties hydrophile et hydrophobe du tensioactif (émulsifiant) ont de l'affinité respectivement pour la phase hydrophile et hydrophobe de l'émulsion. Généralement l'émulsifiant peut agir sur la stabilité d'une émulsion de trois façons :

1. Soit en diminuant la tension interfaciale entre les deux liquides, donc augmentation de la surface de séparation c'est le cas des surfactifs dont les molécules viennent former un film à l'interface. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification.
2. Soit en augmentant la viscosité de la préparation, cas d'une gomme par exemple.
3. Soit en agissant à la fois sur la tension interfaciale et sur la viscosité, c'est ce qui se produit lorsqu'on met un surfactif non-ionique en grosse excès ; une partie agit à l'interface, pour baisser la surface interfaciale et l'autre augmente la viscosité de la phase aqueuse dispersante [11].

III.3. Classification des tensioactifs

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs :

A. Selon leur origine : (naturelle ou synthétique).

B. Selon la longueur de la partie lipophile : agents mouillants (C_8 - C_{10}), détergents (C_{12} - C_{16}), émulsionnants ou adoucissants (C_{18} - C_{22}).

C. Selon la nature de leur tête polaire : (non ionique, anionique, cationique ou amphotère) :

C.1. Les tensions actifs anioniques : comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse : carboxylate, sulfate, sulfonâtes ou phosphate. Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement [12].

C.2. Les tensions actifs cationiques : comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse, ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire [13].

C.3. Les tension actifs non ionique : Leur molécule ne comporte aucune charge nette (ne s'ionise pas dans l'eau). Ce sont donc d'excellents candidats pour les formulations complexes. Les surfactifs non ioniques sont émulsionnants, solubilisant et mouillants [14].

C.4. les tensions actifs amphotères (zwitterioniques) : comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique, qui se neutralisent au pH isoélectrique. Ils sont par conséquent parfois classifiés comme non ioniques [15].

III.4. Principales caractéristiques de tensioactif

Les propriétés essentielles des composés tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

* l'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification ;

* La propriété principale des tensioactifs est de pouvoir s'autoorganiser. Cette tendance est d'habitude caractérisée par la concentration micellaire critique (CMC). En dessous de la CMC, le tensioactif forme une couche en surface du liquide et le reste est dispersé dans la solution. Lorsqu'on augmente la quantité de tensioactif, sa concentration augmente de manière proportionnelle jusqu'à atteindre une valeur limite : la CMC. À partir de cette dernière le tensioactif ajouté forme des micelles sphériques [16]. La CMC est donc la concentration totale en tensioactif pour laquelle un nombre constant et petit de molécules de surfactant sont sous forme agrégées, selon Corin [17]. Ce phénomène gouverne les propriétés de solubilisation et d'émulsification [18].

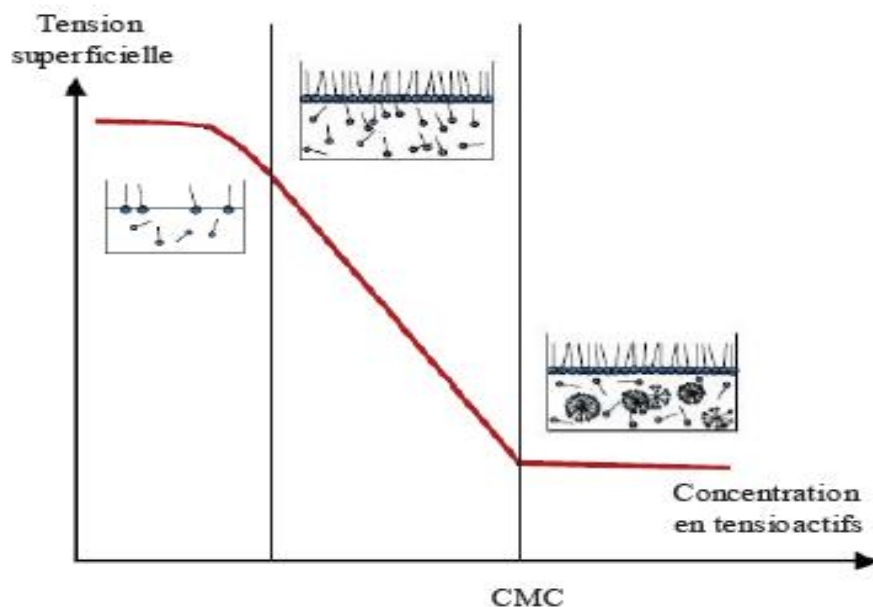


Figure I.3. Courbe de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactifs en solution [19]

III.5. Critères de choix des tensioactifs

Le choix du tensioactif doit prendre en compte le type d'émulsion à préparer et la nature des phases. A ce jour, il n'existe pas de méthode absolue pour déterminer le tensioactif pour une émulsion donnée. Nous allons donc présenter les deux principales théories qui permettent de sélectionner le(s) tensioactif(s) pour une application précise.

III.5.1. Règle de Bancroft

La règle de Bancroft (1913) relie la solubilité du tensioactif au sens de l'émulsion. Ainsi, l'émulsion formée a pour milieu continu la phase dans laquelle le tensioactif est le plus soluble. Par exemple, si le tensioactif est hydrophile, l'émulsion est de type huile-dans-eau et inversement une émulsion eau-dans-huile fera appel à un tensioactif à caractère lipophile [20].

III.5.2. Balance Hydrophile-Lipophile (HLB)

La HLB est une méthode, proposée en 1949 par Griffin [21], qui permet de chiffrer l'équilibre existant entre la partie hydrophile et la partie lipophile de la molécule de tensioactif, équilibre lié à la solubilité dans l'eau. Le principal avantage de la HLB est son additivité, très utile lorsque deux tensioactifs doivent être utilisés en mélange pour obtenir une formulation stable. L'échelle varie de 0 à 20 [22], plus la valeur est élevée, plus la solubilité dans l'eau est grande et l'émulsifiant sera hydrophile, le contraire, l'émulsifiant sera lipophile. En effet, il existe une HLB requise (critique) par la phase lipophile pour une stabilité optimale, par exemple l'huile de paraffine nécessite une HLB de 11 [23] (Figure I.4).

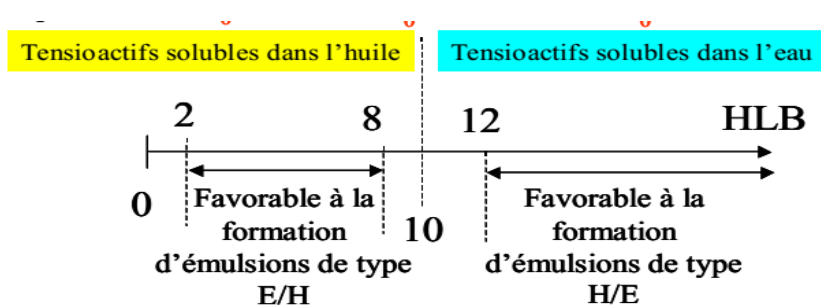


Figure I.4. Propriétés du tensioactif en fonction de sa HLB [24]

IV. Classification des émulsions

IV.1. Selon le type d'émulsion

Les émulsions sont qualifiées de « directes » ou « inverses », selon la nature aqueuse ou huileuse de la phase continue. Si la phase externe est la phase huileuse, l'émulsion est dite « directe » de type eau dans huile (E/H), tandis que si la phase huileuse est la phase continue (ou phase externe) l'émulsion est « inverse » de type huile dans eau (H/E) [1,25], (Figure I.5).

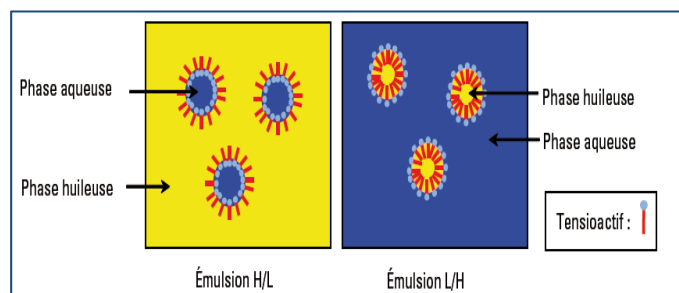


Figure I.5. Différents types d'émulsions [7]

IV.2. Selon la fraction volumique

Les émulsions sont aussi classées selon la fraction volumique de phase dispersée (Φ). En particulier, les émulsions sont considérées comme diluées si la fraction volumique (Φ) est inférieure à 5% [7], et comme concentrées lorsque elle est supérieure ou égale à 74%, cette valeur correspond à la fraction volumique de l'empilement compacte de sphères indéformables de même taille. Ces émulsions peuvent atteindre des valeurs de 99%, c'est pourquoi elles sont dénommées émulsions très concentrées. En plus, les gouttelettes dans la phase continue ne sont pas homogènes [26,27].

IV.3. Selon la taille des gouttelettes

En fonction de la taille moyenne des gouttelettes on distingue des émulsions plutôt grossières (1 à 10 μm), appelées *émulsions* ou *macro émulsions* [28], et des émulsions plus fines, submicroniques (0,1 à 1 μm), appelées *mini ou nano émulsions*. On distingue aussi les *Microémulsions* ou *émulsoïdes* sont décrites comme des systèmes biphasiques composés de gouttelettes très fines (10-200 nm). Elles sont très étudiées en raison de leurs propriétés originales : à composition équivalente elles sont moins visqueuses que les émulsions conventionnelles, et elles sont d'aspect transparent [29,30].

V. Préparations des émulsions simples

Généralement, quel que soit le type de l'émulsion (H/E ou E/H), l'émulsification se décompose en deux étapes successives :

Une étape de dispersion-mélange que l'on appelle « préémulsification » des deux phases dans lesquelles on a dissout au préalable tous les constituants, parmi eux les émulsionnants [31], et qui va conduire à une simple mise en suspension de gouttelette de la phase dispersé dans la phase continue (gouttes de l'ordre de 100 μ m)

L'introduction des émulsionnants peut se faire de quatre façons différentes :

- On peut introduire les émulsionnants dans la phase aqueuse.
- On peut, inversement les introduire dans la phase huileuse.
- On peut, aussi, introduire chaque émulsionnant dans son solvant préférentiel (l'émulsionnant hydrophile dans l'eau, et l'émulsionnant lipophile dans l'huile).
- On peut, enfin, préparer l'émulsionnant « in situ », en introduisant, par exemple un acide gras dans l'huile, et une base dans l'eau [32].

Une étape d'homogénéisation : Comme les deux liquides mis en présence ne sont pas miscibles, pour mélanger les phases, avec une température spécifique nous devons ajouter de l'énergie. Dont le but est de créer une très grande interface entre les deux phases et de réduire la taille des gouttes de façon à conférer à l'émulsion les propriétés requises et à la stabiliser

Ces deux opérations s'effectuent dans des cuves agitées ou dans des conduites munies d'outils appelés respectivement disperseurs et homogénéisateurs. Ainsi il y a plusieurs moyens mécaniques de dispersion sont utilisables : mélangeur à hélice, mélangeur statique, broyeur colloïdal, ultrasons ou homogénéisateur à haute pression. Le type de système de dispersion est à choisir en fonction de la finesse désirée pour l'émulsion [31].

VI. Stabilité et phénomènes de déstabilisation des émulsions

Les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables. Leur dégradation totale, c'est-à-dire la séparation de phase complète, peut survenir très vite après leur préparation ou bien durant un certain temps. Cette déstabilisation est à l'origine de l'évolution de leur structure microscopique, et dépend fortement de la cinétique d'évolution de la structure, et donc des mécanismes d'évolution [10].

On reconnaît plusieurs types de mécanismes de destruction des émulsions, réversibles et irréversibles, ils peuvent être regroupés ainsi : floculation, crémage, sédimentation, coalescence et mûrissement d'Ostwald (Figure I.6) [33].

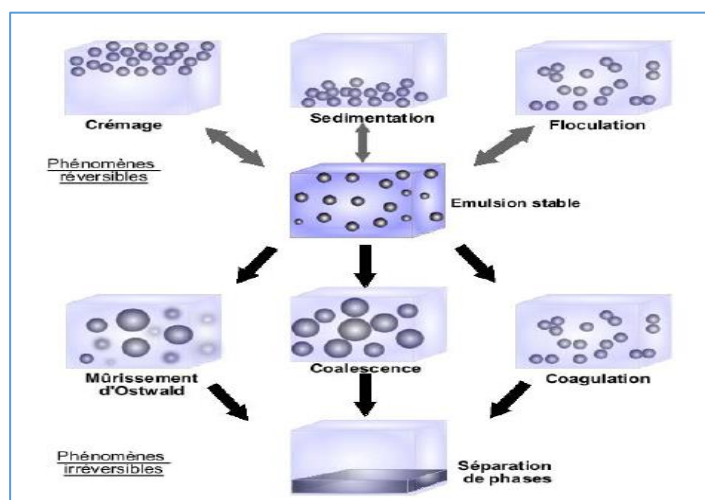


Figure I.6. Processus de déstabilisation d'une émulsion [33]

VI.1. Mûrissement d'Ostwald ou diffusion moléculaire

Il existe toujours une solubilité partielle de la phase dispersée dans la phase continue. A l'issue de l'étape d'émulsification, la population de gouttelettes n'est pas homogène en taille. Il existe un flux de matière des petites vers les grosses gouttes, au travers de la phase continue. Les petites gouttes se vident au profit des grosses, et la granulométrie se modifie puisque les classes de faible taille disparaissent. Ce phénomène irréversible [10].

VI.2. Crémage et sédimentation

Le crémage est un mécanisme de déstabilisation selon lequel les gouttelettes d'huile remontent en surface dû à leur différence de densité avec la phase continue [34]. La sédimentation est le phénomène inverse, observable par exemple dans l'émulsion eau dans huile. L'eau ayant une densité plus importante, les gouttelettes vont migrer vers le bas de la solution. Ce phénomène, comme peut être minimisé en réduisant la différence de densité entre les deux phases ou en augmentant la viscosité du milieu car ceci diminue le mouvement des gouttelettes à travers la phase continue. Ces phénomènes sont réversibles, une simple agitation permet de distribuer les gouttelettes dans la phase continue [35].

VI. 3. Flocculation

La flocculation est un mécanisme qui a pour origine une adhésivité des gouttes, résultat d'une compétition entre l'agitation thermique et les forces de van der Waals. Ce phénomène consiste en un rapprochement des gouttes qui, initialement éloignées les unes des autres, viennent s'agréger.

La flocculation est fortement 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. Ce phénomène peut être réversible lorsque l'attraction est peu énergétique ou irréversible lorsqu'elle est très énergétique [36].

VI. 4. Coalescence

La coalescence est un mécanisme qui consiste en la fusion irréversible de deux ou plusieurs gouttes adjacentes de phase dispersée, pour former une goutte plus grosse. Elle peut mener à la destruction de l'émulsion, et donc à la séparation de deux phases non miscibles. A l'échelle de deux gouttes, ce phénomène se décompose en trois étapes : Le rapprochement des deux gouttes, le drainage puis la rupture du film interfacial.

La coalescence est généralement influencée par la fraction volumique de la phase dispersée, la viscosité et l'épaisseur de la couche d'émulsifiant adsorbée et la cristallisation de la matière grasse. Elle est aussi influencée par la viscosité de la phase continue et par les interactions électrostatiques et macromoléculaires entre les gouttelettes. Ce phénomène est irréversible [37].

VI. 5. Coagulation

Lorsque le potentiel d'interaction dans un système devient assez important, les gouttes forment des agrégats où les distances internes sont de l'ordre de dimensions atomiques. Cependant, la coagulation dans une émulsion peu concentrée, est divisée en deux processus fondamentaux : le rapprochement de particules et l'éventuel contact et adhésion entre elles [37].

VII. Emulsions multiples

VII.1. Définitions

Les émulsions multiples sont des systèmes plus complexes composés d'une émulsion d'émulsion ou de dispersion d'une émulsion simple dans une phase dispersante [38]. Deux principaux types d'émulsions multiples existent :

La dispersion d'une émulsion simple (E/H) dans une phase contenue aqueuse (E) donne une émulsion E/H/E (W/O/W) est dit « directe » ; De manière analogue, la dispersion d'une émulsion (H/E) dans une phase contenue huileuse (H) donne une émulsion H/E/H (O/W/O) et est dit « inverse ». Ces deux exemples correspondent au cas le plus simple d'émulsions multiples (Figure I.7). On y distingue trois phases : interne / intermédiaire / externe en présence de tension actif (émulsifiant) [39].

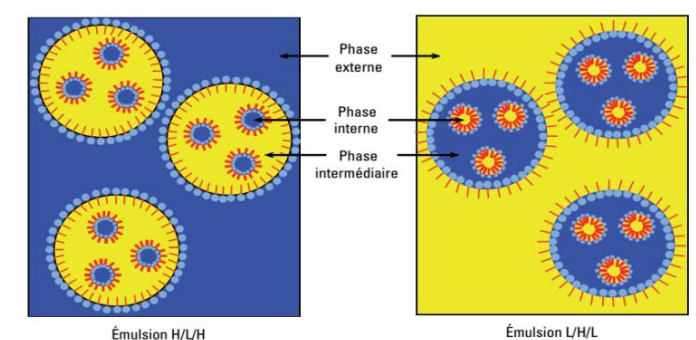


Figure I.7. Types d'émulsions multiples [7]

Les sphères formées par la phase intermédiaire sont généralement qualifiées de globules, dispersés dans la phase externe, et les sphères de phase interne sont appelées gouttelettes.

Chaque phase peut contenir des ingrédients actifs différents, ce qui permet la présence d'actifs incompatibles. Ce type d'émulsion permet aussi de protéger un principe actif contenu dans la phase interne. Les émulsions multiples donc constituent des systèmes prometteurs car elles sont considérées comme des réservoirs à membrane liquide [40].

VII.2. Constituants des émulsions multiples

VII.2.1. Phase organique (lipophile)

Bien qu'il y ait des phases huileuses plus adaptées que d'autres, tous les constituants des émulsions simples permettent d'obtenir des émulsions multiples. Les phases huileuses les plus

rencontrées sont : les corps gras naturels (glycérides cérites), les hydrocarbures (huiles, cires minérales et oléfines), les esters et les amides.

VII.2.2. Tensioactif

Les émulsions multiples étant constituées d'au moins deux liquides non miscibles leur réalisation nécessite la présence d'émulsifiants le plus souvent synthétiques, mais aussi parfois d'origine naturelle. Deux émulsifiants au moins sont utilisés. Ils sont appelés émulsifiants primaire et émulsifiants secondaires.

Pour les émulsions multiples E/H/E : les molécules de l'émulsifiant primaire, à tendance lipophile, s'orientent à l'interface E/H et celles de l'émulsifiant secondaire à tendance hydrophile, à l'interface externe H/E. Ils donnent ainsi si leur taux et leur nature sont bien adaptés à celui de la phase huileuse, deux films mono moléculaires. Les parties apolaires des émulsifiants se trouvent dans l'huile alors que les parties polaires se trouvent dans la phase aqueuse interne et externe [41].

VII.2.3. Phase aqueuse (hydrophile)

Les phases aqueuses à l'intérieur ou à l'extérieur peuvent être identiques mais elles sont, le plus souvent, différentes. La phase aqueuse interne contient les matières que l'on désire diffuser à l'aide de l'émulsion multiple (principe actif, variateur de pH, traceur...), à très faibles concentrations, ils jouent le rôle de marqueurs, permettant ainsi une quantification de la stabilité du système. Ce sont par exemple des électrolytes (NaCl), des sucres (glucose). A concentration élevée, ils ont pour rôle d'augmenter la stabilité. Ce sont notamment des polymères hydrophiles incorporés dans les phases aqueuses externes [41].

VII.2.4. Additif de stabilisation

Pour stabiliser les émulsions multiples, il faut utiliser des additifs appropriés à chaque type d'émulsion concernée. En fait, ces additifs sont identiques à ceux que l'on utilise pour les émulsions du premier ordre : directe ou indirecte, qui ont différents buts, en particulier :

- Celui d'augmenter la viscosité des phases : polymères cellulosiques, vinyliques, siliciques, etc...
- Celui de régler à sa juste valeur le HLB des agents tensio-actifs, agent alcalins et autres, ajustage du pH des phases aqueuses internes et externes [42].

VII.3. Méthodes de préparation des émulsions multiples

Nous allons présenter ici les procédés fondamentaux de la fabrication d'émulsions multiples rencontrés dans la littérature, émulsion de type E/H/E par exemple.

VII.3.1. Procédé classique en deux étapes (two-step emulsification process)

C'est le procédé le plus largement répandu. Ce procédé est effectué à deux étapes :

La première étape consiste à préparer l'émulsion primaire E/H par addition de phase aqueuse dans une phase huileuse contenant un surfactif lipophile. Pendant cette première étape, l'énergie d'agitation est souvent importante afin de réduire au maximum la taille des gouttelettes.

Dans la deuxième étape, l'émulsion E/H est redispersée dans une phase aqueuse contenant un tensioactif hydrophile pour former les gouttes de l'émulsion multiple E/H/E (Figure I.8). Dans cette dernière émulsification, la vitesse de cisaillement est généralement moindre que pour la première étape afin d'éviter la rupture des gouttes de l'émulsion multiple. De plus, la viscosité de l'émulsion primaire peut être importante et l'incorporation de cette émulsion dans la phase aqueuse doit se faire lentement [43].

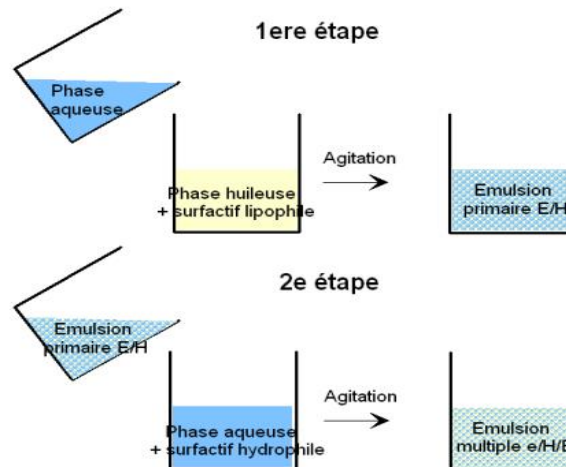


Figure I.8. Procédé classique d'élaboration d'émulsions multiples en deux étapes [44].

VII.3.2. procédé par étape (one batch)

C'est une nouvelle méthode d'émulsification en deux étapes, grâce à la position de l'homogénéisateur dans la cuve (Figure I.9). Il s'agit en fait d'une double agitation dans un réacteur contenant à la fois la phase aqueuse qui contient les émulsifiants hydrophiles et la phase huileuse qui contient un appréciable la quantité d'émulsifiant lipophile [45].

La première étape consiste à fabriquer l'émulsion E/H en positionnant l'agitateur dans la phase huileuse supérieure contenant un surfactif lipophile. L'agitation provoque l'incorporation et la dispersion d'eau depuis la phase inférieure vers la phase supérieure. Le volume de cette phase augmente pendant que celui de la phase aqueuse inférieure diminue.

Dans la deuxième étape, l'agitateur est placé dans la phase aqueuse contenant un surfactif hydrophile. L'émulsion E/H est cette fois-ci dispersée dans la phase aqueuse, formant une émulsion multiple E/H/E qui, finalement, occupera la totalité du volume [44].

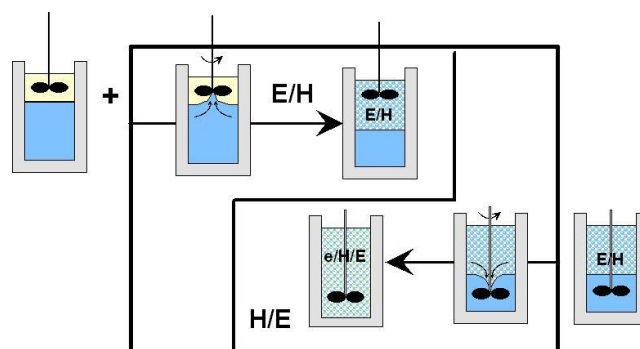


Figure I.9. Schéma de la méthode deux étapes « one batch » [44]

VII.3.3. Emulsification en une étape "one step"

Ce type de méthodologie consiste à fabriquer une émulsion multiple en une seule étape. Il existe aussi différentes techniques dans la littérature.

Cette méthodologie est consistée à agiter une quantité égale d'eau et d'huile, chacune des deux phases contenant un surfactif. La phase aqueuse contient très peu de surfactif hydrophile et la phase huileuse contient une grande quantité de surfactif lipophile. Une agitation importante des deux phases provoque la déformation des gouttes d'huile permettant l'encapsulation de gouttelettes d'eau [44].

VII.4. Caractérisation des émulsions multiples

Les méthodes de caractérisation les plus éprouvées des émulsions et au cours de leurs vieillissement sont:

VII.4.1. propriétés macroscopiques

Ce test est basé sur les critères suivants :

Aspect : il dépend de la nature des phases constituantes, il peut être brillant, satiné ou mat ou bien transparent, translucide ou opaque.

Consistance : elle revêt différents qualitatifs, il est possible par exemple de décrire une rigidité compacte ou filante ou une gélification, ferme ou tremblante.

Homogénéité : elle est primordiale et doit être vérifiée au niveau de l'aspect qui est lisse ou granuleux et de la couleur.

VII.4.2. Propriétés microscopiques

L'examen microscopique est le premier essai effectué pour identifier les systèmes lors du vieillissement. La microscopie optique est une méthode d'analyse usuelle pour contrôler la multiplicité des systèmes [33].

VII.4.3. Sens de l'émulsion (type)

Une propriété importante d'une émulsion est son type : H/E, E/H ou éventuellement émulsion multiple H/E/H, E/H/E. Déterminer le type d'une émulsion revient à caractériser la phase externe. Il y a différentes méthodes pour le déterminer [46, 47]:

- méthode par dilution
- méthode par coloration
- méthode par mesure de la conductivité électrique (émulsions E/H/E sont conductrices de l'électricité, émulsions H/E/H sont des isolants électriques).

VII.4.4. Taille des gouttelettes

La distribution granulométrique permet une mesure directe de la taille des globules multiples de diamètre supérieure à 0,5 μm , ainsi qu'une évaluation du pourcentage des globules multiples par rapport aux globules simples. La taille des gouttes est particulièrement représentative des conditions d'agitation, de la viscosité, de la température et de la formulation dans lesquelles l'émulsion a été élaborée [48].

La taille des gouttes peut être mesurée par plusieurs techniques : turbidité, diffraction laser, sédimentométrie, atténuation ultrasonore, comptage individuel ou fractionnement capillaire. La diffraction laser est aujourd'hui la méthode la plus répandue [10].

VII.4.5. Propriétés rhéologiques

La puissance de description et le caractère polyvalent des analyses rhéologiques sont presque systématiquement mis à profit pour la caractérisation des émulsions multiples. Leur très grande diversité permet en effet:

- D'étudier l'émulsion multiple en utilisant l'analyse viscoélastique non destructive, qui fournit une signature précise de sa structure en repos.
- De simuler par un cisaillement oscillatoire les conditions de l'application dermique et de caractériser son effet au cours du temps.
- De provoquer un vieillissement accéléré par application de cisaillement intense [48].

VII.4.6. Stabilité des émulsions multiples

Les émulsions multiples, sont thermodynamiquement instables car leur décomposition résulte d'une diminution d'énergie libre. Ce pendant les mécanismes cinétiques impliqués dans la démixtion des phases peuvent être si lent que l'émulsion peut être considérée comme stable. La stabilité d'une formulation revêt plusieurs aspects : physiques, chimiques et microbiologiques.

Pour être *stable physiquement*, l'émulsion ne doit pas montrer de démixtion, qui peut être provoquée soit par de la coalescence, soit par un phénomène de crémage/sédimentation. La stabilité physique inclut aussi une invariance du comportement rhéologique et de la granulométrie.

La stabilité chimique repose sur le fait qu'aucun des composants de l'émulsion ne doit participer à une réaction chimique pouvant soit modifier de manière grave la stabilité physique, soit perturber les propriétés applicatives (aspect, couleur, odeur, efficacité).

Enfin, la formulation, pour être *stable microbiologiquement*, ne doit pas être un milieu de culture pour levures, moisissures, et germes bactériens [44].

VII.5. Techniques de stabilisation des émulsions multiples

Il est à noter que de nombreuses solutions ont été envisagées afin de ralentir la destruction des émulsions doubles :

- l'utilisation de tensioactifs longs tels que les polymères afin de limiter leur diffusion à travers l'huile et limiter les phénomènes de coalescence goutte-globule ;
- l'utilisation de deux espèces afin d'équilibrer les potentiels chimiques de l'eau interne et de l'eau externe, espèces qui doivent présenter un faible coefficient de perméabilité à travers la membrane afin de limiter le mûrissement de composition ;
- augmenter la viscosité de la phase huile afin de ralentir les processus d'échange d'eau et de soluté vers le milieu continu [1].

VII.6. Applications des émulsions multiples dans l'industrie

Les émulsions multiples ont très vite suscité un vif intérêt dans la recherche industrielle. Elles permettent d'encapsuler des substances afin d'obtenir une libération contrôlée de celle-ci. Elles offrent la possibilité d'encapsuler des principes actifs dans des gouttelettes d'émulsion primaire. La phase externe de l'émulsion primaire constitue une barrière à la diffusion du principe actif, ce qui correspond à un système d'encapsulation. Par exemple, pour une émulsion de type E/H/E, l'émulsion interne E/H est un réservoir d'eau où des substances hydrophiles peuvent être dissouts. L'huile agit comme une barrière au transport des molécules hydrophiles [49].

VII.6.1. Domaine pharmaceutique et médical

Dans le domaine pharmaceutique, les émulsions multiples présentent un réel intérêt puisque, tout comme les liposomes et contrairement aux microparticules, leurs compartiments ont pour intérêt de protéger le principe actif introduit en phase interne, modifiant ainsi sa libération et favorisant son absorption [50].

Des nouvelles études ont également montré l'intérêt des émulsions multiples E/H/E pour l'administration de médicaments par voie orale par exemple, elles peuvent protéger l'insuline contre la dégradation enzymatique par la pepsine, la trypsine et l'a-chymotrypsine [51]. Ainsi l'incorporation de principe actif anticancéreux, puisque la majorité des principes actifs dans le traitement des cancers sont hydrophiles [52]. La performance des émulsions doubles a aussi été validée pour l'encapsulation et le relargage contrôlé de protéine, d'antibiotique, des vitamines, des enzymes des hormones, ou encore pour le traitement de l'overdose [1].

Des émulsions E/H/E et E/H contenant du glucose comme molécule hydrophile modèle ont été comparées dans une étude d'absorption percutanée. Le flux maximal de glucose à travers la peau a été obtenu pour l'émulsion E/H/E, et le plus faible pour l'émulsion E/H [53].

Les émulsions multiples sont développées aussi pour encapsuler de l'hémoglobuline dans la phase aqueuse interne, dans le but de fournir de l'oxygène via les vaisseaux sanguins jusqu'à un organe désiré. Une fois formée, l'émulsion multiple est conservée à une température entre 4 et 8°C [54], et aussi pour produire des vaccins notamment contre le tétanos, l'hépatite B, la malaria, l'influenza et le pneumocoque [55].

VII.6.2. Domaine cosmétique

Dans l'industrie cosmétique, l'utilisation de ces systèmes est relativement récente et particulièrement innovante en raison des exigences des consommateurs sur la texture des émulsions. Les innovations dans ce domaine sont nombreuses. Parmi les produits les plus connus, la fameuse crème « Optimale Nivea®Visage » de la société *Beiersdorf* est lancée en 1995 [55].

Une des applications très répandue des émulsions de type H/E/H en cosmétique concerne les crèmes de protection solaire. En effet, une phase continue huileuse résiste mieux à une exposition à l'eau et constitue une protection efficace face aux rayons UV. L'avantage, par rapport à une émulsion simple E/H, est la diminution de la quantité d'agent épaississant nécessaire à la stabilisation de l'émulsion [49].

VII.6.3. Domaine alimentaire

Les émulsions multiples auraient un potentiel élevé pour des applications dans le domaine alimentaire pour encapsuler ou conférer une protection à divers composés sensibles et/ou qui comportent une activité biologique contre l'oxydation, pour contrôler l'arôme et le relargage de saveurs, pour masquer les flaveurs désagréables de certains composés bioactifs, pour améliorer la brillance de cires et d'encaustiques ou pour produire des aliments ayant un contenu réduit en huile ou en lipides.

Dans l'industrie alimentaire, une grande partie des applications concerne l'élaboration de produits à faible teneur en matière grasse tels que les mayonnaises, margarines, ou beurres allégés. En effet, ces produits conservent les mêmes textures que des produits plus riches en huiles. Cependant, les coûts de fabrication sont moins élevés puisqu'une partie de l'huile est remplacée par de l'eau [56].

VIII. Conclusion

Cette étude bibliographique montre que, les émulsions doubles par leur structure compartimentée, sont des systèmes à fort potentiel applicatif en milieu industriel en raison de leur capacité à encapsuler des espèces hydrosolubles avec des taux d'encapsulation élevés. Cependant, comme tous les systèmes émulsionnés, ces émulsions sont des systèmes métastables. En tant que tels, leur stabilité doit être maîtrisée généralement par des agents tensioactifs qu'ils s'adsorbent aux l'interfaces pour réduire la tension interfaciale et augmente la viscosité des mélanges.

Chapitre II

Stabilité des émulsions par biopolymères

I. Introduction

Un grand nombre de produits pharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires, sont sous forme d'émulsions qui, pour la plupart, sont formulées et stabilisées avec des tensioactifs issus de la synthèse chimique. La tendance actuelle incite au développement de produits biocompatibles et biodégradables.

La chimie des polymères est née de la connaissance d'un biopolymère courant: protéines, polysaccharides... Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Donc ce sont les plus largement utilisés dans la formulation et la stabilisation des émulsions à l'application pharmaceutique, cosmétique ou alimentaire [57].

Dans ce chapitre on s'intéresse aux polysaccharides et protéines et leurs utilisations pour la stabilisation des émulsions multiples.

II. Définition des biopolymères

Les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux ou synthétisés par ceux-ci. Le mot polymère vient du grec « poly », plusieurs, et de « meros », parties ou unités (monomères). Ce terme désigne donc des macromolécules constituées de longues chaînes dont les unités de répétitions peuvent être identiques (homopolymères) ou différentes (copolymères). Le nombre moyen de ces unités dans les macromolécules est le degré de polymérisation ; si ce degré est élevé on parle de haut polymère, lorsqu'il est faible, le polymère est dit oligomère. Les monomères sont composés d'un petit nombre d'atomes légers, parmi lesquels, on trouve toujours le carbone et l'hydrogène, l'azote et parfois le chlorure et certains autres éléments [58].

III. Classification des biopolymères

Trois grandes familles de biopolymère sont répertoriées :

- La famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre; la pectine (fruits, légumes), la cellulose (papier), la lignine (bois) ou le chitosane (chitine des crustacées).

- Une autre famille est constituée par les protéines qui sont issus des plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja), des protéagineux (pois, féveroles), du son des céréales (gluten du blé), de tissus animaux (collagène, gélatine) ou de produits animaux (caséine).

- Enfin, les élastomères hydrocarbonés produits par les plantes (caoutchouc naturel) [59].

Ils peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels ou identiques aux naturels. Seulement, on assimile aux biopolymères leur caractère dégradable. Avec ce point de vue, la lignine d'origine naturelle (mais pourtant un polyphénol), non biodégradable ne peut donc apparaître comme un biopolymère [57].

IV. Les polysaccharides

IV.1. Définitions

Les polysaccharides sont des biopolymères, d'origine végétale ([amidon](#), gomme arabique, guar et caroube, pectine), animale (gélatine) et microbienne (gomme de xanthane). Ils peuvent également provenir des extraits d'algues tels que l'agaragar, la carraghénane et l'alginate. Ce sont des macromolécules à haut poids moléculaire chargés soit négativement soit positivement ou sont neutres, reliés en longues chaînes linéaires ou ramifiées, possédant plusieurs zones hydrophiles grâce à des groupements hydroxyles présents sur la chaîne. Cette caractéristique d'affinité pour les molécules hydrophiles explique leur utilisation répandue dans les formulations alimentaires pour le contrôle de la viscosité et de la texture. Ils ont également la propriété de former des associations avec les protéines [60].

IV.2. Propriétés des polysaccharides

La dissolution des polysaccharides en solution aqueuse augmente nettement la viscosité de la solution, à des conditions physicochimiques particulières telles que (pH, concentration, pression, température), deux cas peuvent se présenter : l'épaississement et/ou gélification.

Les polysaccharides hydrosolubles présentent un caractère épaississant lorsque les macromolécules ne peuvent pas s'associer fortement entre elles. Leur simple présence en solution gêne en particulier la mobilité du liquide dans le quel elles sont dispersées et conduit alors à une augmentation de la viscosité de la solution.

Les polysaccharides gélifiants sont celles qui peuvent s'associer pour former un réseau tridimensionnel poreux au sein du quel, le liquide de dispersion est immobilisé [59].

Donc les polysaccharides se comportent comme des stabilisants d'émulsion en formant un long réseau dans la phase continue qui devient ainsi très visqueux telles que la gomme xanthane et gomme arabique. Seulement quelques polysaccharides dérivés possèdent des propriétés de surface qui permettent leur adsorption à l'interface des émulsions, telles que la substance de pectine et la cellulose [61].

IV.3. Polysaccharides étudiés

IV.3.1. Gomme xanthane

La gomme xanthane est un polysaccharide anionique (hétéropolysaccharide) ramifié, synthétisé par la bactérie *Xanthomona scampestris*. Elle est soluble à froid et à chaud, utilisée comme additif alimentaire sous le code E415 pour ses propriétés épaississantes et gélifiantes afin de modifier la consistance des aliments et améliorer leur stabilité. Elle est souvent utilisée comme liant et épaississant dans les sauces chaudes, vinaigrette, crèmes... Elle se présente sous forme de poudre blanchâtre inodore et insipide [62].

Le squelette principal de la GX est constitué des résidus (1-4) des unités de α -D-glucose, ayant un trisaccharide attaché à la chaîne latérale: le D-mannose, D- acide glucuronique et l'acide pyruvique. Les acides glucuroniques et les acides pyruviques chargés sont ionisables, et donc responsables de la nature anionique du xanthane [63].

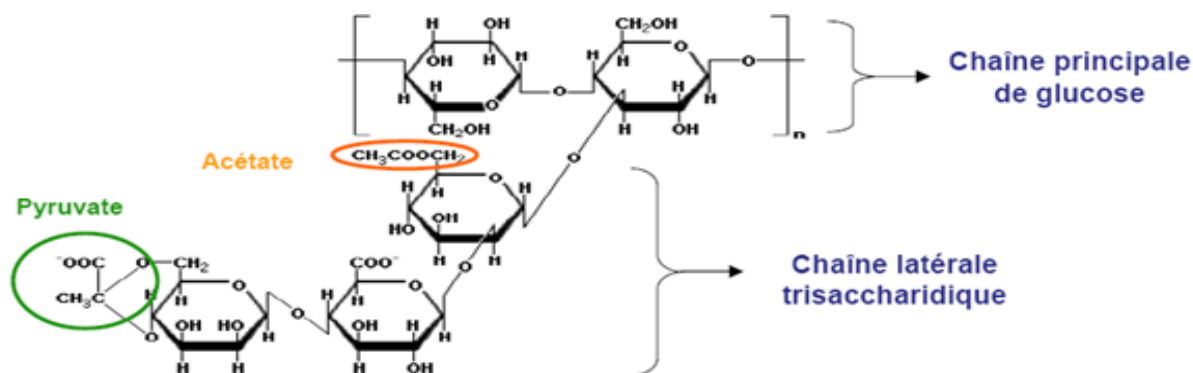


Figure II.1. Structure de la gomme xanthane [63]

Les macromolécules de xanthane peuvent avoir une conformation de chaînes flexibles simple, double ou triple hélicoïdale [64]. La température et la force ionique induisent sa transition de la forme d'hélice (ordonnée) à pelote (désordonnée) [65]. Sous la forme d'hélice, les chaînes latérales sont incorporées et associées à la chaîne de glucose alors que sous la forme désordonnée, les chaînes latérales sont dissociées et éloignées de la chaîne principale [66].

La gomme xanthane est souvent utilisée pour stabiliser les gouttelettes d'huile dispersées dans une phase aqueuse. Dans de tels produits, la stabilisation est généralement considérée comme étant due à la viscosité élevée de la solution de xanthane à concentration relativement faible. La viscosité dépend de la température, de la concentration en GX, de la force ionique et du pH [62].

La GX soluble dans l'eau est utilisée dans la préparation des émulsions. Dans des conditions appropriées de concentration, elle est utilisée pour empêcher la floculation et de crémage des émulsions, en raison de l'augmentation de la viscosité apparente de la phase continue, ce qui retarde le mouvement des gouttelettes dispersées [67]. Dû à ces propriétés rhéologiques et d'épaississements uniques, la GX est reconnue comme un excellent stabilisant d'émulsion [2].

Cependant, elle ne est pas de vraie agent émulsifiant parce qu'elle n'a pas la capacité de former des liaisons hydrophiles-lipophiles. Néanmoins, leur rôle comme agent stabilisant des émulsions ou protecteur se manifestent par une augmentation de la viscosité et la formation de gels dans la phase aqueuse. Leur rôle stabilisant sur les émulsions est fonction de leur conformation et leur propriété rhéologique [68].

La gomme de xanthane est un polysaccharide bactérien utilisé dans plusieurs sphères de fabrication industrielle. En alimentaire, ses nombreuses propriétés en font un ingrédient de choix. La GX est reconnu pour sa très grande stabilité à différentes conditions de pH et de températures en plus d'être soluble à chaud et à froid. Ses propriétés épaississantes et stabilisantes sont largement exploitées dans la production des solutions très visqueuses à faible concentration et dans plusieurs sphères de fabrication industrielle telle que [66] :

- Préparation de gels, idéal pour gels minceur, gels tenseurs contour des yeux, gels rafraichissants et circulatoires « jambes lourdes » ;
- A faible dosage : stabilisation d'émulsions, modification du toucher (apporte du glissant) et de la viscosité (épaississant) ;

- Dans le domaine pharmaceutique, la gomme de xanthane est utilisée comme agent de suspension et de stabilisation dans des formulations orales et topiques.

IV.3.2. Les substances de pectine

La pectine (P) est un polysaccharide de structure, hétérogène et complexe de l'acide galactorunique avec des groupements carbonyles plus ou moins estérifiés par des radicaux méthyles, retrouvé dans les fruits et les légumes. Ses propriétés gélifiantes en font un polysaccharide de choix pour la fabrication de confitures qui constitue sa principale utilisation en industrie alimentaire. L'utilisation de la pectine est également très répandue dans les produits laitiers acides tels les yogourts [69].

Le degré de méthylation (DM) est défini comme le rapport du nombre de carboxylates méthylés sur le nombre total de carboxyles présents. Donc les pectines sont divisées en référence à leur degré de méthylation en deux catégories :

- Les pectines hautement méthylées ou HM (High Methoxyl) : ce sont les pectines dont plus de 50% des groupements carboxyles sont estérifiés avec le méthanol.
- Les pectines faiblement méthylées ou LM (Low Methoxyl) : ce sont les pectines dont moins de 50% de groupements carboxyles sont estérifiés [66].

Les polysaccharides pectiques sont formés de chaînes principales constituées de galacturonane et de rhamnogalacturonane, et de chaînes latérales constituées d'arabinane et de galactane [59].

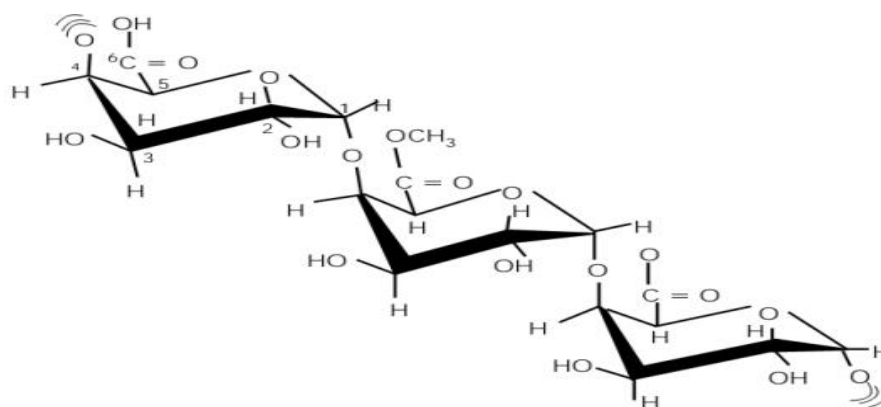


Figure II.2. La structure de la pectine [59]

D'un point de vue nutritionnel, les pectines sont considérées comme des biopolymères hydrosolubles ayant une forte capacité de rétention d'eau, qui conduit à une augmentation de viscosité des solutions ou à la gélification dépendamment de sa concentration, généralement, la viscosité des solutions pectiques sont relativement faibles par rapport à des gommes telle que la GX [59,70]. En outre, la pectine a des capacités gélifiantes, ses propriétés gélifiantes, épaississantes sont largement utilisée dans les industries agro alimentaires.

En outre, l'utilisation de la pectine a été suggérée comme agent émulsifiant dans diverses applications telles que les émulsions [70].

La pectine est employée dans l'industrie agro-alimentaire en tant qu'additif gélifiant, épaississant, stabilisant et émulsifiant. Enfin, elle entre dans la composition de spécialités pharmaceutiques pour ses propriétés antiacides, hémostatiques ou anti-diarrhéiques.

La pectine a la propriété de former un gel avec du sucre. Pour cette raison, la pectine est employée, en combinaison avec le sucre, comme agent d'épaississement dans l'industrie alimentaire, Les différentes utilisations des pectines en industrie alimentaire peuvent être résumées comme suit:

- Préparation des confitures et des gelées.
- Confiture pour yaourt et produits laitiers divers.
- En confiserie dans les pâtes à fruits et confiseries gélifiées.
- Produits pour fourrage et décor (biscuiterie et pâtisserie).
- Produits pauvres en matière sucrée (laits gélifiés, sauces de nappage ou de décors aux fruits pour crèmes glacés...) [59].

Dans le sang, les pectines ont une action immunologique par l'activité de formation des anticorps et une action détoxifiante sur les métaux lourds (plomb). Elles ont par ailleurs, une action antidiarrhétique et anti-vomitif. Les pectines protègent les vaisseaux sanguins contre l'athérolérose par la diminution d'absorption intestinale des lipides et du cholestérol. Dans des applications pharmaceutiques, la pectine a beaucoup d'intérêt comme excipient pour des systèmes de la libération des médicaments. La pectine a des propriétés bio-adhésives, qui peuvent être exploitées pour la libération nasale. De plus, c'est une fibre alimentaire soluble qui diminuerait les risques de cancer du colon [59].

La pectine peut être formulée en solution, gel, ou un film et être employée en sirops, suspensions, pastilles, pâtes, comprimés et capsule.

Les propriétés de la pectine sont utilisées dans une variété d'applications personnelle de soin, y compris des produits de peau et des cheveux. Dans l'industrie cosmétique, la pectine est utilisée dans la fabrication des vernis, des huiles et des crèmes. Elle est aussi utilisée comme un agent épaississant et stabilisant dans les gels pour les cheveux, les lotions et le shampooing [59].

V. Les protéines

V.1. Définitions et propriétés

Les protéines, ou polypeptides, sont des hétéropolymères synthétisés dans les cellules vivantes. Par définition, une protéine est une macromolécule constituée de 20 monomères d'acides aminés naturels reliés entre eux par des liaisons peptidiques (liaison amide). Ces derniers sont des ions dipolaires (zwitterions) constitués d'un groupement carboxyle, d'une fonction amine et d'une chaîne latérale appelée radical R le tout porté par un atome de carbone, généralement asymétrique [71].

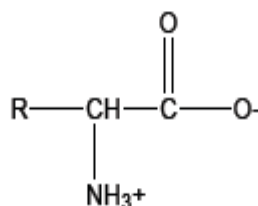


Figure II.3. Formule générale d'un acide aminé [72].

L'enchaînement de ces résidus forme une séquence bien définie de la protéine qui correspond à sa structure primaire. Certains tronçons de cette séquence peuvent s'agencer et se replier en établissant des liaisons hydrogène intramoléculaires entre les parties CO et NH des fonctions amide afin de former la structure secondaire de la protéine (hélice α , feuillet β). La structure tertiaire de la protéine est établie par l'agencement des structures secondaires et des zones amorphes dans l'espace pour lui donner une forme géométrique particulière. Les interactions

entre deux ou plusieurs chaînes de structures tertiaires de protéines sont responsables de la formation de la structure quaternaire (Figure II.4) [19].

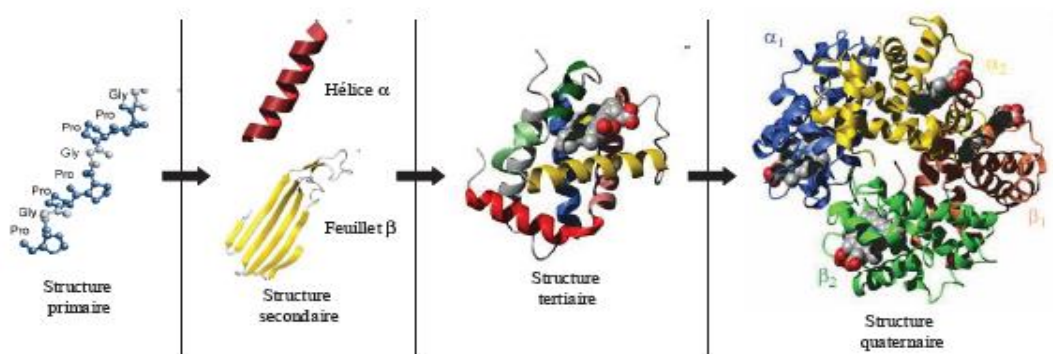


Figure II.4. Classification des différentes structures constitutives d'une protéine [19]

Les protéines sont des substances macromoléculaires amphiphiles comportant des régions hydrophiles et hydrophobes, elles sont généralement moins tensioactives (diminution de la tension super- et interfaciales) que les surfactants synthétisés. Cependant, les protéines mènent à des émulsions thermodynamiquement et cinétiquement plus stables [2].

À l'interface huile-eau ou air-eau, l'adsorption de protéine montre trois étapes principales: diffusion du volume à la proximité de l'interface, l'adsorption réelle, et la réorganisation de la protéine adsorbée. Pendant l'adsorption, seulement une fraction des groupes hydrophobes de protéine est enfoncée dans la phase lipophile du système et la majeure partie de la structure de protéine reste dans la phase aqueuse. Les interactions intermoléculaires entre les molécules de protéine adsorbées peuvent mener à la formation d'un film fortement viscoélastique qui empêche la coalescence. Les résidus restants de protéine dans la phase aqueuse fournissent également la stabilisation stérique contre la floculation et la coalescence. Il est important de noter que toutes les protéines possèdent de diverses quantités de groupes hydrophobes et montrent la flexibilité différente [2].

Les protéines agissent donc essentiellement grâce aux propriétés de leurs films interraciaux et sont par conséquent, souvent capables de jouer un rôle à la fois émulsifiant et stabilisant [73]. Parmi les très nombreux tensioactifs naturels disponibles sur le marché, nous allons décrire dans

le cadre de notre projet, les propriétés tensioactives des caséines, protéines naturellement présentes dans le lait et constituant le caséinate de sodium.

V.2. Caséinates de sodium

V.2.1. Définitions

Les caséines forment près de 80% des protéines du lait, sont des phosphoprotéines de 150 à 200 acides aminés, possédant des groupements phosphates unis à la chaîne latérale de la sérine (groupe phosphoséryl) [74]. Elles se regroupent sous une forme sphérique appelée micelle [75-77], ces micelles sont constituées de plusieurs centaines d'unités peptidiques, appartenant aux quatre grandes familles de caséines ; α_1 , α_2 , β et κ , avec des proportions différentes et certains composés mineurs tels que la caséine γ .

Les caséines sont des produits insolubles dans l'eau. Or, les principaux utilisateurs en industrie, ont besoin d'une forme soluble qui peut être obtenue en raison du caractère amphotère des protéines du lait, soit par la préparation des solutions alcalines «caséinates», soit par dispersion des protéines dans des solutions acides «sels de caséine». On fabrique surtout des caséinates de sodium et de calcium.

Le caséinate de sodium est un mélange de plusieurs composants contenant non seulement les monomères principaux de caséine (α_1 -caséine et β -caséine), mais également d'autres composants importants de caséine tels que la κ -caséine et α_2 -caséine, aussi bien que de petites quantités de lipides et de sels minéraux (particulièrement les ions de calcium). La stabilité au sel des émulsions de caséinate est susceptible d'être principalement déterminée par le rapport des deux principales caséines, avec la κ -caséine, ayant un effet substantiel sur la rhéologie interfaciale de la couche de protéine à l'interface huile-eau. Les fractions de caséinate enrichies de κ caséine montrent une activité de surface et une capacité émulsifiante améliorées, mais réduisent la stabilité du film; celles enrichies avec α_1 -/ β -caséines montrent le comportement opposé.

La connaissance de la taille et la forme exactes des molécules du caséinate de sodium a suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs depuis longtemps. Les résultats obtenus étaient contradictoires, cela était dû aux différences dans le mode de préparation des solutions et des techniques de caractérisation. Elles demeurent en grande partie inconnues jusqu'à nos jours [78].

V.2.2. Les propriétés de caséinate de sodium

La micelle de caséine est très soluble dans l'eau malgré sa teneur élevée en acides aminés apolaires (35 à 45% des acides aminés totaux). Cette solubilité est due à sa forte teneur en groupements phosphates, sa basse concentration en acides aminés sulfurés et la présence de résidus glucidiques dans la caséine κ [79]. Les caséinates sodium sont complètement solubles à un $\text{pH} > 5.5$ [80].

Les caséines ont une forte activité émulsifiante contrairement aux protéines sériques, ce ont d'excellents surfactants, probablement grâce à leur conformation structurale amphiphile capable de fournir à la fois des groupes hydrophiles et des groupes hydrophobes à l'interface huile-eau [81]. Les caséinates procurent une bonne émulsion quels que soient le pH et la concentration ionique, mais ils sont plus efficaces à des pH élevés [82].

Les caséines présentent une résistance à la dénaturation thermique assez remarquable; une solution de caséinate de sodium à $\text{pH}=6.7$, peut résister à un chauffage à 140°C pendant plus de 60 minutes [83].

En raison de sa bonne solubilité, son activité de surface, sa résistance thermique, et ses propriétés de retenir l'eau, le caséinate de sodium est largement répandu comme agent stabilisant des émulsions alimentaires (charcuteries de viande et poisson, sauces, pâtes fines, farces, etc.) [74].

V.2.3. Utilisation de la caséinate de sodium

La caséinate de sodium contient de divers oligoéléments pour le corps humain. Elle est employée non seulement comme genre d'excellent additif à haute valeur protéique et la nutrition, mais également comme ressource d'oligoélément pour le corps humain. En outre, la caséinate de sodium est également un genre de stabilisateur d'émulsification fort et d'agent d'épaississement avec l'affinité fine, la fonction d'air et la grande valeur de la nutrition. Dans l'industrie alimentaire elle est employée pour améliorer la qualité des produits. La caséinate de sodium est annoncée par la FAO et WHO en tant qu'additif sans restriction, et ainsi elle est employée couramment dans toutes sortes de produits alimentaires tels que le traitement de viande, la nourriture rôtie, la crème artificielle, l'associé de café, l'aliment pour bébé, le fromage, le diverses gâteau et sucreries, les

boissons, la médecine, le tabac, les produits de beauté, et les articles chimiques pour des usages quotidiens [84].

VI. Les solutions mixtes protéines-polysaccharides

Les produits alimentaires sont souvent composés d'ingrédients tels que les protéines et les polysaccharides à cause de leurs propriétés épaississantes, gélifiantes, stabilisantes et émulsifiantes. Lorsque ces deux biopolymères sont mélangés, les propriétés physico-chimiques deviennent plus complexes. La stabilité et la microstructure des produits ne dépendent plus seulement des propriétés physico-chimiques des protéines ou des polysaccharides isolés mais aussi de la nature et de la force des interactions entre les deux constituants qui affectent les propriétés structurales, rhéologiques, physicochimiques et la stabilité des mélanges. Ces interactions soient être répulsives ou attractives sont influencée par des facteurs intrinsèques : charge et densité de charge, conformation et poids moléculaire et des facteurs environnementaux : ratio protéines-polysaccharides, concentration, force ionique, pH, température et pression [85]

La charge et la distribution des sites réactifs des deux biopolymères sont proportionnelles à la force de l'interaction. Une densité de charge élevée entraîne une précipitation ou gélification tandis qu'à faible valeur, la complexion électrostatique est supprimée. Généralement, les complexes protéines-polysaccharides anioniques sont en conditions solubles lorsque le pH de la solution est supérieur au point isoélectrique des protéines. La conformation et le poids moléculaire élevé peuvent induire une séparation de phases. En tant que Le ratio protéines-polysaccharides optimal pour la formation de complexes varie selon le ratio de charges portées sur chacun des biopolymères où à faibles teneur de solides totaux le système devient Co-soluble. À force ionique élevée, la complexation du mélange est diminuée et voire inhibée. Ainsi La température d'un système mixte influence les interactions protéines-polysaccharides. Une augmentation de température favorise les interactions hydrophobes alors que les basses températures favorisent la formation de ponts hydrogène [60].

Dans la solution mixte, les protéines et les polysaccharides peuvent former un système monophasique ou biphasiques selon la nature des biopolymères impliqués, de la composition de solution et les conditions environnementales actuelles [86]. Dans un système monophasique, les deux biopolymères peuvent exister en équilibre dans la même solution en tant que deux

molécules différentes (Co-solubilité) dans ce cas, le mélange de protéines et de polysaccharides est homogène et stable, ou en tant que complexes solubles (Co-agrégation) qui sont également distribués dans tout le système où les agrégats formés restent en suspension dans la solution quand ils sont de petites tailles. Mais, lorsqu'ils sont grands, ils peuvent précipiter et conduire au phénomène communément appelé coacervation complexe [85]. Dans un système biphasique, la solution est séparée en deux phases distinctes lorsque les deux biopolymères ont une composition différente (Incompatibilité thermodynamique) [87].

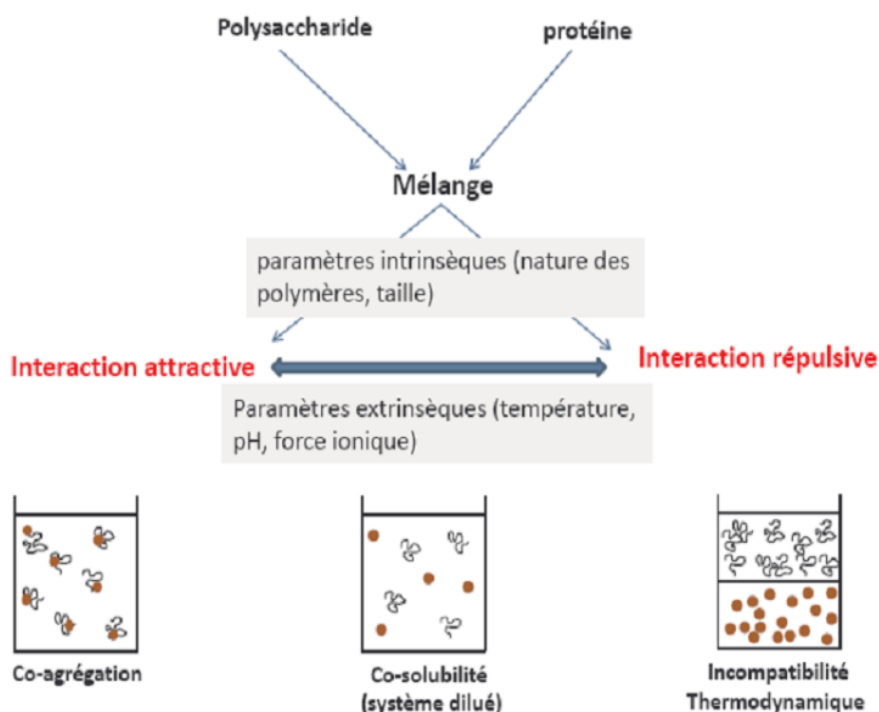


Figure II.5. Différentes situations de mélanges polysaccharides - protéines dans de l'eau [85].

VII. Stabilité des émulsions simples et multiples par les biopolymères

Les biopolymères tels que les protéines et les polysaccharides sont de bons exemples des émulsifiants/stabilisateurs naturels rencontrés actuellement dans l'industrie alimentaire et pourraient être utilisées pour stabiliser les émulsions pharmaceutiques [2].

VII.1. Stabilité des émulsions par les polysaccharides

Les polysaccharides sont connus pour leurs propriétés de rétention d'eau et épaississants en raison de leur caractère hydrophile et un grand poids moléculaire. Ils peuvent être classés en deux catégories pour leur utiliser dans la stabilisation des gouttelettes des émulsions. La plupart des polysaccharides n'ont pas beaucoup de tendance à adsorber aux interfaces fluides. Les polysaccharides non adsorbants tel que la gomme xanthan, ont pas ou peu d'activité de surface mais ont la propriété d'améliorer la stabilité de l'émulsion (simple et multiple) par gélification ou la modification de la viscosité de la phase continue aqueuse, ce qui ralentit le mouvement des gouttelettes et leurs rencontres. Certains d'autres polysaccharides tels que la pectine, stabilisent les émulsions par adsorption à l'interface et empêche la floculation et la coalescence des gouttelettes par des forces de répulsion électrostatiques et / ou stériques, ils jouent le rôle d'émulsifiant et stabilisant en même temps [2].

Il existe peu d'études détaillées des mécanismes d'émulsification en présence des polysaccharides amphiphiles. Il faut noter les travaux d'une équipe suédoise portant sur l'émulsification par homogénéiseur haute pression en présence d'ester d'amidon [88]. Par ailleurs, des essais de suivi « in situ » d'émulsification sous cisaillement en présence de dérivés amphiphiles de dextrane ont été publiés récemment [89]. Cependant, l'influence des caractéristiques structurales des polymères amphiphile n'a pas encore été analysée en détail ni comparée aux résultats obtenus avec des tensioactifs moléculaires.

VII.2. Stabilité des émulsions par les protéines

Dans l'intervalle, divers types d'émulsifiants protéiques qui contiennent des résidus hydrophiles et hydrophobes, sont fortement adsorbé à l'interface huile-eau et de faciliter la perturbation par l'abaissement de la tension interfaciale. Les protéines sont très efficaces comme émulsifiant secondaire et comme des agents stabilisants des émulsions multiple par empêchant l'agrégation et la coalescence des gouttelettes [90,91]. Un autre avantage de la protéine comme agent émulsifiant est qu'elle est insoluble dans la phase huileuse, et donc il n'a pas tendance à migrer à l'interface huile-eau interne ou d'interférer avec la stabilisation des gouttelettes internes [92].

Les protéines sont couramment utilisés dans l'industrie alimentaire comme agents émulsifiants dans la stabilisation d'émulsions, tel que le caséinate de sodium, qui est largement utilisé comme émulsifiant dans des produits contenant de l'émulsion, comme ses composants fournissent une stabilité à long terme contre la coalescence [93].

Un certain nombre d'études récentes ont montré que les émulsions de la catégorie E/H/E préparés par le caséinate de sodium et l'ester de polyglycérol de l'acide polyricinoleique (PGPR) comme agent émulsifiant hydrophobe, sont des émulsions stables, et prouvés que, quand la concentration en caséinate a été augmentée de 0.125% jusqu'à 1 % en poids, la taille de gouttelette a diminué environ de 1.4 μm à 0.85 μm , et eu comme conséquence une émulsion plus stable contre l'écémage [94].

VII.3. Stabilité des émulsions par mélange protéine/polysaccharide

En effet, les protéines et polysaccharides peuvent former des complexes par liaison covalente ou interactions électrostatiques attractives, contribuent tous deux par leur propriétés émulsifiantes/stabilisantes, pour créer de nouvelles émulsions à l'amélioration de la stabilité et de fonctionnalité [59]. Ce mécanisme de stabilisation consiste à adsorber la protéine, puis en ajoutant un polysaccharide qui n'interagit pas avec le biopolymère adsorbée (protéine), mais il augmente la viscosité de la phase aqueuse continue. La protéine permet la formation de petites gouttelettes au cours du processus d'émulsification, et le polysaccharide génère un réseau d'épaississement étendu, qui induit une viscosité élevée à faible taux de cisaillement, ce qui ralentit le mouvement des gouttelettes. La stabilité améliorée peut également être expliquée par une compatibilité thermodynamique limitée entre les deux biopolymères, résultant en une meilleure adsorption des protéines interfaciale. Beaucoup des exemples de telles associations de protéines-polysaccharides peuvent être trouvés dans la littérature, parmi lesquels le caséinate de sodium + la gomme xanthane (CN/GX) et le caséinate de sodium + la pectin (CN/P) [59].

Des études récentes au laboratoire [95, 96] ont porté sur les mélanges de β -lactoglobuline et de κ -carraghénane, un polyoside fréquemment utilisé dans l'industrie alimentaire pour ses propriétés de gélifiant et d'épaississant. Il est possible à partir de ces systèmes de former des gels de biopolymères.

Autre études sont intéressés en détail aux mélanges de protéines du lactosérum avec des polysaccharides. Dans le cas de polysaccharides neutres (dextran, maltodextrine, methylcellulose), les systèmes présentent une séparation de phases pour des concentrations en polymères élevées sur une gamme de pH compris entre 5 et 7 (valeurs proches du pHi). Par contre si les polysaccharides utilisés sont de type anionique (pectine, κ -carrageenan, carboxymethylcellulose, xanthan) les mélanges sont homogènes pour des $\text{pH} > \text{pHi}$ et précipitent pour des $\text{pH} < \text{pHi}$ [97].

Encore autres études ont montré que le mélange de caséinate de sodium et le dextrane conjugué par interaction covalente constaté dans des conditions acides, donne une émulsion double plus stable contre la coalescence, et la libération de la vitamine B12 est inférieure comparée par l'émulsion double stabilisées par le caséinate de sodium seul [98].

Une autre approche, dans la préparation d'une émulsion couche par couche stabilisée à l'aide de protéines et polysaccharides, la protéine est utilisée pour produire une émulsion primaire contenant de petites gouttelettes, puis en ajoutant à l'un des systèmes biopolymère de charge opposée qui s'adsorbe sur les surfaces des gouttelettes et produit des émulsions secondaires contenant des gouttelettes revêtu d'une membrane interfaciale à deux couches. [99,100].

VIII. Conclusion

Les polysaccharides et les protéines sont largement utilisés dans divers application telle que la le domaine des émulsions multiples.

La plus part des polysaccharides sont utilisés pour leurs bonnes propriétés comme des agents épaississants, gélifiants et stabilisants des émulsions simple et multiples. Seulement quelques polysaccharides dérivés possèdent des propriétés émulsifiant qui permettent leur adsorption à l'interface des émulsions.

Les protéines sont couramment utilisées comme agents émulsifiants mais elles ne peuvent pas complètement remplacer les agents émulsifiants monomériques hydrophobes dans la phase intérieure ou extérieure des émulsions multiples. Cependant, les protéines en combinaison avec d'autres stabilisateurs tel que les polysaccharides, augmentent la capacité de stabilité des émulsions multiples principalement en encapsulant la phase intérieure et en réduisant de ce fait sensiblement la concentration hydrophobe d'émulsifiant.

Chapitre III

Etude Expérimentale

I. Introduction

Au cours des dernières années, les industries pharmaceutiques et cosmétiques ont un intérêt croissant concernant l'utilisation de «propre étiqueté » ingrédients et le développement durable. Les biopolymères sont actuellement utilisées dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cométique, en tant que agents stabilisant et de texturation [57,101], et pourraient remplacer les tensioactifs synthétiques dans la formulation des émulsions pour le champ pharmaceutique et cosmétique tels que les protéines et les polysaccharides [102].

L'objectif de cette étude a été de formuler et caractériser des émulsions doubles E/H/E stabilisées par des polysaccharides : la pectine (P) et la gomme xanthane (GX) ou par un mélange de protéine et de polysaccharide : Caséinate de sodium/gomme xanthane (CN/GX). Deux procédés de formulation ont été utilisés : le procédé par étape « one batch » et le procédé classique en deux étapes. Les émulsions formulées ont subie différents tests de stabilité à différentes températures de stockage et à différentes vitesses de centrifugation.

Afin d'évaluer de manière qualitative la morphologie des globules gras et des gouttelettes d'eau internes et d'identifier certaines instabilités comme la coalescence ou l'inversion de phase, une analyse microscopique des différentes formulations a été effectuée. Pour mieux comprendre le comportement rhéologique des émulsions obtenues, des mesures de la viscosité ont été réalisées.

II. Matériels et produits utilisés

II.1. Matériels utilisés

Balance électrique : la précision des pesées nécessitent une balance très précise qui est utilisée pour toutes les expériences, (Marque Sartorius).

Agitateur magnétique : les solutions sont agités par un agitateur magnétique de marque « Janke Kunkel.Ika-Werk».

Homogénéiseur: l'homogénéiseur (Ultra-Turax T-25, tige S25N-/01.797959 G 18) de type IKA est utilisé, il est constitué par des filières à chicanes. La masse à homogénéiser est contrainte de passer à travers ces filières, la réduction de la taille des particules ou des agglomérations dépend de la finesse des ouvertures des filières. La vitesse d'agitation est comprise entre 3400 et 24000 tours par minute.

Microscope: l'examen microscopique était réalisé à l'aide d'un microscope optique marque « Olympus » qui permet un agrandissement jusqu'à 1000 fois.

pH mètre: c'est un appareil [électronique](#) de type « Hanna. pH20 » permettant la mesure du [pH](#) d'une solution.

Conductimètre: le conductimètre utilisé est du type « Conisi 197i », est un appareil permettant de mesurer la conductivité électrique d'une solution.

Centrifugeuse: la centrifugeuse utilisée est du type « Centrifuge 4225 », c'est un appareil qui fonctionne avec des vitesses comprises entre 1000 à 6000 tours/minute dans un intervalle du temps choisi selon l'utilisation.

Viscosimètre: pour l'analyse rhéologique on a utilisé deux viscosimètres à mobile tournant permettent de mesurer la viscosité des liquides newtoniens et non newtoniens : l'un de type « Bohlin-Visco » à trois cylindre concentrique, permet de mesurer 8 combinaison possible du système, le seconde est de type « Visco-Tester » constitué d'un cylindre de rotation entraîné par un moteur à vitesse commutable et il est équipé de 7 mobiles de formes et de géométries différentes.

II.2. Produits utilisés

Les principaux produits utilisés pour la réalisation de nos expériences sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 Les principaux produits utilisés

Produits	Principales caractéristiques
<u>Phase aqueuse</u> * Eau distillée.	* La phase aqueuse utilisée pour la préparation des différentes formulations est l'eau purifiée. C'est une eau préparée par distillation à partir de l'eau potable.
<u>Phase huileuse</u> * Huile d'olive.	* Couleur: jaune
* Huile de Vaseline	* Apparence: pâte incolore à blanche, cireuse. * Densité= 0, 89.

<ul style="list-style-type: none"> * Span60 	<ul style="list-style-type: none"> * Formule moléculaire: $C_{24}H_{46}O_6$. * Poids moléculaire: 428, 5 g/mol. * Aspect: poudre de couleur jaune brunâtre. <ul style="list-style-type: none"> * Solubilité : soluble dans l'éthanol chaud, le benzène et l'huile chaude. * HLB: 4.3.
<ul style="list-style-type: none"> * Dehymuls E 	<ul style="list-style-type: none"> * Aspect: c'est une cire jaune. * T° de fusion 45°C-60°C. * HLB 4.
<ul style="list-style-type: none"> * Pectine (P) * Gomme xanthane (GX) * Caséinate de Sodium (CN). 	<ul style="list-style-type: none"> * Apparence: Poudre fine d'une couleur marron. * Teneur en méthyle: Hautement méthyle: 62%. * Solubilité : soluble dans l'eau, insoluble dans l'éthanol. * Apparence: poudre blanchâtre inodore et insipide. * Formule brute: $(C_{35}H_{49}O_{29})_n$ <ul style="list-style-type: none"> * Solubilité : soluble dans l'eau, insoluble dans l'éthanol. * Apparence: poudre blanche. * Humidité $\leq 6,00\%$. * Lactose $\leq 1,00\%$. * Viscosité (15%- 20%): 200-3000mPa.s. * pH: 6,0 à 7,5.
<ul style="list-style-type: none"> * Traceur: <u>Sulfate de magnésium</u> heptahydrate ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 	<ul style="list-style-type: none"> * Apparence: cristaux blancs, de goût amer et sale. * La masse molaire: 246.47 g/mol. * Solubilité : soluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'alcool, le glycérol insoluble dans l'acétone.
<ul style="list-style-type: none"> * Conservateur: benzoate de sodium E211 (C_6H_5COONa) 	<ul style="list-style-type: none"> * Apparence: poudre cristalline blanche. * Formule moléculaire: $C_7H_5NaO_2$. * Densité : 1.497–1.527 g/cm³ à 24°C. * Solubilité : soluble dans l'éthanol et l'eau.

III. Formulation des émulsions multiples E/H/E stabilisées par des polysaccharides par le procédé classique en deux étapes.

III.1. Formulation et caractérisation des émulsions E/H/E stabilisées par la GX.

III.1.1. Protocole expérimental

Le procédé choisi pour faire ce type de formulation est le procédé classique en deux étapes, qui consiste à réaliser une première émulsion de type eau dans huile (E/H) à base de tensioactif lipophile qui sera elle-même encapsulée dans une phase aqueuse externe contenant la GX.

III.1.1.1. Première étape: formulation des émulsions primaires de type E/H

a. Méthode de préparation

Les émulsions primaires ont été préparées en additionnant peu à peu la phase aqueuse (l'eau distillée) à la phase huileuse (huile d'olive ou vaseline) contenant le tensioactif lipophile « Dehymuls E », sous une agitation de 1500 tour/minute pendant 45 minutes à l'aide d'un agitateur à hélice. Les deux phases ont été préalablement chauffées à 75 °C. Notons que la concentration des différents constituants a été prise de la référence [43]. Les concentrations (en %) de chaque constituant sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Les différents constituants des deux émulsions primaires formulées

Constituant (%)	Type d'émulsion	
	E/H _{vaseline}	E/H _{d'olive}
Huile	20%	20%
Dehymuls [®] E	3%	3%
MgSO ₄ (7H ₂ O)	0,7%	0,7%
Eau	76,3%	76,3%
Observation	H	H
pH	6.49	6.47
La conductivité (μS/cm)	2,07	4

H : homogène ;

b. Caractérisations physico-chimiques des émulsions primaires formulées

b.1. Etat macroscopique

Les deux formulations réalisées sont homogène de couleur blanche pour l'huile de vaseline et jaune pour l'huile d'olive, et d'un aspect bréant. Elles ont une consistance élevée.

b.2. Sens de l'émulsion

La conductivité d'une émulsion est directement liée à la conductivité de la phase continue. Les mesures obtenues de la conductivité électrique (tableau III.01) sont très faibles (quelque $\mu\text{S}/\text{cm}$) qui indique que les deux émulsions sont isolantes électrique et donc leurs phase contenue est de nature huileuse qui implique que les deux émulsions sont de type E/H.

b.3. Examen de microscopie

L'examen microscopique a été réalisé à l'aide d'un microscope optique « Olympus » avec un agrandissement de 100 fois directement après la formulation. Pour une meilleure dispersion de l'émulsion, l'échantillon a été placé entre une lame et lamelle. Les vues microscopiques des formulations sont représentées sur la figure III.1.

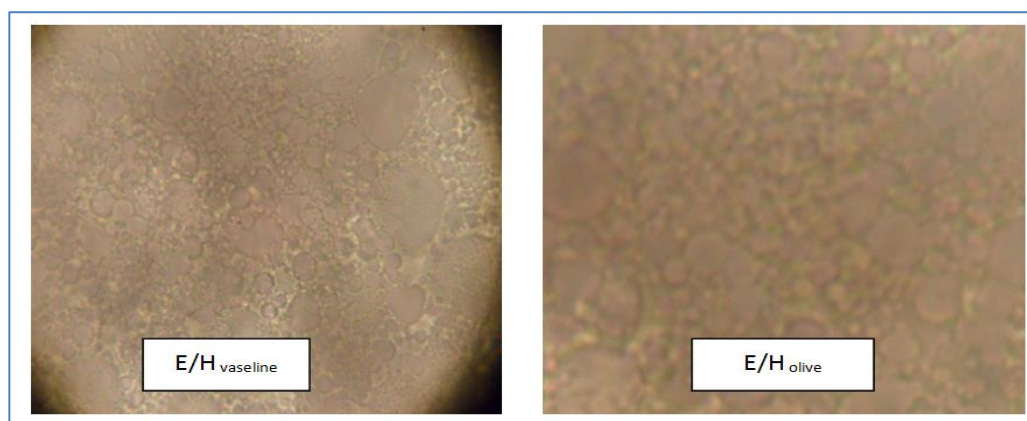


Figure III.1. Vues microscopique des deux émulsions primaires.

Discussion

L'examen microscopique des émulsions primaires montre la dispersion des globules aqueux dans la phase huileuse. Cette dispersion est presque la même pour les deux formulations comme le montre la figure III.1. Les globules d'eau sont tout encapsuler par la phase huileuse, alors l'émulsion est de type E/H.

b.4. Stabilité à la centrifugation

Les émulsions préparées ont été soumises à une série de vitesses de centrifugation allant de 1000 à 3000 tours/minute, pendant 10 minutes. Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Résultats de test de centrifugation des émulsions E/H

vitesses de centrifugation	Type de l'émulsion	
	E/H _{vaseline}	E/H _{olive}
1000 tr/min	+	+
2000 tr/min	+	+
3000 tr/min	+	+

+ : stable

Discussion

Le test de stabilité à la centrifugation montre que les deux formulations sont stables à différentes vitesses de centrifugation. Les deux formulations sont caractérisées par une grande consistance permettant d'encapsuler les gouttelettes d'eau et le principe actif et d'inhiber le phénomène de floculation qui induit la séparation de phases.

b.5. Etude de la viscosité

Ce test consiste à étudier la variation de la viscosité apparente (η) en fonction de vitesse de cisaillement. Les mesures de la viscosité sont effectuées par un viscosimètre de type « Visco-Tester » de tige numéro sept (R₇), à température ambiante.

L'évolution de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement pour les deux formulations est présentée sur la figure III.2.

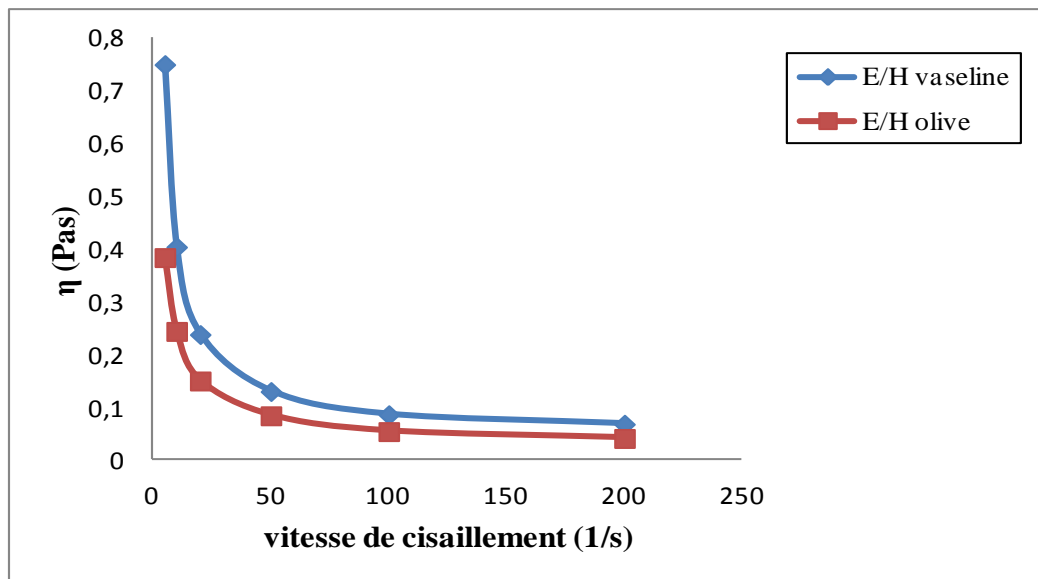


Figure III.2. La variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions simples E/H.

Discussion

À des faibles vitesses de cisaillement, on remarque que la viscosité de l'émulsion E/H_{vaseline} est supérieure que celle de l'émulsion E/H_{olive} comme le montre la figure (III.02) car l'huile de vaseline est plus visqueuse que l'huile d'olive. Ces résultats montrent aussi que la viscosité apparente pour les deux formulations diminue en fonction de la vitesse de cisaillement donc se sont de type fluide non newtonien d'un comportement rhéofluidifiant.

c. Conclusion

D'après cette étude, on a remarqué que le changement de la nature de l'huile de vaseline n'a pas une grande influence sur la stabilité de l'émulsion, donc on a choisit de travailler avec l'huile d'olive qui est une huile végétale très employée dans le domaine alimentaire.

III.1.1.2. Deuxième étape: formulation des émulsions multiples de type E/H/E

Cette étape consiste à émulsifier l'émulsion primaire E/H_{olive} déjà préparée dans une phase aqueuse externe contenant la GX où la concentration en émulsion primaire était fixée à 20% et cela à l'aide d'un agitateur magnétique sous une vitesse de 750 tours/minute pendant 20 minutes. Le mélange est homogénéisé ensuite par un homogénéiseur Ultra-turax à une vitesse de 12000 tour/minute pendant 5 min à température ambiante. La composition des émulsions multiples préparées sont donnés dans le Tableau III.4.

Tableau III.4. Composition des émulsions multiples E/H/E préparées par GX

composition	N° de formulation				
	FXa1	FXa2	FXa3	FXa4	FXa5
Emulsion primaire	20%	20%	20%	20%	20%
GX	1%	1.5%	2%	2.5%	3%
Benzoate de sodium	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
Eau	78.8%	78.3%	77.8%	77.3%	76.8%
Observation	SP	H	H	H	H
pH	4,82	5,43	5,52	5,54	5,59

H : homogène ; SP : séparation de phase

Remarque

Plusieurs formulations ont été éliminées, celles formulées par des faibles concentrations en GX (0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, 0.6%), parce qu'elles présentent une séparation de phase directement après formulation, donc on a préféré de travailler avec des concentrations importantes en GX.

III.1.2. Caractérisations physico-chimiques des émulsions multiples E/H/E préparées par GX

III.1.2.1. Etat macroscopique

La figure III.3 montre l'aspect des émulsions obtenues directement après formulation. Toute les formulations préparées ont présentées un aspect aqueux et laiteux avec une consistance variable selon la concentration en GX, mais on a remarqué que malgré la forte agitation quelque particules de l'émulsion primaire reste visible, cela peut être dû à la concentration et la consistance élevées de l'émulsion primaire et au caractère émulsionnant faible de la GX qui présente des propriétés de surface limitée en particulier à l'interface huile/eau [103]. L'émulsification peut être du probablement à un excès du tensioactif lipophile dans l'émulsion primaire. La GX forme un réseau épais qui couvre les gouttelettes multiples et empêche de ce fait leur déplétion et floculation. Notant que la formulation FXa1 a présenté une séparation de phase après quelques minutes de sa préparation.



Figure III.3. Aspect des émulsions multiples E/H/E préparées par GX directement après formulation par le procédé classique en deux étapes.

III.1.2.2. Sens des émulsions

Deux méthodes ont été utilisées pour connaître le type des émulsions multiples formulées : la mesure de la conductivité électrique et la méthode par dilution.

La conductivité d'une émulsion est directement liée à la conductivité de la phase continue. Les résultats de mesure de la conductivité électrique obtenus sont représentés dans le tableau III.5.

Tableau III.5. La conductivité électrique des différentes émulsions multiples E/H/E préparées par GX

N° de formulation	FXa1	FXa2	FXa3	FXa4	FXa5
La conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1728	2370	2340	2890	3170

Les résultats de mesure de la conductivité électrique montrent que la conductivité de toutes les émulsions est élevée ce qui montre que la phase continue est une phase aqueuse.

Pour la méthode de dilution, une quantité de l'émulsion préparée a été introduite dans un tube à essai contenant de l'eau. Nous avons remarqué une dispersion facile de l'émulsion dans l'eau ce qui confirme que la phase continue est aqueuse, ce test est réalisé pour toutes les formulations.

III.1.2.3. Examen microscopique

L'examen microscopique a été réalisé à l'aide d'un microscope optique « Olympus » avec un agrandissement de 1000 fois directement après formulation. Pour une meilleure dispersion de l'émulsion, l'échantillon a été placé entre une lame et lamelle. Les vues microscopiques des formulations sont représentées sur la figure III.4

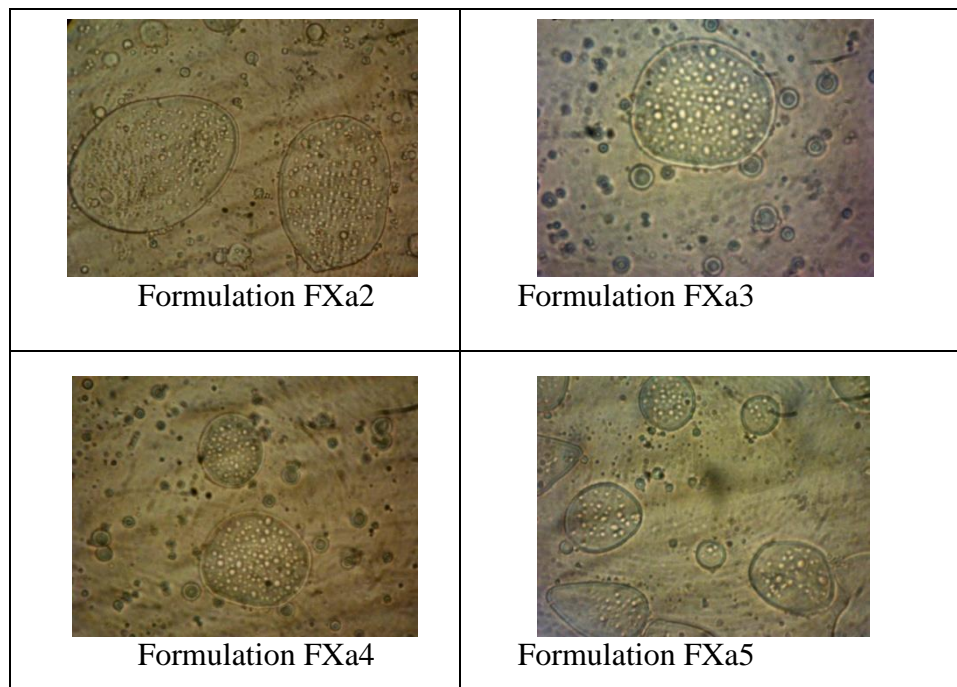


Figure III.4. Vues microscopiques des émulsions multiples E/H/E préparées par GX

Discussion

L'examen microscopique montre que toutes les formulations sont des émulsions doubles contenant un nombre de globule d'huile chargé en gouttelette d'eau à l'intérieure avec une certaine différence dans la taille des gouttelettes. En effet, il semble que les gouttelettes des formulations FXa5 et FXa4 sont plus fines que celles des formulations FXa2 et FXa3 et cela dû à la faible concentration en GX. L'augmentation de la concentration en GX augmente la viscosité de la phase aqueuse externe qui augment de ce fait la pression appliqué sur l'émulsion primaire lors de la deuxième étape d'émulsification ce qui provoque la diminution de la taille des gouttelettes.

Comme expliqué précédemment, Etant donné que la GX est un polysaccharide qui ne s'adsorbe pas aux interfaces [103], la présence de film interfacial autour des gouttelettes des émulsions peut être due à un excès du tensioactif lipophile «Dehymuls E » qu'il s'adsorbe à l'interface E/H et H/E au même temps.

III.1.2.4. Stabilité à la centrifugation

Les émulsions multiples E/H/E préparées ont été soumises à une série de vitesses de centrifugation allant de 1000 à 3000 tour/minute pendant 5 minutes directement après formulation. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Test de stabilité à différentes vitesses de centrifugation des émulsions E/H/E préparées par GX.

vitesses de centrifugation	N° de formulation				
	FXa1	FXa2	FXa3	FXa4	FXa5
1000 tr/min	-	±	+	+	+
2000 tr/min	-	-	±	+	+
3000 tr/min	-	-	-	+	+

- : Séparation ; ±: Léger crémage ; + : stable

Discussion

Les résultats obtenus montrent que la stabilité des émulsions formulées dépend de la concentration en GX. Plus la concentration en GX augmente plus la stabilité des émulsions multiples formulées augmente. Les formulations FXa1 et FXa2 ont présenté une séparation de phase à faible vitesse de centrifugation, la formulation FXa3 a présenté une séparation de phase à une vitesse de centrifugation élevée, alors que les formulations FXa4 et FXa5 ont gardé une bonne stabilité à différentes vitesses de centrifugations.

III.1.2.5. Etude de stabilité accélérée à différentes températures de stockage

Cette étude est dans le but de suivre la stabilité des émulsions multiples E/H/E à différentes températures de stockage en fonction du temps et de la concentration en GX. Pour réaliser ce test, des échantillons de chaque formulation ont été soumis à différentes températures de stockage 25°C et 40°C, pendant 20 jours. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.5.

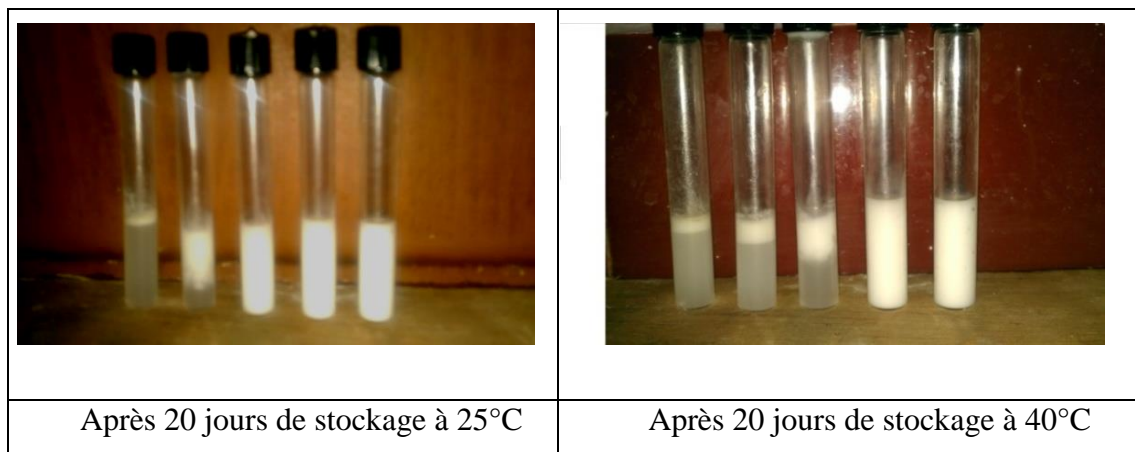


Figure III.5. Aspect des émulsions multiples E/H/E préparées par GX à différentes températures de stockage.

L'analyse de cette figure montre que les formulations FXa4 et FXa5 préparées par des concentrations importante en GX ont gardé une bonne stabilité pendant 20 jours à différentes températures de stockage 25°C et 40°C, les formulations FXa1, FXa2 et FXa3 sont instable et présentent une séparation de phase dû à la faible concentration en GX. Donc l'augmentation de la concentration en GX améliore fortement la stabilité des émulsions multiples.

III.1.2.5. Indice de crémage

L'indice de crémage est une grandeur déterminée à partir des observations macroscopiques des émulsions multiples préparées au repos à 40°C pendant 20 jours. La formule utilisée pour calculer l'indice de crémage est la suivante:

$$Ic (\%) = \frac{\text{hauteur restante de l'émulsion}}{\text{hauteur de l'émulsion initiale}} \times 100 \quad [104]$$

La variation de l'indice de crémage en fonction du temps est représentée sur la figure III.6.

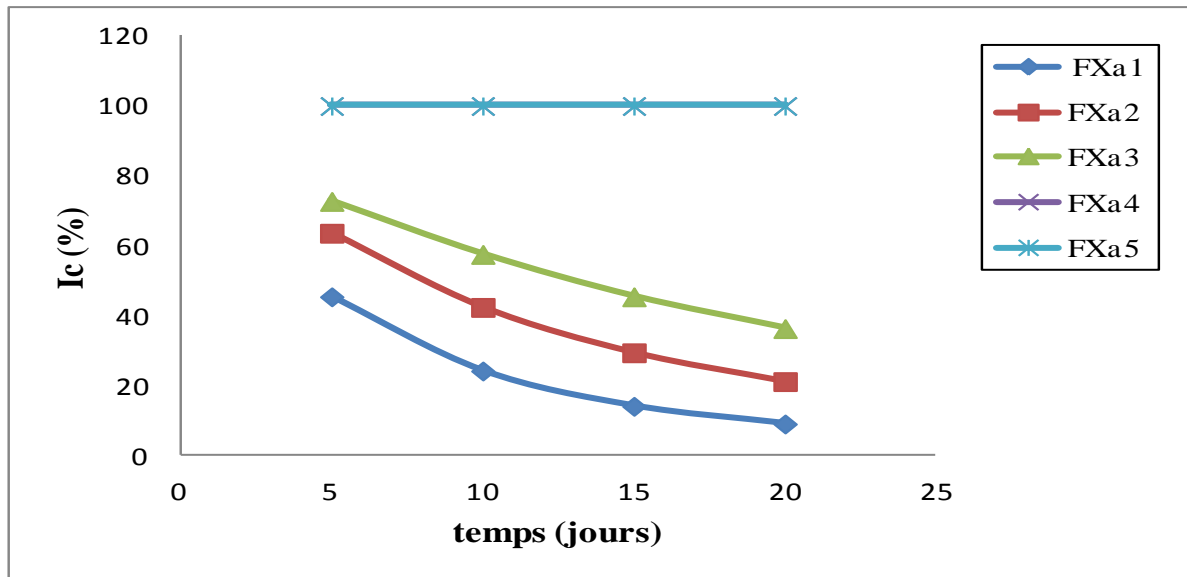


Figure III.6. La variation de l'indice de crémage en fonction du temps des émulsions multiples préparées par GX à 40°C.

Discussion

L'examen de cette figure montre qu'après 20 jours de stockage à 40°C, l'indice de crémage des différentes formulations augmente avec l'augmentation de la concentration en GX ($Ic_1 < Ic_2 < Ic_3 < Ic_4$ et Ic_5). Notant que les formulations FXa4, FXa5 qui étaient préparées par une concentration élevée en GX ont gardé une bonne stabilité (Ic égale à 100%). D'autre part cet indice diminué abondamment de formulation à l'autre en fonction de temps.

III.1.2.7. Analyse rhéologique

Pour étudier l'effet de la concentration en GX sur la viscosité des émulsions multiples préparées, une mesure de la viscosité apparente (η) a été réalisée à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.7.

Remarque : Toutes les analyses rhéologiques suivantes sont réalisées par un viscosimètre de type « Bohlin-visco » à système 2, diamètre de la tige 25mm et diamètre de la cylindre extérieur 27.5mm.

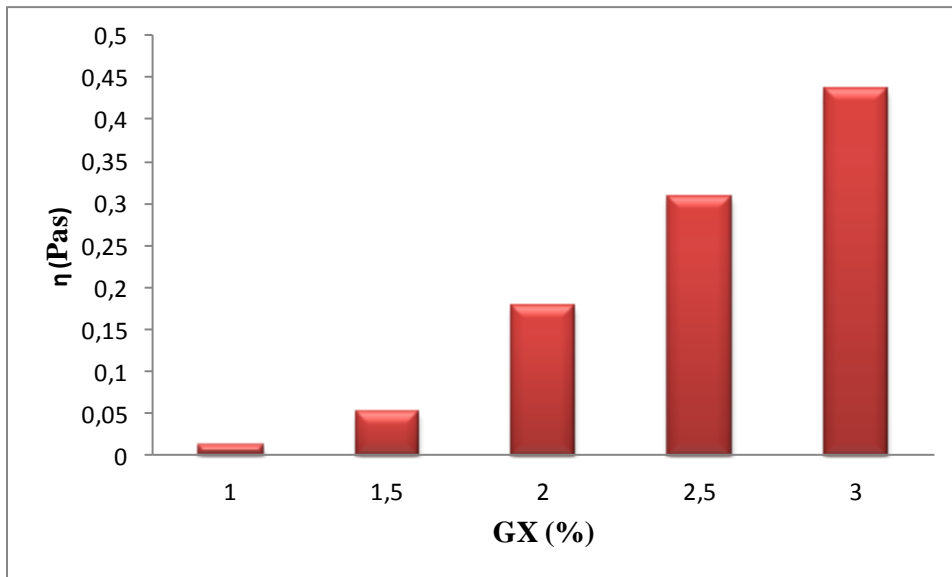


Figure III.7. La variation de la viscosité apparente des émulsions multiples en fonction de la concentration en GX

Dans le but de définir le type de fluide et le comportement rhéologique des émulsions multiples E/H/H formulées, des mesures de la viscosité apparente (η) et de contrainte de cisaillement (τ) en fonction des vitesses de cisaillement ont été également réalisés et sont représentés respectivement sur la figure III.8 et la figure III.9.

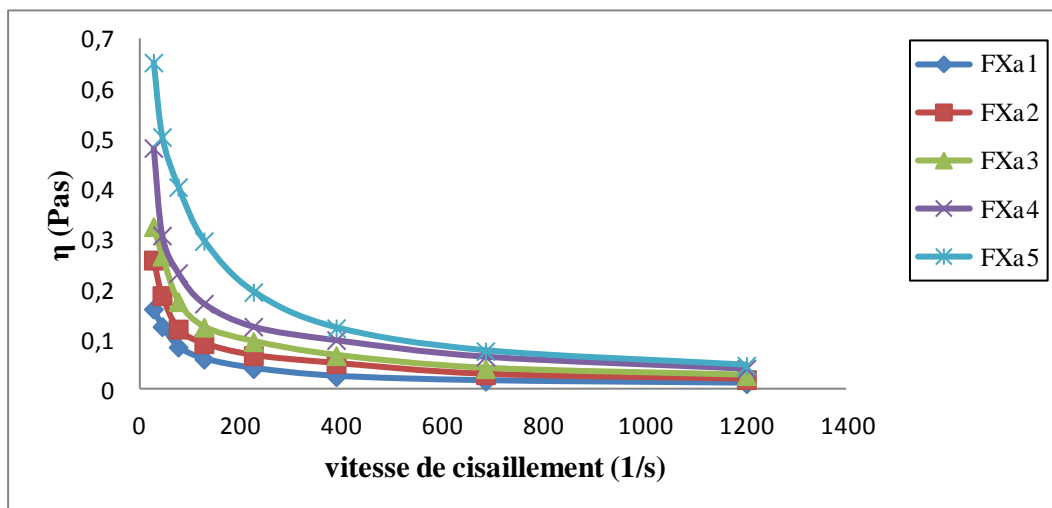


Figure III.8. La variation de la viscosité apparente des émulsion multiples E/H/E en fonction de vitesse de cisaillement.

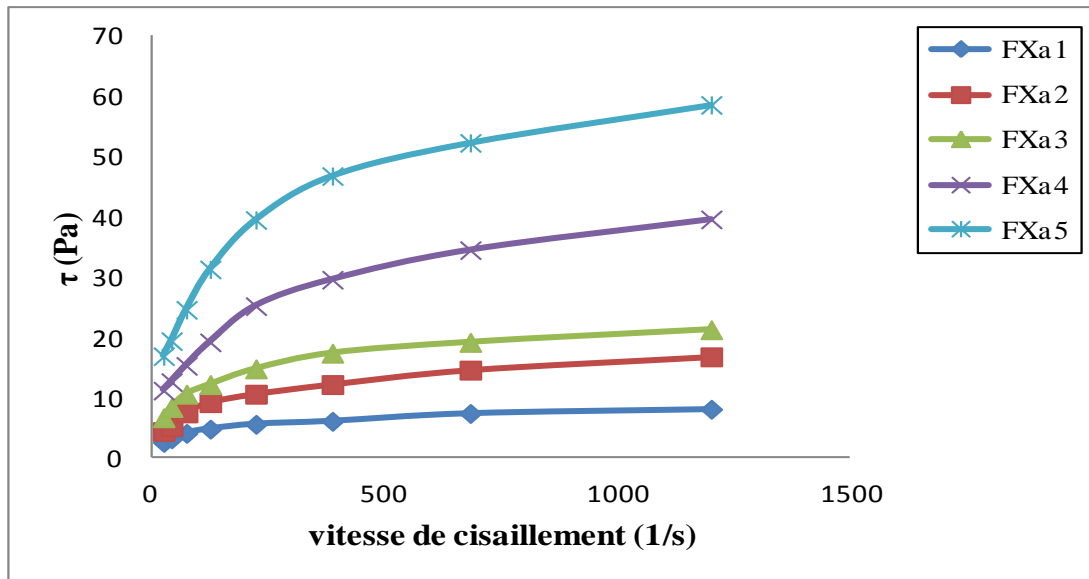


Figure III.9. Le rhéogramme (la variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement) des émulsions multiples E/H/E préparé par GX

Discussion

La figure III.8 montre que la viscosité des différentes formulations augmente avec l'augmentation de la concentration en GX. La viscosité des émulsions multiples E/H/E suit la viscosité de la phase aqueuse externe qui est en fonction de la concentration en polysaccharide.

L'examen de la figure III.9 montre que la viscosité apparente pour toutes les formulations diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. La figure (III.09) montre que le rhéogramme dont la concavité est tournée vers le bas c'est-à-dire la valeur de la contrainte de cisaillement va en croître avec la vitesse de cisaillement. De ce fait nous pouvons conclure que les émulsions obtenues sont de type fluide non newtonien d'un comportement rhéofluidifiant (encore appelé pseudo-plastique) [105]. Sous une faible vitesse de cisaillement, les agrégats résistent fortement à l'écoulement si bien que la viscosité apparente mesurée est très élevée selon l'ordre de la concentration en GX. Toutefois, en augmentant d'avantage la vitesse de cisaillement, les gouttelettes des émulsions seront orientées suivant la direction de cisaillement et enregistrent une dispersion au niveau de leur structure, si bien que leur résistance à l'écoulement s'affaiblit d'où la diminution de la viscosité apparente. Pour des cisaillements élevés on observe aussi un plateau de viscosité appelée viscosité à cisaillement infini.

III.2. Formulation des émulsions multiples E/H/E stabilisées par la pectine

III.2.1. Protocole expérimental

Pour étudier l'effet de la nature du polysaccharide sur la stabilité des émulsions multiples E/H/E, la GX était remplacée par un autre polysaccharide, c'est la pectine (P). Le procédé utilisé est le procédé classique en deux étapes comme pour la GX. Afin d'étudier l'effet de la concentration de la pectine sur la stabilité des émulsions doubles, différentes émulsions avec différentes concentrations en polysaccharide ont été préparées. Les compositions des émulsions multiples préparées par la pectine sont données dans le tableau III.7.

Tableau III.7. Composition des émulsions multiples E/H/E stabilisées par pectine.

composition	N° de formulation				
	FXb1	FXb2	FXb3	FXb4	FXb5
Emulsion primaire	20%	20%	20%	20%	20%
pectine	1%	1.5%	2%	2.5%	3%
Benzoate de sodium	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
Eau	78.8%	78.3%	77.8%	77.3%	76.8%
Observation	SP	SP	SP	SP	SP
pH	4,32	4,43	4,94	5,01	5,05
La conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2029	3350	3730	3870	4230

SP : séparation de phase

III.2.2. Caractérisations physico-chimiques des émulsions multiples E/H/E stabilisées par la pectine

III.2.2.1. Etat macroscopique

Les émulsions obtenues ont présenté une séparation de phase après quelques minutes de leurs préparations comme le montre la figure III.10. La pectine, comme les autres polysaccharides est un biopolymère hydrosoluble qui donne des solutions épaisses et gélifiantes [70], ont des viscosités relativement faibles comparés à d'autres hydrocolloïdes. La viscosité des substances pectiques est une fonction de leur concentration et de leur masse moléculaire [59]. En outre, la pectine a des capacités émulsifiantes, elle stabilise les émulsions par adsorption à la surface E/H et H/E en même temps [2, 70]. Donc l'instabilité

de ces émulsions peut être due à la faible viscosité de la phase aqueuse externe qui est en fonction de la concentration en pectine.

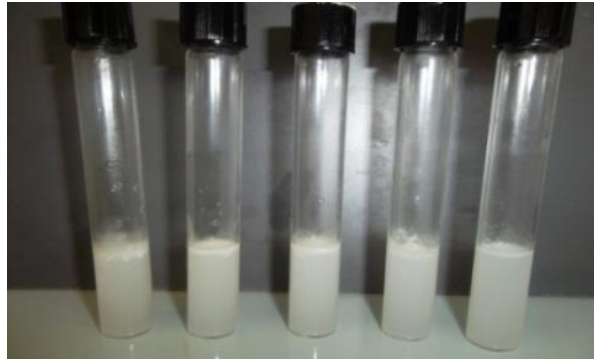


Figure III.10. Aspect des émulsions multiples E/H/E préparées par la pectine par le procédé classique en deux étapes.

III.3. Formulation des émulsions multiples E/H/E stabilisées par un mélange de protéine/polysaccharide (CN/GX)

III.3.1. Protocol expérimental

Les émulsions doubles E/H/E ont été préparées par le procédé classique en deux étapes de la même manière comme précédemment. Dans la première étape une émulsion primaire E/H est préparée. Dans la deuxième étape, l'émulsion simple E/H est redispersé dans une phase aqueuse externe contenant un mélange de CN et de GX, où la concentration en CN était fixée à 1%. La composition des différentes émulsions préparées sont donnés dans le tableau III.8.

Tableau III.8. Composition des différentes émulsions E/H/E préparées par CN/GX

Composition	N° de formulation				
	FXc1	FXc2	FXc3	FXc4	FXc5
Emulsion primaire	20%	20%	20%	20%	20%
CN/GX	1%/0.5%	1%/1%	1%/1.5%	1%/2%	1%/2.5%
Benzoate de sodium	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
Eau	78.3%	77.8%	77.3%	76.8%	76.3%
Observation	H	H	H	H	H
pH	6.29	6.31	5.91	6.03	6.01

H : homogène ;

III.3.2. Caractérisations physico-chimiques des émulsions multiples préparées par CN/GX

III.3.2.1. Etat macroscopique

Les émulsions obtenues sont des émulsions homogènes caractérisées par un aspect laiteux et aqueux avec une consistance variable selon la concentration en GX. L'aspect des émulsions préparées directement après formulation est présenté sur la figure III.11.



Figure III.11. Aspect des émulsions multiples E/H/E préparées par le mélange CN/GX directement après formulation.

Discussion

Cette figure montre que le mélange (CN/GX) permet d'améliorer d'avantage la stabilité des émulsions par l'augmentation de leurs viscosités. Le CN par ses propriétés émulsifiantes s'adsorbe à l'interface huile-eau de la phase extérieure et forme des agrégats qui permet d'augmenter la rigidité du film interfacial, et la GX augmente la viscosité par ses propriétés d'épaississantes.

III.3.2.2. Sens de l'émulsion

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer le type des émulsions formulées : la mesure de la conductivité électrique et la méthode par dilution.

Les résultats de mesure de la conductivité électrique obtenus sont représentés dans le tableau III.9.

Tableau III.9. La conductivité électrique des différentes formulations préparées par CN/GX

N° de formulation	FXc1	FXc2	FXc3	FXc4	FXc5
La conductivité (mS/cm)	2.89	3.45	3.916	3.10	3.34

Les résultats de mesure de la conductivité électrique montrent que la conductivité de toutes les émulsions formulées est élevée (mS/cm) ce qui montre que la phase continue est une phase aqueuse.

Pour la méthode de dilution, une quantité de l'émulsion préparée a été introduite dans un tube à essai contenant de l'eau. Après un certain temps, nous avons remarqué une dispersion facile de l'émulsion dans l'eau ce qui confirme que la phase continue est aqueuse, ce test est réalisé pour toutes les formulations.

III.3.2.3. Etat microscopique

L'examen microscopique a été réalisé à l'aide d'un microscope optique avec un agrandissement de 1000 fois directement après formulation. Pour une meilleure dispersion de l'émulsion, l'échantillon a été placé entre une lame et lamelle. Les vues microscopiques des formulations sont représentées sur la figure III.12.

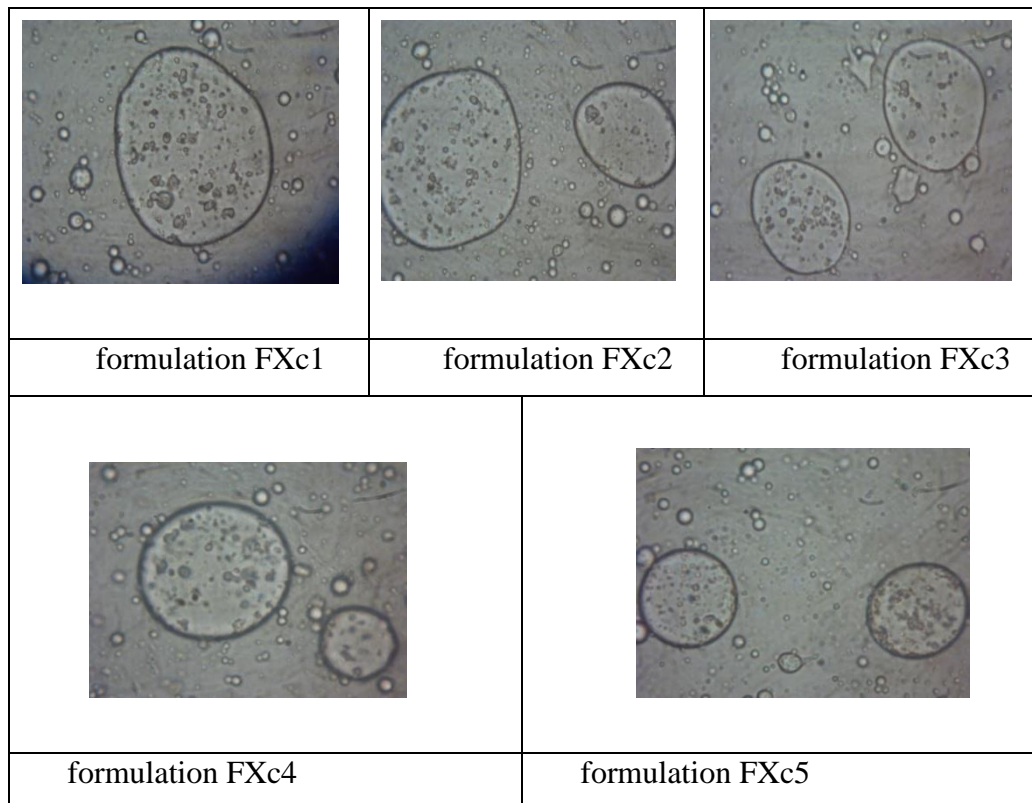


Figure III.12. Vues microscopiques des émulsions E/H/E préparées par le mélange CN/GX.

Discussion

L'examen microscopique des différentes émulsions préparées montre bien la dispersion des gouttelettes d'eau internes dans les globules d'huile qui est elle-même dispersée dans une phase aqueuse externe. Étant donné que la concentration en CN est fixée, on remarque que la taille des gouttelettes diminue en fonction de la concentration en GX. Les gouttelettes des émulsions FXc4 et FXc5 préparées par une concentration élevée en GX sont caractérisées par une taille plus faible que celle des émulsions FXc1, FXc2 et FXc3 préparées par une faible concentration en GX. Comme indiqué précédemment la GX ne s'adsorbe pas aux interfaces, cette diminution de la taille des gouttelettes peu être dû à l'augmentation de la viscosité de la phase extérieur qui en exerçant une pression sur le fluide pendant la deuxième étape d'émulsification permet de réduire la taille des gouttelettes multiples.

III.3.2.4. Stabilité à la centrifugation

Les émulsions préparées ont été soumises à une série de vitesses de centrifugation allant de 1000 à 3000 tours/minute, pendant 5 minutes. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.10.

Tableau III.10. Stabilité des émulsions multiples E/H/E préparées par CN/GX à différentes vitesses de centrifugation.

vitesses de centrifugation	N° de formulation				
	FXc1	FXc2	FXc3	FXc4	FXc5
1000 tr/min	+	+	+	+	+
2000 tr/min	+ -	+	+	+	+
3000 tr/min	-	- +	+	+	+

- : séparation de phase; + - : légère séparation ; + : stable

Discussion

L'analyse de ce tableau montre que toutes les émulsions préparées ont gardées une bonne stabilité à différentes vitesses de centrifugation à l'exception de la formulation FXc1. En comparant ces résultats à celle obtenu par la GX seul on peut conclure que la CN améliore considérablement la stabilité des émulsions doubles E/H/E. la CN est une protéine qui s'adsorbe aux interfaces eau/huile tandis que la GX, un polysaccharide qui ne s'adsorbe pas aux interfaces, il forme un réseau épais qui couvre les gouttelettes et empêche de ce fait leur déplétion floculation [67,68].

III.3.2.5. Etude de stabilité accélérée à différentes températures de stockage

Pour réaliser ce test, des échantillons de chaque formulation ont été stockés à différentes températures : 25°C et 40°C, pendant 20 jours. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.13.

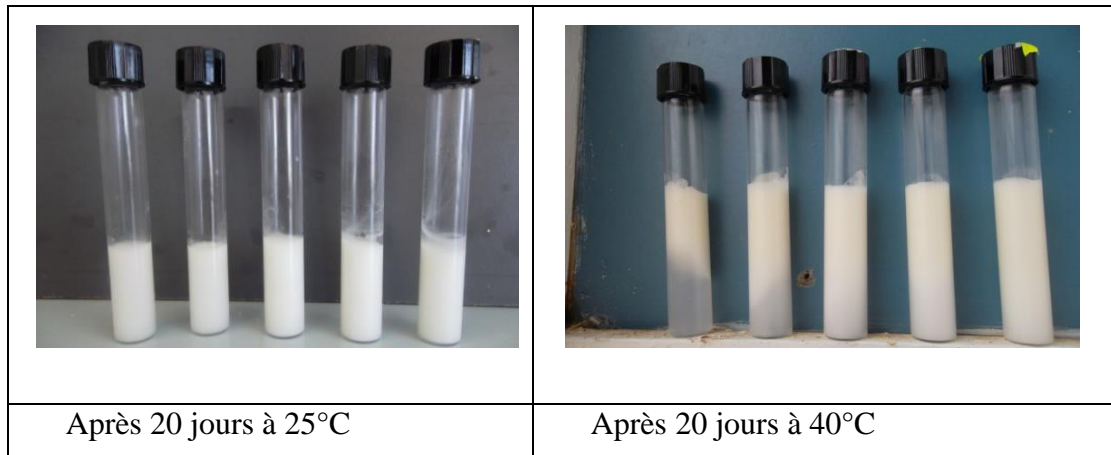


Figure III.13. Aspect des émulsions multiples E/H/E préparées par un mélange de CN/GX

Discussion

On remarque après 20 jours de stockage que les formulations FXc1 et FXc2 préparées par une faible concentration en GX, sont instables à 40°C et les formulations FXc3, FXc4 et FXc5 ont gardé leurs stabilités à la même température de stockage. A température ambiante (25°C), toutes les formulations ont resté stables.

En conclusion les émulsions préparées avec une concentration importante en polysaccharide ont gardé une bonne stabilité à différente température de stockage ce qui confirme les résultats obtenues par centrifugation. L'ajout de la CN à améliorer la stabilité des émulsions doubles E/H/E comme le montre la figure III.14.

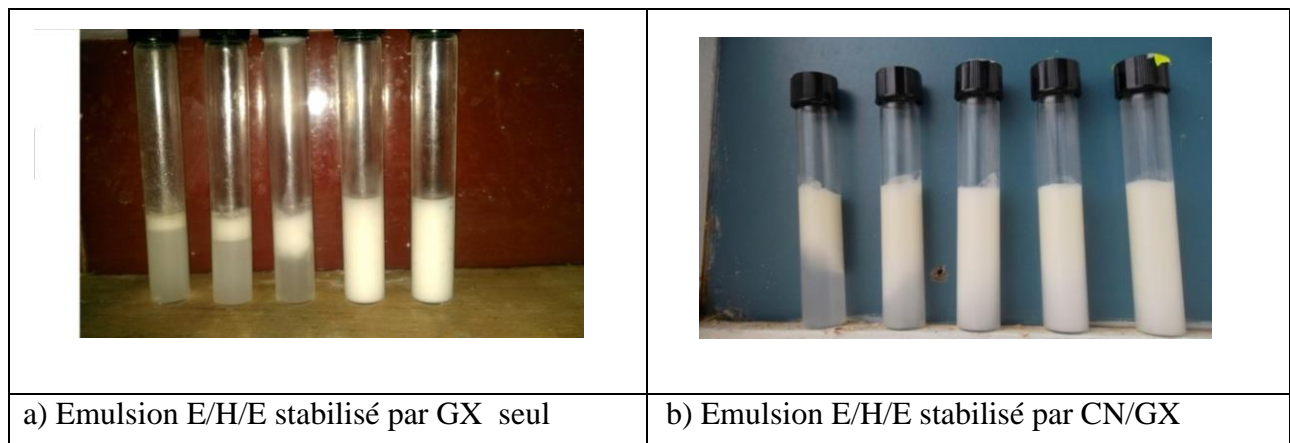


Figure III.14. Stabilité des émulsions multiples E/H/E préparées par GX seul et par un mélange de (CN/GX)

III.3.2.6. Indice de crémage

L'indice de crémage est déterminé à partir des observations macroscopiques des émulsions préparées au repos à températures de stockage 40°C pendant 20 jours de stockage. La variation de l'indice de crémage en fonction du temps est représentée sur la figure III.15.

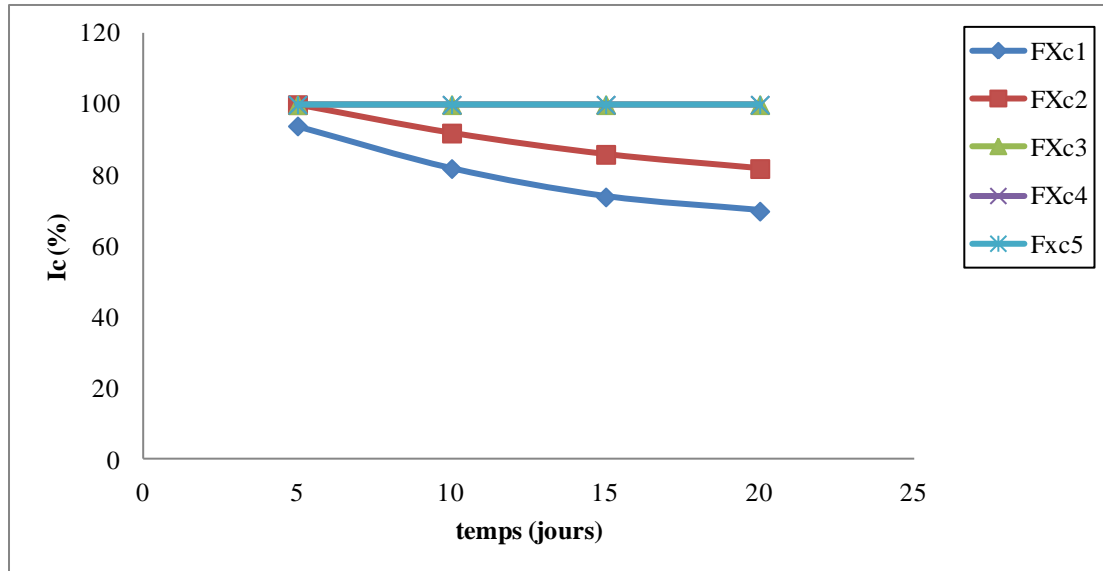


Figure III.15. Variation de l'indice de crémage en fonction de temps des émulsions multiples E/H/E préparées par GX à 40°C

Discussion

Les résultats obtenus montrent qu'après 20 jours de stockage à 40°C, l'indice de crémage des différentes formulations augmente avec l'augmentation de la concentration en GX. Les formulations FXc3, FXc4 et FXc5 qui étaient préparées par des concentrations importantes en GX sont stables (I_c égale à 100%), D'autre part, les formulations FXc1 et FXc2 sont instables.

III.3.2.7. Analyse rhéologique

Pour étudier l'effet de la concentration en polysaccharides sur la viscosité des émulsions multiples préparées, une mesure de la viscosité apparente (η) a été réalisée à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.16.

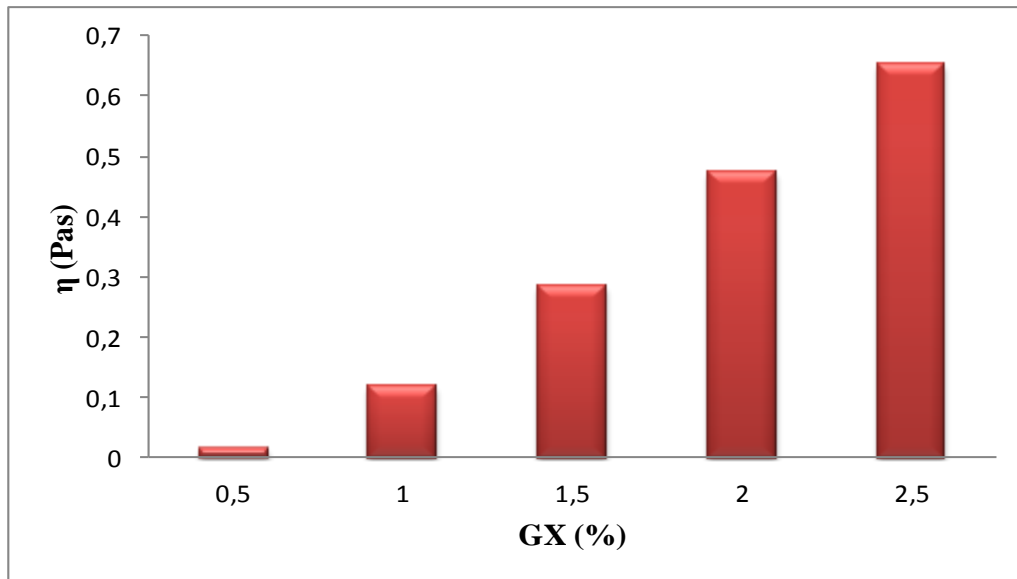


Figure III.16. La variation de la viscosité apparente des émulsions multiples E/H/E préparées par CN/GX en fonction de la concentration en GX (CN consante).

Dans le but de définir le type de fluide et le comportement rhéologique des émulsions multiples formulées, des mesures de la viscosité apparente (η) et de contrainte de cisaillement (τ) en fonction des vitesses de cisaillement ont été également réalisé et sont représentés respectivement sur la figure III.17 et III.18.

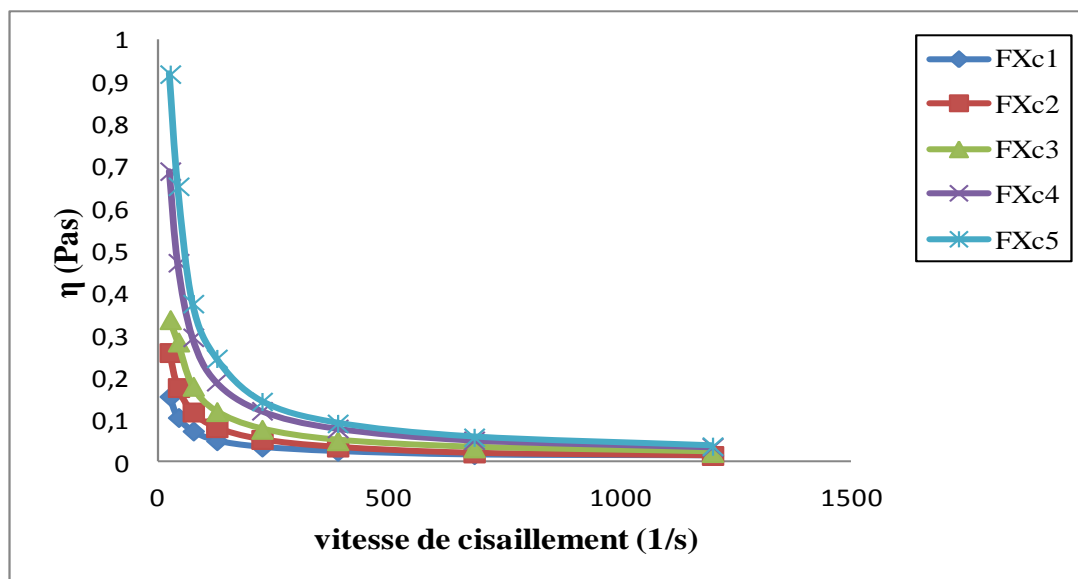


Figure III.17. Variation de la viscosité apparente des émulsions multiples E/H/E préparées par CN/GX en fonction des vitesses de cisaillement.

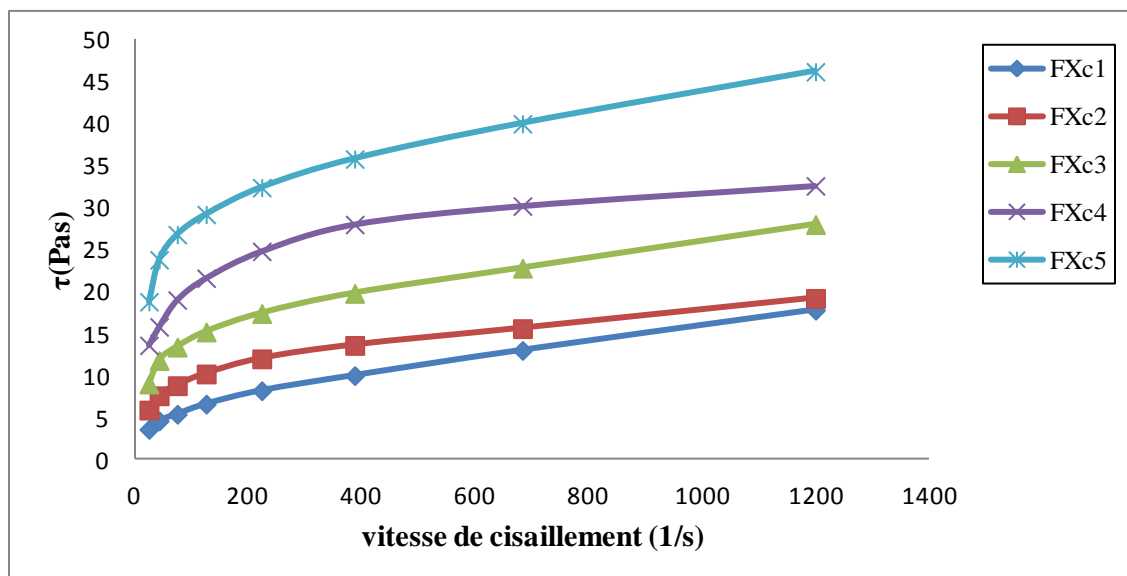


Figure III.18. Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des émulsions multiples E/H/E préparées par CN/GX

Discussion

La figure III.16 montre que la viscosité apparente des émulsions multiples E/H/E formulées augmente avec l'augmentation de la concentration en GX. On remarque que les formulations FXc3, FXc4 et FXc5 préparées par des concentrations importantes en GX présentent des valeurs de viscosité supérieures que les autres formulations.

L'examen de la figure III.17 montre que la viscosité apparente des émulsions multiples préparées diminue en fonction de la vitesse de cisaillement, et il est clair dans la figure III.18 que la valeur de la contrainte de cisaillement a une tendance croître avec la vitesse de cisaillement. De ce fait nous pouvons conclure que les émulsions obtenues sont de type fluide non newtonien d'un comportement rhéofluidifiant.

En conclusion la viscosité des émulsions doubles E/H/E préparées par un mélange de CN/GX suit la viscosité de la phase aqueuse extérieure qui en fonction de la concentration en polysaccharide.

III.4. Interprétation des résultats

La stabilité des émulsions multiples E/H/E préparées par la GX en utilisant le procédé par étape dépend de la concentration en polysaccharide présente dans la phase aqueuse extérieur.

La GX ne s'adsorbe pas à l'interface, elle améliore la stabilité des émulsions par l'augmentation de la viscosité de la phase extérieure. L'émulsification dans la deuxième étape peut être due au tensioactif lipophile présent dans l'émulsion primaire. Cependant, les émulsions stabilisées par la pectine ont présenté une séparation de phase immédiatement après formulation. Cette instabilité peut être probablement due à la faible viscosité de la phase aqueuse extérieure.

Par ailleurs, l'élaboration des émulsions multiples E/H/E à base de mélange CN/GX par le même procédé a montré que les émulsions obtenues sont plus stables que celles préparées par la GX seule. Donc il est possible de formuler des émulsions doubles stables en utilisant de la GX seule ou en combinaison avec une protéine et cela en utilisant le procédé par étape. En conclusion, la stabilité des émulsions multiples préparées peut être classée par ordre croissant, $(CN/GX) > GX > P$.

IV. Formulation des émulsions multiples E/H/E stabilisées par des polysaccharides par le procédé par étape « one batch »

IV.1. Formulation et caractérisation des émulsions multiples E/H/E stabilisées par GX

IV.1.1. Protocole expérimental

Le procédé choisi pour faire ce type de formulation est le procédé par étape « one batch » [47]. Cette méthodologie est effectivement basée sur le procédé classique en deux étapes mais on va s'affranchir ici des transvasements, en effectuant les deux émulsifications dans une même cuve qui comporte une phase huileuse supérieure contenant le tensioactif lipophile « Span60 », et une phase aqueuse inférieure contenant la GX. Elle s'appuie sur le positionnement judicieux de l'homogénéiseur dans l'une des phases ou l'autre, et cela ce qui permet de contrôler la dispersion et d'imposer le type d'émulsion [47].

La première étape consiste à fabriquer l'émulsion E/H en positionnant l'homogénéiseur dans la phase huileuse supérieure à une vitesse de 4500 tours/minute pendant 5 minutes à température ambiante. L'agitation provoque l'incorporation et la dispersion d'eau depuis la phase inférieure vers la phase supérieure. Dans la deuxième étape, l'homogénéiseur est placé dans la phase aqueuse inférieure à une vitesse de 8000 tours/minute pendant 5 minutes. L'émulsion E/H est cette fois-ci dispersée dans la phase aqueuse, formant une émulsion multiple E/H/E qui, finalement, occupera la totalité du volume. La composition des émulsions multiples préparées est donnée dans le tableau III.11.

Tableau III.11. Composition des émulsions multiples E/H/E stabilisées par GX seul.

Composition	N° de formulation				
	FXd1	FXd2	FXd3	FXd4	FXd5
<u>Phase huileuse</u>					
Huile d'olive	19.5%	19.5%	19.5%	19.5%	19.5%
Span 60	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
<u>Phase aqueuse</u>					
Benzoate de sodium	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
GX	0.2%	0.3%	0.4%	0.5%	0.6%
Eau	79.6%	79.5%	79.4%	79.3%	79.2%
Observation	H	H	H	H	H
pH	6.49	6.47	6.38	6.27	6.13

H : homogène ;

IV.1.2. Caractérisations physico-chimiques des émulsions multiples E/H/E préparées par GX

IV.1.2.1. Etat macroscopique

Les émulsions obtenues sont des émulsions homogènes caractérisées par un aspect laiteux et aqueux avec une viscosité variable selon la concentration en GX.

L'émulsion FXd1 est caractérisée par une faible consistance, les émulsions FXd2 et FXd3 sont caractérisées par une consistance moyenne classée selon l'ordre de la concentration en GX, alors que les formulations FXd4 et FXd5 sont caractérisées par une consistance plus élevée dû à la concentration importante en GX comme le montre la figure III.19.



Figure III.19. Aspect des émulsions multiples E/H/E préparées par GX directement après la formulation.

IV.1.2.2. Sens de l'émulsion

Deux méthodes ont été utilisées pour connaître la nature des émulsions formulées : la mesure de la conductivité électrique et la méthode par dilution.

La conductivité d'une émulsion est directement liée à la conductivité de la phase continue. Les résultats de mesure de la conductivité électrique des émulsions obtenus sont représentés dans le tableau III.12.

Tableau III.12. La conductivité électrique des différentes formulations préparées par GX

N° de formulation	FXd1	FXd2	FXd3	FXd4	FXd5
La conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	651	769	727	890	557

Les résultats de mesure de la conductivité électrique montrent que la conductivité de toutes les émulsions est élevée ce qui montre que la phase continue est une phase aqueuse.

Pour la méthode de dilution, une quantité de l'émulsion préparée a été introduite dans un tube à essai contenant de l'eau. Après un certain temps, nous avons remarqué une dispersion facile de l'émulsion dans l'eau ce qui confirme que la phase continue est aqueuse, ce test est réalisé pour toutes les formulations.

IV.1.2.3. Examen de microscopie

L'examen microscopique a été réalisé à l'aide d'un microscope optique avec un agrandissement de 1000 fois directement après la formulation. Pour une meilleure dispersion de l'émulsion, l'échantillon a été placé entre une lame et lamelle. Les vues microscopiques des formulations sont représentées sur la figure III.20.

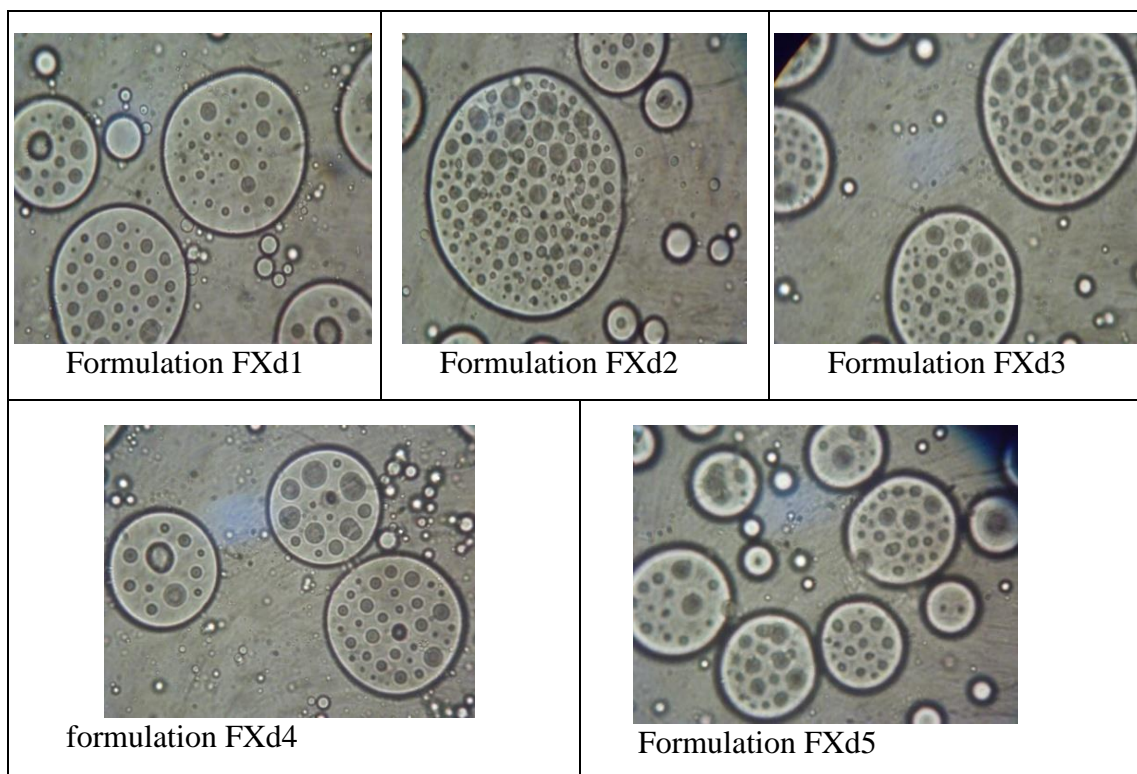


Figure III.20. Vues microscopiques des émulsions multiples E/H/E préparées par GX.

Discussion

L'examen microscopique montre que toutes les formulations sont des émulsions doubles bien chargées en gouttelette d'eau à l'intérieur avec un nombre de globule varié d'une formulation à l'autre.

Par ailleurs, on peut observer une certaine différence dans la taille des gouttelettes liée à la variation de la concentration en GX. En effet, il semble que les gouttelettes des formulations FXd1, FXd2 et FXd3 ont une taille plus élevée que celles des formulations FXd4 et FXd5. Ceci peut venir du fait que l'effet de l'agitation se porte de moins en moins sur les gouttelettes d'eau interne et l'augmentation de la viscosité de la phase externe.

Comme expliqué précédemment, étant donné que la GX est un polysaccharide qui ne s'adsorbe pas aux interfaces [103], la présence de film interfacial autour des gouttelettes des

émulsions peut être due à l'excès du tensioactif lipophile «Span60» qui s'adsorbe à l'interface E/H et H/E au même temps.

IV.1.2.4. Stabilité à la centrifugation

Les émulsions préparées ont été soumises à une série de vitesses de centrifugation allant de 1000 à 3000 tours/ minute, pendant 5 minutes. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.13.

Tableau III.13. Test de stabilité à différentes vitesses de centrifugation des émulsions multiples E/H/E préparées par GX

Vitesses de centrifugation	N° de formulation				
	FXd1	FXd2	FXd3	FXd4	FXd5
1000 tr/min	±	±	+	+	+
2000 tr/min	-	±	±	+	+
3000 tr/min	-	-	±	+	+

- : séparation de phase; ±: légère séparation ; + : stable

Discussion

Les résultats obtenus montrent que la stabilité des émulsions doubles formulées dépend de la concentration en GX. Plus la concentration en GX augmente plus la stabilité des émulsions formulées augmente. La formulation FXd1 préparée par une faible concentration en GX a présenté une séparation de phase à faible vitesse de centrifugation, les formulations FXd2 et FXd3 ont présenté une séparation de phase à une vitesse de centrifugation élevée, alors que les formulations FXd4 et FXd5 ont gardées une bonne stabilité à différentes vitesses de centrifugations et cela est dû à la concentration importante en GX.

IV.1.2.5. Etude de stabilité accélérée à différentes températures de stockage

Pour réaliser ce test, des échantillons de chaque formulation ont été stockés à différentes températures : 25°C et 40°C, pendant 20 jours. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.21.

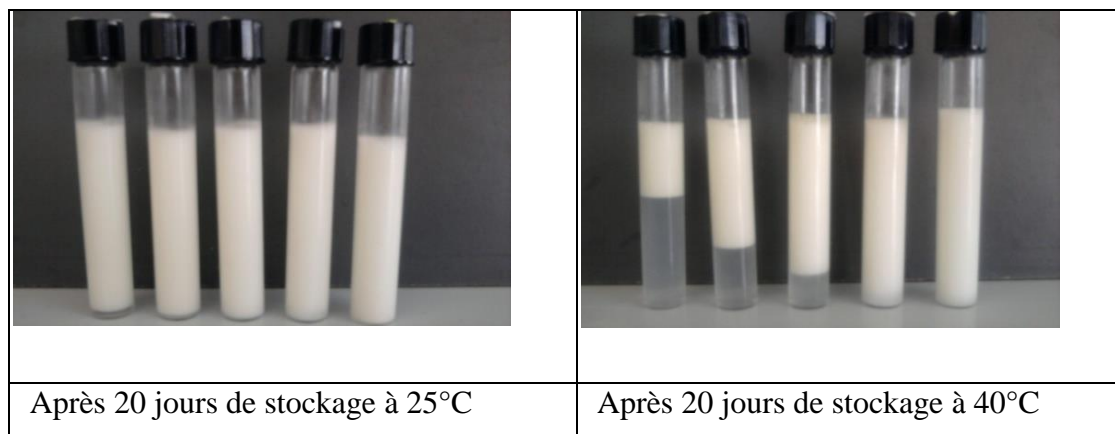


Figure III.21. Aspect des émulsions multiples E/H/E préparées par GX à différentes températures de stockage.

Discussion

L'analyse de ces résultats montre qu'après 20 jours de stockage, les formulations FXd1, FXd2 et FXd3 préparée par une faible concentration en GX, sont instable à 40°C et les formulations FXd4 et FXd5 préparées par des concentrations élevées en GX ont gardé une bonne stabilité à la même température de stockage. Cependant, à 25°C, toutes les formulations ont gardé une bonne stabilité sauf la formule FXd1 qui a présenté une légère séparation de phase comme le montre le figure (III.21).

IV.1.2.6. Indice de crémage

L'indice de crémage est une grandeur déterminée à partir des observations macroscopiques des émulsions préparées à différentes températures de stockage (25°C et 40°C) pendant 20 jours.

La variation de l'indice de crémage en fonction du temps est représentée sur la figure III.22.

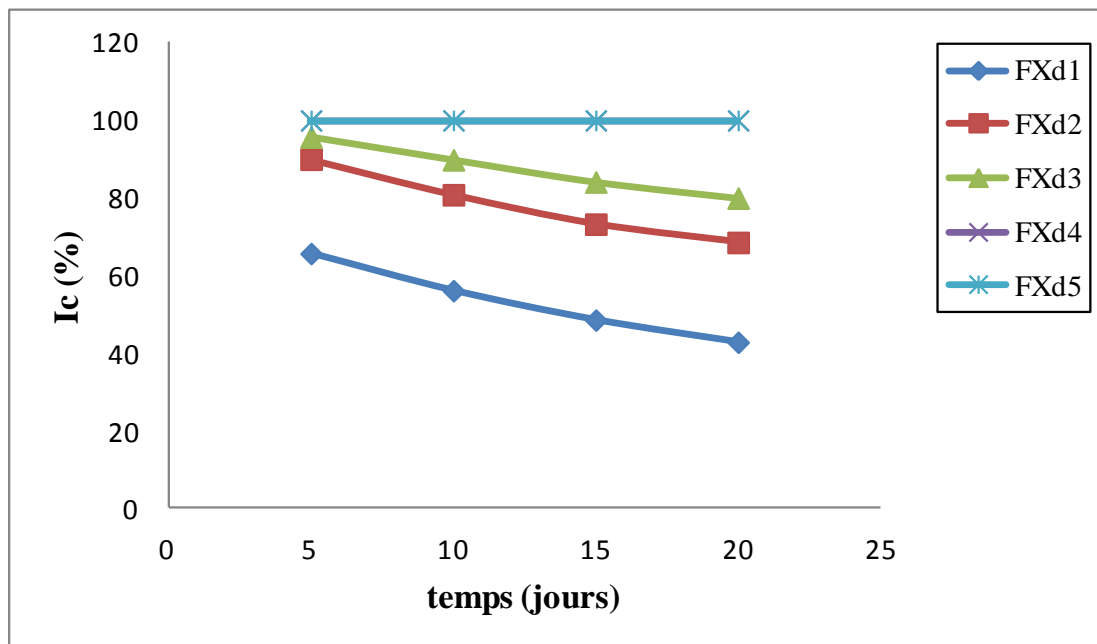


Figure III.22. La variation de l'indice de crémage des émulsions multiples E/H/E en fonction de temps à 40°C

Discussion

L'examen de cette figure montre qu'après 20 jours de stockage à 40°C, l'indice de crémage des différentes formulations augmente avec l'augmentation de la concentration en GX ($Ic1 < Ic2 < Ic3 < Ic4$ et $Ic5$), notant que les formulations FXc4, FXc5 préparées avec une concentration élevée en GX ont gardé une bonne stabilité (IC égal à 100%), d'autre part cet indice diminué abondamment de formulation à l'autre en fonction de temps.

IV.1.2.7. Analyse rhéologique

Pour étudier l'effet de la concentration en GX sur la viscosité des émulsions multiples réparées, des mesures de la viscosité apparente en fonction de la concentration en GX ont été réalisées à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.23.

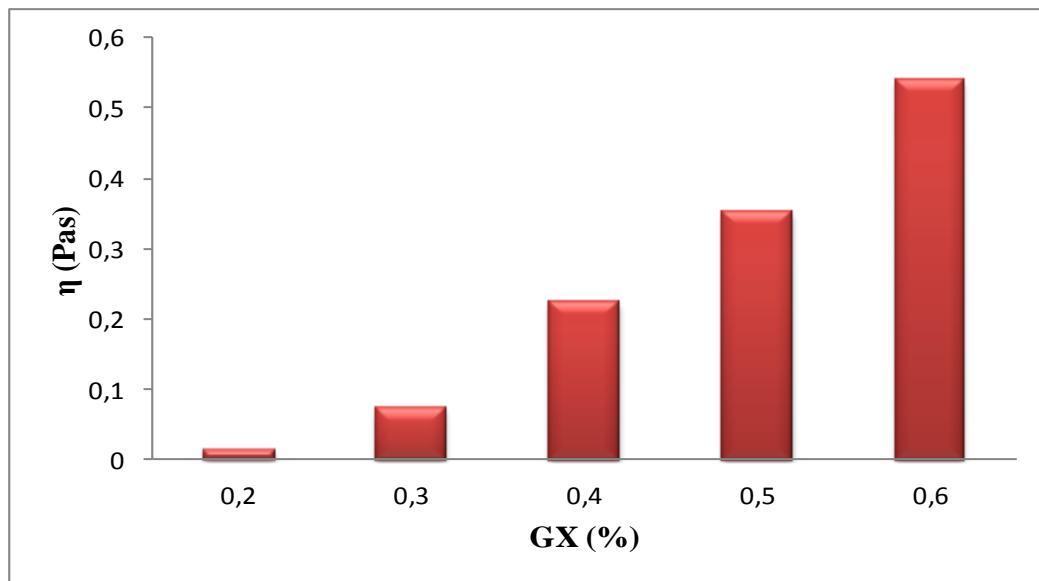


Figure III.23. La variation de la viscosité apparente des émulsions E/H/E en fonction de la concentration en GX

Pour définir le type des fluides et le comportement rhéologique des émulsions formulées, des mesures de la viscosité apparente et de contrainte de cisaillement ont été également réalisé en fonction des vitesses de cisaillement, les résultats sont présentés sur les figures (III.24 et III.25) respectivement.

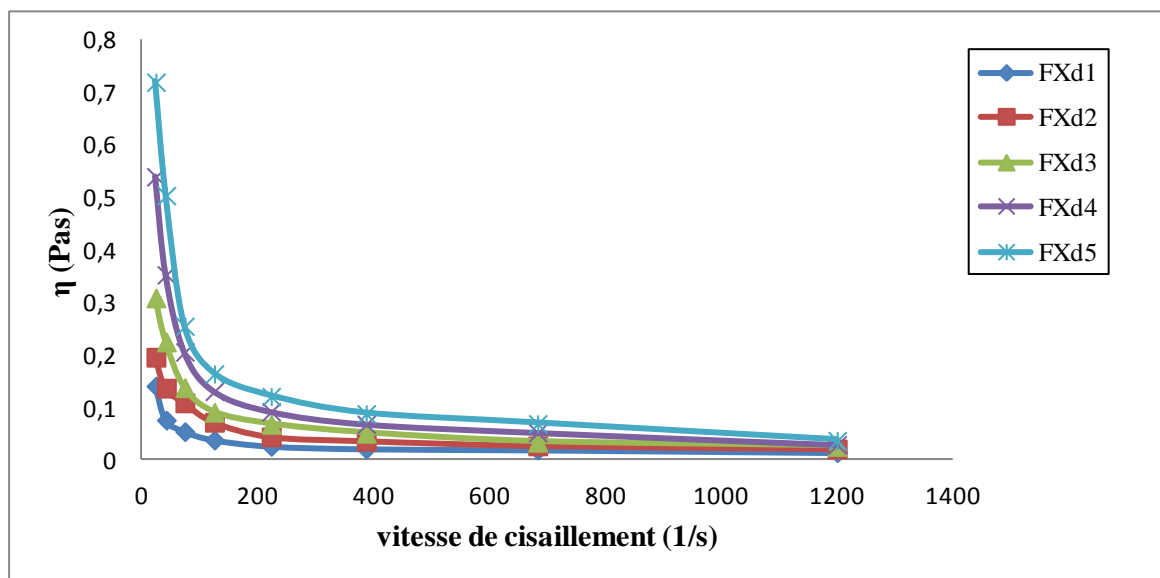


Figure III.24. La variation de la viscosité apparente des émulsions E/H/E préparées par GX en fonction des vitesses de cisaillement.

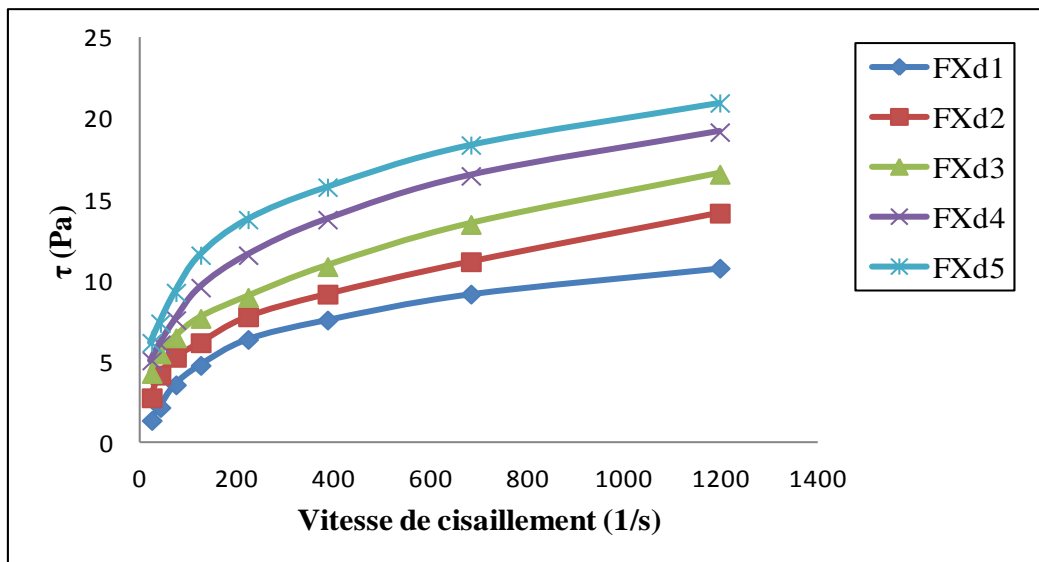


Figure III.25. Le rhéogramme (la variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement) des émulsions multiples E/H/E préparé par GX.

Discussion

La figure III.23 montre que la viscosité apparente des différentes formulations augmente avec l'augmentation de la concentration en GX. Les formulations FXd4 et FXd5 préparées par des concentrations importantes en GX présentent des valeurs de viscosité supérieures que les autres formulations.

L'examen de la figure III.24 montre que la viscosité apparente pour toutes les formulations diminue en fonction de la vitesse de cisaillement. La figure III.25 montre que le rhéogramme dont la concavité est tournée vers le bas c'est-à-dire la valeur de la contrainte de cisaillement va en croître avec la vitesse de cisaillement. De ce fait nous pouvons conclure que les émulsions obtenues sont de type fluide non newtonien d'un comportement rhéofluidifiant (pseudo-plastique).

IV.2. Formulation des émulsions multiples E/H/E stabilisées par la pectine

IV.2.1. Protocol expérimental

Pour étudier l'effet de la nature du polysaccharide sur la stabilité des émulsions multiples E/H/E, la GX était remplacée par un autre polysaccharide, c'est la pectine (P). Le procédé utilisé est le procédé par étape « one batch ». Afin d'étudier l'effet de la concentration de la pectine sur la stabilité des émulsions doubles, différentes émulsions avec différentes concentrations en polysaccharide ont été préparées. Les compositions des émulsions multiples préparées par pectine sont données dans le tableau III.14.

Tableau III.14. Composition des émulsions multiples stabilisées par la pectine.

Composition	N° de formulation				
	FXe1	FXe2	FXe3	FXe4	FXe5
<u>Phase huileuse</u> Huile d'olive Span 60	19.5%	19.5%	19.5%	19.5%	19.5%
	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
<u>Phase aqueuse</u> Benzoate de sodium Pectine Eau	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
	0.2%	0.3%	0.4%	0.5%	0.6%
	79.6%	79.5%	79.4%	79.3%	79.2%
Observation	H	H	H	H	H
PH	6.14	6.05	5.88	5.84	5.79

H : homogène ;

IV.2.2 Caractérisations physico-chimiques des émulsions stabilisées par la Pectine

IV.2.2.1. Etat macroscopique

Les émulsions obtenues sont caractérisées par un aspect aqueux et laiteux d'une très faible viscosité. Toutes les formulations préparées sont des émulsions instables qui ont présentés une séparation de phase après quelque minute de leurs préparations, et cela peut être dû à la faible concentration en pectine comme le montre la figure III.26.

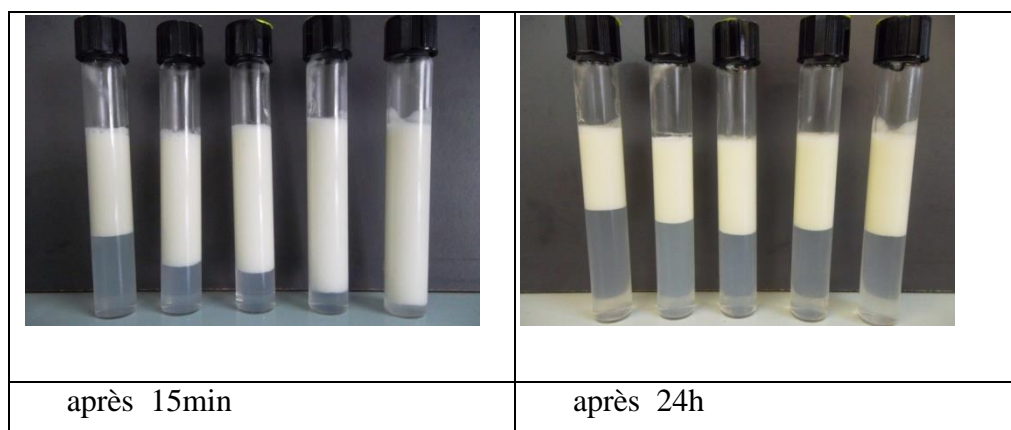


Figure III.26. Aspect des émulsions multiples E/H/E préparées par la pectine.

IV.1.2.2. Sens de l'émulsion

Deux méthodes ont été utilisées pour connaître la nature des émulsions formulées : la mesure de la conductivité électrique et la méthode par dilution.

Les résultats de mesure de la conductivité électrique des émulsions obtenus sont représentés dans le tableau III.15.

Tableau III.15. La conductivité électrique des différentes formulations préparées par la pectine

N° de formulation	FXe1	FXe2	FXe3	FXe4	FXe5
La conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	760	864	888	967	1201

Les résultats de mesure de la conductivité électrique montrent que la conductivité de toutes les émulsions est élevée ce qui montre que la phase continue est une phase aqueuse.

Pour la méthode de dilution, une quantité de l'émulsion préparée a été introduite dans un tube à essai contenant de l'eau. Après un certain temps, nous avons remarqué une dispersion facile de l'émulsion dans l'eau ce qui confirme que la phase continue est aqueuse, ce test est réalisé pour toutes les formulations.

IV.3. Interprétation des résultats

Cette étude a montré qu'il est possible de formuler des émulsions multiples E/H/E stables en utilisant la GX seul sans tensioactif hydrophile et cela en utilisant le procédé par étape « one butch ». La stabilité de ces émulsions est liée directement à la concentration de la GX dans la phase aqueuse interne et externe. Cependant, les émulsions formulées à base de pectine ont présenté des phénomènes d'instabilité après quelques minutes de leurs préparations. La pectine donne des solutions d'une viscosité relativement faible par rapport à celle préparées par les gommes telle que la GX [70]. Donc, on peut conclure que la pectine malgré ces propriétés émulsifiantes et épaississantes n'a pas donné des émulsions multiples stables. Par contre la GX en augmentant seulement la viscosité de la phase aqueuse a permis de stabiliser les émulsions multiples E/H/E. En conclusion, les stabilités des émulsions obtenues par ce procédé, ont pu être classées par ordre croissant, GX > Pectine.

V. Conclusion

Les résultats obtenus montrent qu'il est possible de formuler des émulsions multiples E/H/E stables en utilisant un polyssaccharide seul sans tensioactif hydrophile par le procédé classique en deux étapes ou le procédé par étape « one batch ». La GX donne de meilleurs résultats par rapport à la pectine malgré ses propriétés émulsifiantes limitées. L'ajout de la CN dans la phase aqueuse externe des émulsions doubles à améliorer également la stabilité des émulsions formulées.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les émulsions multiples ont une application potentielle en tant que support des systèmes de livraison pour la libération d'une substance active. L'élaboration de ces émulsions est limitée par leur instabilité inhérente qui reste une tâche difficile pour le chercheur. Cela nécessite des moyens de caractérisation plus poussés.

Dans le cadre de ce projet de fin d'études, la formulation des émulsions doubles ainsi que l'effet de différents facteurs pouvant influencer leur stabilité, ont été abordés. Les facteurs retenus sont les concentrations des différents biopolymères, à savoir la gomme xanthane, la pectine et le caséinate de sodium ainsi que le procédé de formulation.

Pour ce faire, et selon une méthodologie bien déterminée, deux procédés de formulation ont été envisagés: L'un est fondé sur l'émulsification en deux étapes «one batch» et l'autre c'est le procédé classique en deux étapes. Les moyens de caractérisations des systèmes obtenus sont concrétisés par des études physico-chimiques, l'étude de viscosité et les études microscopiques.

À partir de cette étude, on peut conclure que l'élaboration des émulsions multiples à base de GX par le procédé par étapes « one batch » donne une valeur de viscosité importante et une meilleure stabilité à différente température de stockage et différente vitesse de centrifugation par rapport à celles qui préparées par le procédé classique en deux étapes. En effet, dans les deux procédés, la substance de la pectine n'a pas permis de formuler des émulsions multiples stables.

Cependant, le mélange (CN/GX) a permis d'améliorer la stabilité des émulsions E/H/E par leurs propriétés émulsifiantes/stabilisantes. La CN par ses propriétés émulsifiantes peut donner de petites gouttelettes en formant un film interfaciale rigide au cours du processus d'émulsification ce qui permet de protéger les gouttelettes d'eau encapsulés à l'intérieure, d'autre part, la GX génère un réseau d'épaississement étendu, qui induit une viscosité élevée, ce qui ralentit le mouvement des gouttelettes et empêche leur déplétion floculation.

Sachant que les émulsions multiples sont des systèmes très instables, cette étude a montré qu'il est possible de préparer des émulsions multiples stables pour une durée considérable en utilisant un polysaccharide seul sans tensioactif hydrophile ou un mélange de polysaccharide et de protéine.

A l'issue de cette étude, on peut faire les recommandations suivantes :

Utiliser d'autres procédés de formulation.

Utiliser d'autres moyens de caractérisation (étude rhéologique, microscopie électronique à balayage, zétamétrie.....) et cela pour mieux comprendre les interactions qui existent entre les constituants des émulsions multiples.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Julie GUERY : emulsions doubles cristallisables : stabilité, encapsulation et relargage ; thèse de doctorat de l'université Paris VI 2006
- [2] Eléonore Bouyer ^{a,b}, Ghazlene Mekhloufi ^{a,b}, Véronique Rosilio ^{a,b}, Jean-Louis Grossiord ^{a,b}, Florence Agnely ^{a,b} : Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field?; International Journal of Pharmaceutics.
- [3] Croguennoc P., Durand D., Nicolai T., and Clark A., Phase Separation and Association of Globular Protein Aggregates in the Presence of Polysaccharides: 1. Mixtures of preheated β -Lactoglobulin and κ -Carrageenan at Room Temperature. *Langmuir*, 2001, 17, 4372-4379.
- [4] Tuinier R., ten Grotenhuis E., Holt C., Timmins P.A., and de Kruif C.G., Depletion interaction of casein micelles and an exocellular polysaccharide. *Physical Review E*, 1999, 60, 848-856.
- [5] <http://dictionnaire.sensagent.com/%C3%A9mulsion/fr-fr/#G-C3-A9n.C3>, (25/05/2011)
- [6] M .P .RODRIGUEZ ROJAS: Emulsification en cuve agitée, thèse de l'université l'institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
- [7] Olivier Doumeix : Opérations unitaires en génie biologique. 1. Les émulsions
- [8] CABANE BERNARD: liquides: solution, dispersion, émulsion, gels: [ch 15,p 240-243].édition dunod, paris, 2003.
- [9] M. Rosen: « Surfactants and Interfacial Phenomena », 3rd Ed., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [10] préparations d'emulsions par inversion de phase induite par agitation, thèse d'université henri poincaré-nancy 1 2010.
- [11] Gibbs: J. W. The collected work of J. W. Gibbs. Longman's, Green, (1931).

- [12] K.TEIXEIRA DA SILVA DE LA SALLES: approche thermodynamique et cinétique de l'extraction à deux phases aqueuses a l'aide de tension actif non ioniques, thèse de institut national polytechnique de Toulouse, 2004.
- [13] JEAN-LOUIS SALAGER: surf actifs : types et usages, cahier firp n° f300-a, université de los Andes, version 2 (2002).
- [14] A. BOUMENIR: effet de l'interaction des tensionactifs sur la stabilité d'une émulsion multiple. Mémoire de C.U.médea -2002.
- [15] CHLOÉ GIARDI: synthèse de surfs actifs à base de polyoxazoline propriétés physicochimiques et formulation, thèses de l'école nationale supérieure de chimie de Montpellier, 2011
- [16] ^{a, b, c, d, e} et ^fYuzhuo Li, *Microelectronic applications of chemicalmechanicalplanarization*, Wiley Interscience, 2008, 734 p. (ISBN 0471719196, 9780471719199, [lire en ligne \[archive\]](#))
- [17] ^{a, b, c} et ^d YoshikiyoMoroi, *Micelles: theoretical and applied aspects*, Springer, 1992, 252 p. (ISBN 0306439964, 9780306439964, [lire en ligne \[archive\]](#)).
- [18] M. TIR: traitement des émulsion d'huiles de couple par floculation-electroflottation et electro-floculation "étude comparative" mémoire magister de c.u.medea.
- [19] DAUVERGNE Julien : Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs utilisables pour la cristallisation 2D sur film lipidique et l'étude des protéines membranaires.; these présentée à l'Université d'Avignon et des Pays du Vaucluse pour obtenir le diplôme de DOCTORAT.
- [20] BANCROFT WD (1913): the theory of emulsification, journal of physical chemistry, vol. 17,pp. 501
- [21] Griffin WC, Classification of Surface-Active Agents by HLB, Journal of the Society of Cosmetic Chemists 1 (1949): 311
- [22] <http://www.surface.akzonobel.com/bulletins/newlogoemulsions.pdf> [archive].

- [23] <http://lespetitesmagies.forumactif.com/techniques-f54/emulsions-eau-dans-huile-et-huile-dans-eau-t5975.htm>
- [24] Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales, thèse présentée à l'université bordeaux I école doctorale des sciences chimiques, 2004.
- [25] R.KUMAR, M.S.KUMAR, N.MAHADEVAN: multiple emulsions: a review, international journal of recent advances in pharmaceutical research, 2012.
- [26] E.A.PARUTA TUARAZ: émulsion inverse très concentrées, thèses de l'université de l'institut national polytechnique de Lorraine, 2010;
- [27] HANS MOLLET, ARNOLD GRUBENMANN: formulation technology: emulsion, suspensions, solid forms (chap 2, p 63) ;wiley-vch, 2001
- [28] Master 2 Concepts Fondamentaux de la Physique : Chapitre IV : Emulsions [archive] - Cours de Sylvie Hénon, 2010-2011 [PDF]
- [29] Bourrel, M, Schechter RS. Microemulsions and Related Systems. Surfactant Science Series, Vol. 34. New York: Marcel Dekker (1988)
- [30] Salager JL. Microemulsions. In: Broze G, ed. Handbook of Detergents—Part A: Properties. New York: Marcel Dekker (1999) 253-302.
- [31] GUADALUPE VACA MEDINA: élaboration des émulsions natives issues des graines oleoproteagineuses et transformation catalytique de la fraction lipidique en biolubrifiants ecolabellisables, thèse de institut national polytechnique de toulouse, 2010;
- [32] K DJALLOUL: cours de pharmacie galénique tome I, Edition opu, 1989.
- [33] S.FERARSA, H.BOUCHAABA: étude de la stabilité des émulsions multiples au moyen des mélanges proteines/biopolymeres, mémoire d'Univ Yahia farés. Médéa, 2011.

- [34] T.D. DIMITROVA, T D. GURKOV, N VASSILEVA kinetics of cream formation by the mechanism of consolidation in flocculating emulsions, journal of colloid and interface science,2000.
- [35] M.BONNET: libération contrôlée du magnésium par des émulsions doubles : impact de paramètres de formulation, thèse de l'université l'université bordeaux 1,2008.
- [36] T.FELICIE: conception et mise en oeuvre d'un procédé intensifié continu de micro encapsulation par polycondensation interfaciale, thèse de institut national polytechnique de toulouse, 2009.
- [37] D.N.PETSEV: emulsion: structure, stability and interactions [chap 09, p 353; 354], elsevier, 2004.
- [38] A. KOVÁCS, I. CSÓKA, M. KÓNYA, E. CSÁNYI, A. FEHÉR AND I. ERS: structural analysis of w/o/w multiple emulsions by means of DSc, journal of thermal analysis and calorimetry, 2005.
- [39] L. VERMEIR: formulation and characterization aspects of low fat whipping cream by water/oil/water technology, memoire de Univ gent, 2011.
- [40] H. FERSADOU: étude de la libération de principes actifs depuis les émulsions concentrées : caractérisation et modélisation, thèses de l'institut national polytechnique de lorraine, 2011.
- [41] F. BENAÏSSA: émulsion multiple stabilisées par des hybrides de biopolymères naturels, mémoire de c.u. Yahia farès. Médéa, 2006.
- [42] H.Y. LEEA, M.J. MCCARTHYB, AND S.R. DUNGANA: experimental characterization of emulsion formation and coalescence by nuclear magnetic resonance restricted diffusion techniques, jaocs, vol. 75, no. 4 (1998).
- [43] N. PIERAT : préparations d'émulsions par inversion de phase induite agitation, thèse de l'université université Henri Poincare- Nancy 2010.

- [44] Joachim ALLOUCHE: développement de nouvelles méthodes pour l'élaboration d'émulsions multiples eau/huile/eau, thèse de l'institut national polytechnique de lorraine 2003.
- [45] Nadji Moulai-Mostefa ^a; Amina Boumenir ^a: Journal of Dispersion Science and Technology: Formulation of a Stable Multiple Emulsion via a One-Step Process Using Surface Properties of the Mixed Emulsifiers, Faculty of Sciences and Technology, University of Medea
- [46] Salager et al, 1983b; Miñana-Perez et al., 1999; Salager, 2000b
- [47] S.SEDDARI: formulation et caractérisation rhéologique d'une émulsion multiple a usage pharmaceutique, mémoire C.U. Yahia farés. Médéa, 2001.
- [48] J.P.MARTY, R.GUY: les forme topic (chap 18, p466), edition londres, new york, 1996.
- [49] M. DE LUCA; P. ROCHA-FILHO, J.L. GROSSIORD,A. RABARON , C. : les émulsions multiples, international journal of cosmétique science,1991.
- [50] F. COURNARIE, M.P. SAVELLI, V. ROSILIO, F. BRETEZ, CH.VAUTHIER, J.L GROSSIORD, M.SEILLER: insulin-loaded w/o/w multiple emulsions: comparison of the performances of systems prepared with medium-chain-triglycerides and fish oil, European journal of pharmaceutics and bio pharmaceutics. elsevier, 2004.
- [51] A. ASERIN: multiple emulsions: technology and applications, wiley-interscience, 2007.
- [52] J.FRELICHOWSKA: émulsions stabilisées par des particules solides: études physico-chimiques et évaluation pour l'application cutanée, thèses de l'université de lyon,2009.
- [53] Beissinger et al. (1993)
- [54] Hunter et Bennett (1998)

- [55] ALEXANDRAREID : protection de composés bioactifs hydrosolubles et liposolubles par encapsulation dans une émulsion multiple, thèse à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval, Québec 2010.
- [56] Garti N : progrès dans la stabilisation et le transport phénomènes d'émulsions doubles dans les aliments applications. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 1997; 30:222
- [57] NATHALIE JARROUX: les bio polymères : différentes familles, propriétés et applications; dossier techniques de l'ingénieur, am3580, 2008.
- [58] RAM. A: fundamentals of polymer engineering, ed. plunumpression, New York 1997.
- [59] Hachlef Amina, Hadjadj Fatiha: Synthèse et caractérisation physico-chimie des dérivés d'un biopolymère végétal : application pharmaceutique, Mémoire de fin d'étude d'ingénieure, Université "Dr. Yahia Fares" de Médéa 2009.
- [60] MARIE-CLAUDE GENTÈS: utilisation de complexes formes de pectine et d'isolat de protéines sériques dans la formulation de yogourts brassés, mémoire de l'université Laval Québec, 2007
- [61] <http://french.alibaba.com/goods/polysaccharide-stabilizer-emulsifier.html>
- [62] http://fr.wikipedia.org/wiki/gomme_de_guar (20/05/2011).
- [63] Louiza GHERAIRI : Etude de l'effet de la température sur la stabilité des émulsions à base de caséinate de sodium à l'aide des plans d'expériences, mémoire de fin d'étude de Master, d'université kasdi marbah ouargla, 2011.
- [64] Milas, M.; Rinaudo, M: Conformational investigation on the bacterial polysaccharide xanthan. *Carbohydr. Res.* 1979, 76, 189–196.
- [65] Morris, V. J.; Franklin, D.; I'Anson, K. *Carbohydr. Res.* 1983, 121,
- [66] MARIE-EVE BERTRAND: étude des propriétés gélifiantes et viscosifiantes de systèmes mixtes isolat de protéines de lactosérum polysaccharides en conditions associatives, thèse de université Laval Québec, 2008

- [67] Y. Hemar, M.Tamehana, P.A. Munro, H. Singh: influence of xanthan gum on the formation and stability of sodium caseinate oil in water emulsion; institute of food, nutrition and human health, massey university, private Bag 11222 palmerston North new Zealand, May 2001
- [68] Clément SAIDOU : Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des gommés hydrocolloïdes des écorces de *Triumfetta cordifolia* (tiliacée) et de *Bridelia thermifolia* (Euphorbiacée)
- [69] ROLIN,C., NIELSEN, B.U. & GLAHN, R-E.:pectin. dans : dimitriu, s. polysaccharides: structural diversity and functional versatility (pp.377-431). new york : marcel dekker, inc. (1998)
- [70] LEKBIR Adel : extraction et appréciation des pectines à partir des écorces d'orange et de datte, université El hadj Lakhder – batna
- [71] GAUCHERON, F. (2003): minéraux et produits laitiers. *Éditions tec & doc*, p.56-61 et p.83-85.
- [72] Cristel onesippe. etude des systemes polyelectrolyte /tensioactif en phase aqueuse et a l'interface liquide / gaz
- [73] DICHINSON. E: les colloïdes alimentaires, série sciences de l'ingénieur, collection industries alimentaires et biologiques, ed. masson, paris, 1996.
- [74] CAYOT P. & LORIENT D. 1998a. Propriétés émulsifiantes. In: Structures et technofonctions des protéines du lait, pp. 288-291. Lavoisier, Tec & Doc, Paris.(1998)
- [75] Mathieu J. Initiation à la physicochimie du lait. Tech et Doc ; (1998).
- [76] Ribadeau-Dumas B. Physicochimie et biochimie des protéines du lait. Données récentes. Lait 71,133-139 ; (1991).
- [77] Alais C. Science du lait principes des techniques laitières. 3ème édition 807P ;(1974).
- [78] DICKINSON E. An introduction to food colloids. In: Les colloïdes alimentaires. Oxford science publications, Oxford ;(1996).

- [79] Chen H., 2002, « Chapter 7: Formation and properties of casein films and coating », Protein-Based Films and Coatings, Gennadios A., USA, p. 181-211.
- [80] Kinsella J. E., 1984, « Milk proteins: physicochemical and functional properties », Critical Reviews in Food Sciences and Nutrition, 21(3), p. 197-262.
- [81] Khwaldia K., Perez C., Banon S., Desobry S., et Hardy J., 2004, « Milk proteins foredible films and coatings », Critical Reviews in Food Sciences and Nutrition, 44, p. 239-251.
- [82] Morr C. V., 1986, « Functional properties of milk proteins and their use as food ingredients », Developpments in dairy chemistry, Fox P.F., Elsevier Apllied Science, London, New York, p. 375-399.
- [83] Fox P. F., 1986, « Heat-induced coagulation of milk », Developpments in dairy chemistry, Fox P.F., Elsevier Apllied Science, London, New York, p. 189-228.
- [84] <http://www.chinaadditives.fr/Casinatedesodium.htm>
- [85] MERVEILLE CLAY. N: Etude structurale et rhéologique des systèmes mixtes caseinates/carraghenanes, thèse d'université *du Maine*, 2011
- [86] DAVID LACHKAR: développement d'une nouvelle approche technologique pour le fractionnement du colostrum bovin, thèse d'université Laval Québec, 2009
- [87] ALISON MATALANIS, OWEN GRIFFITH JONES, DAVID JULIAN MCCLEMENTS: structured biopolymer-based delivery systems for encapsulation, protection, and release of lipophilic compounds, food hydrocolloids 25 (2011) 1865-1880
- [88] L.NILSSON,B, adsorption of hydrophobically modified starch at oil/water interface during emulsification, Languir 2006, 22, 87 70- 87 76
- [89] C. Baravian, J. Mougel, F. Caton,A. Durand, characterization of dynamical emulsification process in concentrated condition. AICHE Journal 2007, 53, 1994, 2000.
- [90] E. Dickinson, D.J. McClements, Advances in Food Colloids, chap. 9(Blackie, Glasgow, 1995)
-

- [91] A. Benichou, A. Aserin, N. Garti, *Adv. Colloid Interface Sci.* 108–109, 29 (2004)
- [92] Eric Dickinson: Double Emulsions Stabilized by Food Biopolymers, review article, Received: 24 August 2010 /Accepted: 8 November 2010 /Published online: 18 November 2010
- [93] Jinru Liu, Milena Corredig, Marcela Alexander: A diffusing wave spectroscopy study of the dynamics of interactions between high methoxyl pectin and sodium caseinate emulsions during acidification
- [94] DICKINSON E , EVISON J , OWUSU RK , WILLIAMS A: protein stabilized water - in - oil - water emulsions . in: gums and stabilizers for the food industry , vol. 7, phillips go , williams pa , wedlock dj , eds. oxford : irl oxford university press , pp 91 – 101 . 1994 .
- [95] Capron I., Nicolai T., and Smith C., Effect of addition of κ -carrageenan on the mechanical and structural properties of β -lactoglobulin gels. *Carbohydrate Polymers*, 1999, 40, 233-238
- [96] Croguennoc P., Durand D., and Nicolai T., Phase Separation and Association of Globular Protein Aggregates in the presence of Polysaccharides: 2. Heated Mixtures of Native β -Lactoglobulin and κ -Carrageenan. *Langmuir*, 2001, 17, 4380-4385).
- [97] Syrbe A., Fernandes P.B., Dannenberg F., Bauer W., and Klostermeyer H., Whey Protein+ Polysaccharide Mixtures : Polymer Incompatibility and Its Application, in *Food macromolecules and colloids*, 1995, E. Dickinson, P. Walstra, and D. Lorient, The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 328-339).
- [98] A. Fechner, A. Knoth, I. Scherze, G. Muschiolik, *Food Hydrocoll.* 21 (2007) 943.
- [99] T. Aoki, E.A. Decker, D.J. McClements, *Food Hydrocoll.* 19 (2005) 209.
- [100] D. Guzey, D.J. McClements, *Adv. Colloid Interface Sci.* 128–130 (2007) 227.
- [101] B.F.McNamee, E.D. O' Riordan, M. O'Sullivan, Emulsification and microencapsulation properties of gum arabic, *J. Agric. Food Chem.* 46 (1998) 4551-4555.

[102] E. Bouyer, G. Mekhloufi, V. Rosilio, J.L. Grossiord, F. Agnely, Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field? *Int. J. Pharm.* 436 (1-2) (2012) 359-378.

[103] Eleonore Bouyera,b, Ghazlene Mekhloufia,b,* , Nicolas Huang,a,b, Veronique Rosilio a,b, Florence Agnely,a,b : β -Lactoglobulin, gum arabic, and xanthan gum for emulsifying sweet almond oil: Formulation and stabilization mechanisms of pharmaceutical emulsions; journal home page: www.elsevier.com/locate/colsurfa

[104] Ambrosio,L.,Borzacchiello, A., Netti, P.A., Nicolais, L., 1999. Rheological study on hyaluronic acid and its derivative solutions. *J. Macromol. Sci., Part A*36,991–1000.

[105] Philippe Coussot, Jean-Louis Grossiord : livre : Comprendre la rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton.