REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr. YAHIA FARES de MEDEA

Faculté de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement



Mémoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Procédés Pharmaceutiques

Thème

Formulation et caractérisation des émulsions stabilisées par des biopolymères

Réalisé et présenté par :

M^{elle}. HAMIOUDA. Sarah

M^{me}. HAOUARI. Soumeya

Proposé et encadré par :

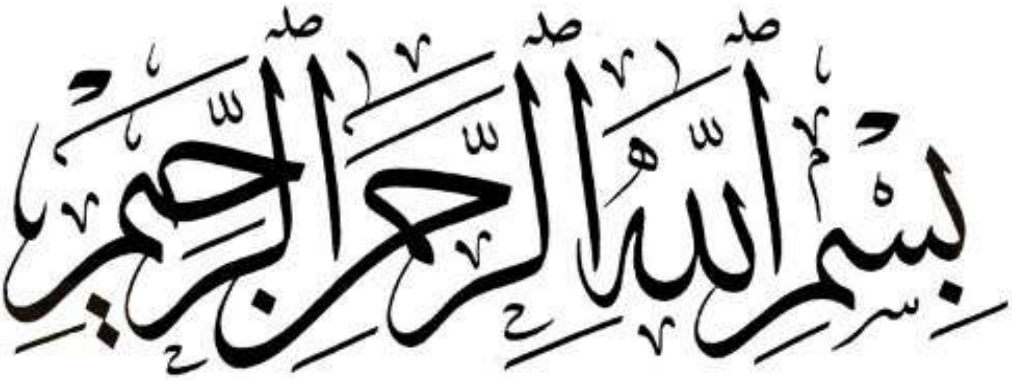
Pr. MOULAI MOSTEFA. Nadji

Co-Encadré par :

M^{me}. EZZEROUG. Kaouther

Année Universitaire

2016/2017


بسم الله الرحمن الرحيم

ملخص

الهدف من هذا العمل هو صياغة ووصف مستحلبات مستقرة بالبوليمر الحيوي. لقد درست مستحلبات بسيطة من نوع زيت في الماء (ز \ م) المستقرة بالنشاء أكتينيل سكسينيك اللامائي (أ س ل). ت م اجراء توصيف مستحلبات من خلال دراسة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية ، الريولوجية والملاحظات تحت المجهر الضوئي في تركيبة مع تحليل حجم جسيمات المستحلبات بعد الصياغة. في الرقم الهيدروجيني معادل وفي درجة حرارة الغرفة، تعلق استقرار المستحلبات بتركيز النشاء أ س ل. أظهرت المستحلبات المتكونة من نسبة ماء /زيت 50/50 استقرارا جيدا ابتداءا من درجة حرارة 40 درجة مئوية في درجة الحموضة معادلة وحمضية.

الكلمات المفتاحية: النشاء أكتينيل سكسينيك اللامائي، مستحلب، الريولوجيا، استقرار.

Résumé

L'objectif de ce présent travail est la formulation et la caractérisation d'émulsions stabilisées par un biopolymère. Des émulsions simples de type Huile dans Eau (H/E) stabilisées par l'amidon Octenyl Succinique Anhydre (OSA) ont été étudiées. La caractérisation des émulsions a été effectuée grâce à l'étude des propriétés physico-chimiques, rhéologiques et aux observations au microscope optique en combinaison avec une analyse granulométrique après formulation. A pH libre et à température ambiante, la stabilité des émulsions formulées dépend de la concentration de l'amidon OSA. Les émulsions composées d'un rapport eau/huile de 50/50 ont présenté une bonne stabilité à partir d'une température de 40°C, à un pH neutre et acide.

Mots clés : Amidon Octenyl Succinique Anhydre, Emulsion, Rhéologie, Stabilité.

Abstract

The aim of this work is the formulation and characterization of emulsions stabilized by biopolymer. Simple oil-in-water (O / W) emulsions stabilized by Octenyl Succinic Anhydrous starch (OSA) were studied. The characterization of the emulsions has been done by physico-chemical study, rheological properties and the observation under the light microscope in combination with a granulometric analysis after formulation. At free pH and at room temperature, the stability of the formulated emulsions depends on the concentration of the OSA starch. The emulsions composed of a 50/50 water / oil ratio presented good stability from a temperature of 40 ° C at neutral and acidic pH.

Keywords: Octenyl Succinic Anhydrous Starch, Emulsion, Rheology, Stability.

Remerciements

Avant tout, nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la force, le courage, la persistance d'accomplir ce travail ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés. Merci de nous avoir éclairé le chemin de la réussite… Alhamdoulillah.

Nous adressons notre gratitude à l'encadreur de ce mémoire Professeur MOULAI-MOSTEFA Nadji pour la confiance qu'il nous a accordé, son soutien et ses conseils tout au long de cette recherche.

Un grand merci à notre co-encadreuse Madame EZZEROUG Kaouther, ce travail était d'autant plus agréable grâce à sa gentillesse et ses encouragements.

Nous remercions vivement également mesdames les membres de jury :

Présidente du jury : Docteur LEFNAOUI Sonia

Examinatrice : Docteur YAHOUM Madina

Pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptant de juger notre travail.

Les travaux exposés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du laboratoire des analyses physico-chimiques du hall de technologie ainsi que dans le laboratoire de recherche de matériaux et environnement de l'université de Médéa; nous tenons à présenter nos sincères remerciements à tout le personnel de ces laboratoires pour leur aide sans lesquels ce travail n'aurait pas pu voir le jour.

Finalement, nous exprimons chaleureusement notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenu et encouragé. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation….

Dédicaces

Je dédie ce travail qui est le couronnement de toutes les années de mon étude :

A ma douce mère, qui a œuvré pour ma réussite de par son amour, sa tendresse, son soutien, tous ses sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence pour moi. Je ne trouverai jamais l'expression forte pour t'exprimer tout mon amour … Merci Mamati d'être toujours à mes côtés.

A mon très cher père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices pour m'aider à avancer dans ma vie. Que ce travail porte son fruit et soit l'expression des vœux qu'il n'a cessé de formuler dans ses prières… Merci Papa pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent, je te souhaite la guérison.

(Je prie ALLAH, le miséricordieux, pour qu'il vous accorde longue vie et qu'il me pardonne pour la peine que je Vous ai infligé durant ces années)

A mon frère Hacene qui a répondu à mes demandes et mes besoins et m'a aidé, je te prie de trouver dans ce modeste travail l'expression de mon estime et ma reconnaissance pour ton effort.

Mon frère Abderrezak et sa femme Souhila qui m'ont aidé et étaient avec moi, pour leur appui et leur encouragement permanent. Vous avez toujours été présents, je vous dédie ce travail.

Je dédie également mon travail à mon cousin et frère Mohamed pour son aide et sa gentillesse, qu'ALLAH lui protège pour sa femme Souad et ses enfants Chaimaa et Abderrahime.

Ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans mes chères sœurs Zohra, Noria, Leila et leurs maris pour leurs aides. Votre affection et votre soutien m'ont été d'un grand secours au long de ma vie professionnelle et personnelle. Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux.

A ma perle Hadjer, ma grande nièce, tu n'as cessé d'être pour moi un exemple de persévérance, de courage et de générosité, ce travail est un témoignage de mon attachement et de mon amour.

Aux symboles de la jeunesse dans ma famille : mes précieux neveux Billal, Ali et Amine. Pour toute l'ambiance dont vous m'avez entouré, je vous souhaite la réussite.

Et bien sûr, la vie n'aurait pas du goût sans eux : mes petits neveux et nièces Abdeldjalil, Aboubaker, Selma, Maroua, Nadjoua, Nedjmeddine et le chouchou Yacine. Je vous souhaite beaucoup de chance et J'espère que vous allez suivre les pas de votre petite tante ☺

A tous mes proches et tous ceux qui, de prés ou de loin, m'ont apporté leurs sollicitudes pour accomplir ce travail.

Sarah

Dédicaces

D'abord et avant tout je dédie ce modeste travail à mes chers parents qui ont toujours été veillés sur moi et soutenu durant la période de mes études, et je leurs souhaite la santé et le bonheur.

*A mon marie *Younes* qui n'a cessé de m'aider par tous les moyens, je lui souhaite une long vie et je lui remercie du fond de mon cœur pour ses encouragements et ses conseils.*

Ce Mémoire est également le sien, mille merci

Á mon frère Mohamed

Á mes sœurs Nadia et Amel

Á toute les familles HAOUARI et CHERAIR

Á mon professeur et encadreur Mr.MOULAI-MOSTEFA et co-encadreuse Mme EZZEROUG

Sans oublier toutes la promotion de Master procédés Pharmaceutiques de 2017

Á mes meilleures amies B.Anissa et S. Amira

À tous ceux qui me sont proches et qui me sont chers

Soumeya

Table de matières

Liste des abréviations

Nomenclatures et symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Chapitre I : Physico-chimie des émulsions

I.1. Introduction…….03

I.2. Les tensioactifs……...…03

I.2.1. Définition……...……03

I.2.2. Classification des tensioactifs……...04

a) Tensioactifs anioniques……..…….04

b) Tensioactifs cationiques……..…04

c) Les tensioactifs zwitterioniques…….. 04

d) Les tensioactifs non ioniques…….. 04

I.2.3. Caractéristiques fondamentales des tensioactifs……..…04

a) Balance Hydrophile-Lipophile (HLB)…….04

b) Concentration Micellaire Critique (CMC)……..04

I.3. Les émulsions……....05

I.3.1. Définition d'une émulsion……05

I.3.2. Types d'émulsions…….. 06

a) Les émulsions simples…… 06

b) Les émulsions multiples……..06

c) Les émulsions mixtes……..06

I.3.3. Mécanisme d'instabilité des émulsions……07

a) Floculation……07

b) Coalescence……..08

c) Crémage ou sédimentation……..08

d) Mûrissement d'Ostwald ou diffusion moléculaire……..09

e) Inversion de phases……..09

I.3.4. Stabilisation des émulsions……10

a) Stabilisation électrostatique……..10

b) Stabilisation stérique……11

c) Stabilisation électrostérique……..11

d) Stabilisation rhéologique……...12

I.3.5. Formulation des émulsions……12

I.3.5.1. Variables influençant le type d'émulsion……...….12

a) Variables de formulation……...12

b) Variables de composition……12

c) Variables de processus……...…12

I.3.5.2. Préparation des émulsions……..….12

I.3.6. Application des émulsions…….13

I.4. Caractérisation des émulsions…….13

I.4.1. Contrôle macroscopique……...…13

I.4.2. Examen microscopique.……14

I.4.3. Détermination du sens d'émulsion……...…14

a) Méthode de coloration……14

b) Méthode de dilution……14

c) Méthode par la mesure de conductivité……...……14

I.4.4. Granulométrie d'émulsion……...…….14

I.4.5. Stabilité de l'émulsion……...……14

I.4.6. Analyse rhéologique……..15

I.4.6.1. Grandeurs rhéologiques……...……15

a) Contrainte de cisaillement……..…15

b) La déformation et la vitesse du cisaillement…….16

c) La viscosité……...……16

I.4.6.2. Différents types de fluides…….……..16

a) Fluides plastiques…….…….16

b) Fluides pseudo plastiques…….17

c) Fluides dilatants……17

d) Fluides Newtoniens……...…17

I.5. Conclusion……...…17

Chapitre II : Les biopolymères

II.1. Introduction……...…19

II.2. Les Biopolymères…….19

II.2.1. Définition……19

II.2.2. Classification des biopolymères……19

a) Polymères naturels……19

b) Polymères synthétisés chimiquement……..19

c) Polymères synthétisés par des microorganismes…….20

II .2.3. Principales propriétés des biopolymères……20

a) La biodégradabilité…….....20
b) La biocompatibilité……..21

II.3. Polysaccharides……21

II.4. L'amidon……..….22

II.4.1. Définition……...22

II.4.2. Structure de l'amidon……..…23

II.4.3. Applications de l'amidon…….…..24
II.4.4. L'amidon modifié……25
II.5. Amidon Octenyl Succinique Anhydre (OSA)……26

II.5.1. Définition……26

II.5.2. Synthèse de l'amidon OSA…….26

II.5.3. Propriétés physico-chimiques des amidons OSA……27

a) Formation d'agrégats dans des milieux aqueux……27

b) Utilisation comme stabilisant d'émulsion…….27

c) Utilisation comme agent d'encapsulation……..…28

II.5.4. Caractérisation de l'amidon OSA…….…..28

II.5.4.1. Détermination du degré de ramification (DB)……28
II.5.4.2. Détermination du degré de substitution (DS)……28
a) Méthode de titrage……..28
b) Mesure par RMN……28

II.6. Conclusion……29

Chapitre III : Etude expérimentale

III.1. Introduction…….…..…30

III.2. Matériel et produits……..……30

III.3. Effet de concentration du biopolymère sur la stabilité des émulsions……....32

III.3.1. Préparation de la phase aqueuse de biopolymère……...32

III.3.2. Préparation des émulsions à base de l'amidon OSA……32

III.3.3. Résultats et discussions…… 33

1. Examen macroscopique……..33

2. Etude de la viscosité……34

3. Détermination du sens d'émulsions……35

4. Examen microscopique…….....36

5. Granulométrie des émulsions……..37

6. Test de stabilité à la centrifugation……..38

7. Test de stabilité du stockage à différentes températures……39

8. Etude rhéologique……...42

III.4. Effet de la température sur le procédé de formulation des émulsions stabilisées par l'amidon OSA……...44

III.4.1. Résultats et discussions……..44

1. Examen macroscopique…….44

2. Etude de la viscosité……..45

3. Détermination du sens d'émulsions…….45

4. Examen microscopique……46

5. Granulométrie des émulsions……....47

6. Test de stabilité à la centrifugation……...47

7. Test de stabilité du stockage à différentes températures……..48

8. Etude rhéologique…….49

III.5. Effet du pH sur le procédé de formulation des émulsions stabilisées par l'amidon OSA ……...50

III.5.1. Formulation des émulsions à base de l'amidon OSA à différents pH……50

III.5.2. Résultats et discussions……...…50

1. Examen macroscopique……50
2. Etude de la viscosité……..…51
3. Détermination du sens d'émulsions……..…52
4. Mesure de pH……...52
5. Examen microscopique……...53
6. Granulométrie des émulsions……..53
7. Test de stabilité à la centrifugation……..54
8. Test de stabilité du stockage à différentes températures…….55
9. Etude rhéologique…….55

III.6. Conclusion……..….57

Conclusion générale

Références bibliographiques

Liste des abréviations

CMC	Concentration Micellaire Critique.
CO_2	La formule chimique de la molécule de dioxyde de carbone.
CH_4	La formule chimique de méthane.
[C*x*(H2O)*y*)]*n*	La formule générale des polysaccharides.
DB	Degré de Ramification (en anglais Degree of Branching).
DP	Degré de Polymérisation.
DS	Degré de Substitution.
DSC	Calorimétrie à Balayage Différentiel.
E/H	Emulsion Eau dans Huile.
E 1450	Code alimentaire de l'amidon OSA dans l'UE.
FDA	Food and Drug Administration.
H^+	Ion hydrogen.
HLB	Balance Hydrophile-Lipophile.
H/E	Emulsion Huile dans Eau.
HR	Humidité Relative.
nm	Nanomètre.
NaOH	La formule chimique de la molécule hydroxyde de sodium.
NaCl	La formule chimique de chlorure de sodium.
OSA	Octenyl-Succinique Anhydre**.**
OS	Le groupe fonctionnel Octenyl Succinate.
OH	Le groupe fonctionnel hydroxyl.
PLA	Acide Poly-Lactique.
PHA	Acide Poly-Hydroxyalcanoates.
pH	Potentiel hydrogène.
$POCl_3$	La formule chimique de l'oxychlorure de phosphore.
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire.
RPM	Rotation Par Minute.
UV	Ultra Violet.
UE	L'Union- Européenne.

Nomenclatures et symboles

Symbole	Désignation	Unité
A	Aire de surface	m^2
d	Densité	-
F	La force	N
g	Gravité terrestre	$m.s^{-2}$
r	Rayon de la particule	m
v	Vitesse	$m.s^{-1}$
τ	Contrainte de cisaillement	Pa
τ_c	Contrainte seuil d'écoulement	Pa
η	Viscosité dynamique	$Pa.s$
η_{app}	Viscosité apparente	$Pa.s$
η_p	Viscosité plastique de Bingham	$Pa.s$
$\dot{\gamma}$	La déformation ou le taux de cisaillement	s^{-1}

Liste des figures

Chapitre I: Physico-chimie des émulsions.

Figure I.1. Structure d'un tensioactif……03

Figure I.2. Formation des micelles : (a) émulsion E/H, (b) émulsion H/E……..…….05

Figure I.3. Représentation schématique d'une émulsion: a) Huile dans Eau, b) Eau dans Huile……...……06

Figure I.4. Les différents types d'émulsion……..…07

Figure I.5. Phénomène de floculation…….08

Figure I.6. Phénomène de coalescence……08

Figure I.7. Phénomène du crémage……...…08

Figure I.8. Phénomène de mûrissement d'Ostwald……..…09

Figure I.9. Phénomène d'inversion de phases……...…10

Figure I.10. La double couche électrique…….11

Figure I.11. Schématisation de la stabilisation stérique…….11

Figure I.12. Profil de vitesse entre les plaques parallèles……..15

Figure I.13. Rhéogrammes pour les divers fluides…….16

Chapitre II : Les biopolymères.

Figure II.1. Structure générale des polysaccharides……21

Figure II.2. Structures chimiques de l'amylose et l'amylopectine……...24

Figure II.3. Structure chimique de α -D- glucopyranose avec une conformation chaise…..24

Figure II.4. Structure chimique de l'amidon OSA……...26

Figure II.5. Formule réactionnelle pour la préparation d'un amidon OSA……27

Chapitre III : Etude expérimentale.

Figure III.1. Aspect de la formulation N°07 directement après le procédé d'émulsification…….....34

Figure III.2. Aspect microscopique des émulsions H/E préparées par l'amidon OSA 5%……..36

Figure III.3. Aspect microscopique des émulsions H/E préparées par l'amidon OSA 10%.....37

Figure III.4. Distribution granulométrique des particules des émulsions formulées à base de l'amidon OSA à 5% et 10%.....38

Figure III.5. Aspect des émulsions préparées par l'amidon OSA à 5% après 2 mois du stockage à 4°C…….41

Figure III.6. Aspect des émulsions préparées par l'amidon OSA à 10% après 2mois du stockage à 4°C……41

Figure III.7. Courbes d'écoulement des émulsions préparées par l'amidon OSA à 5%.....42

Figure III.8. Courbes d'écoulement des émulsions préparées par l'amidon OSA à 10%.....43

Figure III.9. Aspect macroscopique des émulsions formulées à différentes températures…45

Figure III.10. Aspect microscopique des émulsions préparées à différentes températures…46

Figure III.11. Distribution granulométrique des particules des émulsions formulées à base de l'amidon OSA à différentes températures……47

Figure III.12. Courbes d'écoulement des émulsions préparées par l'amidon OSA à différentes températures…….....49

Figure III.13. Aspect macroscopique des émulsions préparées à pH 3.6……51

Figure III.14. Aspect macroscopique des émulsions préparées à pH 9…….....51

Figure III.15. Aspect microscopique des émulsions préparées à différents pH……..…53

Figure III.16. Distribution granulométrique des particules des émulsions formulées à base de l'amidon OSA à différents pH……...…54

Figure III.17. Courbes d'écoulement des émulsions préparées par l'amidon OSA à différents pH……..56

Liste des tableaux

Chapitre II : Les biopolymères.

Tableau II.1. Quelques exemples des biopolymères……...……20

Tableau II.2. Différentes sources des polysaccharides courants……..…22

Tableau II.3. Caractéristiques principales de l'amidon et fécule……23

Chapitre III : Etude expérimentale.

Tableau III.1. Liste du matériel principal utilisé…….30

Tableau III.2. Liste des principaux produits utilisés……...31

Tableau III.3. Matrice d'expériences des émulsions……..…….32

Tableau III.4. Aspect macroscopique des émulsions à base de l'amidon OSA de concentration de 5%.....33

Tableau III.5. Aspect macroscopique des émulsions à base de l'amidon OSA de concentration de 10%.....33

Tableau III.6. Résultats numériques de la viscosité des émulsions……35

Tableau III.7. Distribution des valeurs de la conductivité électrique……..35

Tableau III.8. Résultats de la stabilité des émulsions à la centrifugation……...39

Tableau III.9. Stabilité des émulsions à différentes températures de stockage……...40

Tableau III.10. Matrice d'expériences des émulsions à différentes températures……..…...44

Tableau III.11. Aspect macroscopique des émulsions à différentes températures……..44

Tableau III.12. Résultats numériques de la viscosité des émulsions à différentes températures…….....45

Tableau III.13. Distribution des valeurs de la conductivité électrique……46

Tableau III.14. Résultats de la stabilité à la centrifugation des émulsions préparées à différentes températures……48

Tableau III.15. Stabilité des émulsions à différentes températures de stockage…….48

Tableau III.16. Matrice d'expériences des émulsions à différents pH……..……..50

Tableau III.17. Aspect macroscopique des émulsions à différents pH…….50

Tableau III.18. Résultats numériques de la viscosité des émulsions à différents pH…….52

Tableau III.19. Distribution des valeurs de la conductivité électrique à différents pH……...52

Tableau III.20. Résultats du pH des différentes formulations……52

Tableau III.21. Résultats de la stabilité à la centrifugation des émulsions préparées à différents pH ……..…54

Tableau III.22. Stabilité des émulsions à différentes températures de stockage……..…55

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Le terme émulsion signifie un système colloïdal comprenant au moins deux liquides non miscibles, habituellement de l'eau et de l'huile, dont l'un est dispersé en petites gouttelettes dans une phase continue constituée par l'autre liquide, sous une forme plus ou moins stable. Les émulsions sont fréquemment présentes dans notre quotidien et on les rencontre dans de nombreux domaines notamment en pharmaceutique, cosmétique et en agro alimentaire [1].

Les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables, elles sont donc sujettes à une déstabilisation qui finit par une séparation de phases [2]. Le formulateur peut ralentir ou inhiber les mécanismes d'instabilité et formuler ainsi une émulsion plus stable par l'ajout d'agents tensioactifs. Ces tensioactifs ont pour principal rôle de baisser la tension interfaciale entre les deux liquides non miscibles.

Les agents émulsifiants et stabilisants les plus couramment utilisés sont des produits de synthèse chimique. Ces tensioactifs synthétiques sont irritants, nocifs et souvent non-biodégradables [3]. Pour cela, il est intéressant de les remplacer par d'autres molécules naturelles afin de développer des émulsions qui font partie de la tendance actuelle de produits naturels et biodégradables.

Les biopolymères tels que les polysaccharides sont des exemples de stabilisants et émulsifiants naturels utilisé dans la formulation d'émulsions grâce à leurs propriétés de surface et de gélification [4]. Quelques polysaccharides possèdent une activité de surface et sont alors capables de stabiliser les émulsions en s'adsorbant à l'interface entre les deux liquides [5], il s'agit de la stabilisation stérique. Les plus connus sont les amidons modifiés [6], L'amidon Octenyl Succinique Anhydre (OSA) fait partie de cette catégorie.

On s'est intéressé dans cette présente étude à la formulation d'émulsions simples stabilisées par des polysaccharides (l'amidon OSA), ainsi qu'à étudier l'influence de la concentration de ce dernier, la température pendant la formulation ainsi que le pH.

Le principal objectif de ce travail est de vérifier la possibilité de formuler des émulsions stabiles en utilisant un biopolymère doté de propriétés surfaciques et, qui joue un double rôle, à savoir stabilisant et émulsifiant. L'avantage de ces émulsions est leur comptabilité et tolérance en comparaison avec les systèmes classiques.

Pour ce fait, ce mémoire est structuré en trois chapitres :

Nous traiterons dans le premier chapitre, quelques généralités sur les dispersions liquide-liquide, en particulier la physico-chimie permettant de décrire les phénomènes et les facteurs de déstabilisation ainsi que les techniques de stabilisation de ces systèmes.

Dans le second chapitre, nous présenterons les potentialités des biopolymères et l'état actuel des connaissances dans le domaine de la stabilisation des émulsions.

Nos travaux expérimentaux sont présentés dans le troisième chapitre où nous décrirons le matériel et les processus de formulation des émulsions à base de l'amidon OSA ainsi que les méthodes de caractérisation adoptées avec leurs résultats interprétés.

L'étude est clôturée en fin par une conclusion générale en résumant l'essentiel des résultats.

CHAPITRE I

PHYSICO-CHIMIE DES ÉMULSIONS

I.1. Introduction

Les émulsions sont des systèmes formés par la dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre immiscible au premier [7]. Elles contiennent ainsi une phase dispersée et une phase continue.

Les émulsions sont en général formées de trois composants : une phase aqueuse, une phase huileuse et un tensioactif [8]. Les émulsions sont thermodynamiquement instables, elles sont stabilisées par la présence de tensioactifs ou de polymères [9]. Ces systèmes sont largement utilisées dans l'industrie. Ce sont aussi bien des produits alimentaires comme les mayonnaises, que des produits cosmétiques ou pharmaceutiques à appliquer sur la peau tels que les crèmes [10]. Dans ce qui suit, on traitera en détail la physico-chimie des émulsions.

I.2. Les tensioactifs

I.2.1. Définition

Un tensioactif est une molécule qui se compose d'une partie hydrosoluble (hydrophile ou polaire) et d'une partie soluble dans l'huile (hydrophobe ou non polaire). La partie hydrophile est appelée groupe de tête et la partie hydrophobe est appelée groupe de queue. [11]

La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonée(s) aliphatique(s), linéaire(s) ou ramifiée(s), ou aromatique(s) ou encore alkyl aromatique(s). Le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations. La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires (s), ionique (s) ou non ioniques (s) [12].

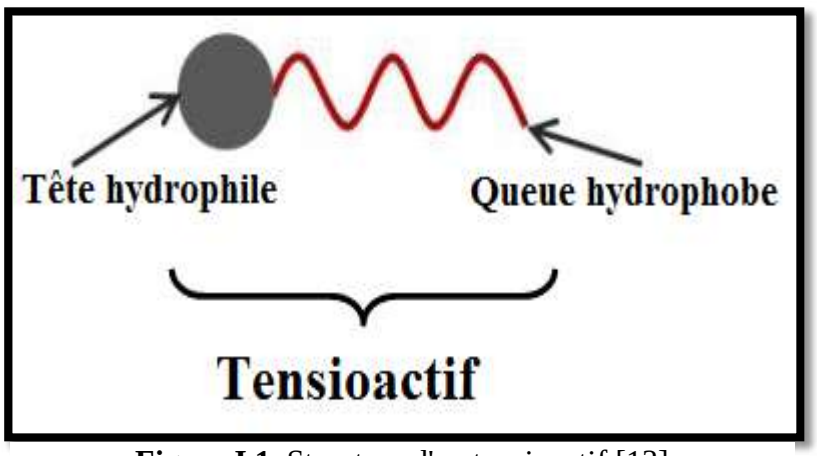


Figure I.1. Structure d'un tensioactif [13]

I.2.2. Classification des tensioactifs

Les tensioactifs sont habituellement classés selon la nature de leur groupe de tête :

a) Tensioactifs anioniques : ce sont les tensioactifs qui ont des groupes de tête chargés négativement [11]. Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement [14].

b) Tensioactifs cationiques : ce sont les tensioactifs qui ont un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse. Ils forment des complexes insolubles dans l'eau avec les tensioactifs anioniques [15].

c) Les tensioactifs zwitterioniques : ils sont chargés à la fois positivement et négativement (habituellement dépendants du pH).

d) Les tensioactifs non ioniques : dans lesquels le groupe de tête ne porte aucune charge [11].

I.2.3. Caractéristiques fondamentales des tensioactifs

a) Balance Hydrophile-Lipophile (HLB)

La notion de HLB, a été introduite par Griffinen 1949 et découle d'un souci de classement des tensioactifs, non par rapport à leur structure mais par rapport à leur utilisation. C'est la méthode la plus utilisée pour caractériser les tensioactifs et exprimer leur hydrophilie ou lipophilie. La méthode consiste à attribuer à chaque tensioactif une valeur numérique qui caractérise cette balance entre les propriétés hydrophiles et lipophiles. Le choix de l'échelle fut compris entre 1 et 20. Les plus lipophiles sont en bas de l'échelle et les plus hydrophiles en haut, avec un point neutre qui se situe autour de 10 [16].

b) Concentration Micellaire Critique (CMC)

Lorsque le tensioactif est en concentration suffisante, les molécules de tensioactif en excès s'autoassocient en solution sous forme d'agrégats appelés micelles. La concentration à partir de laquelle un tensioactif s'autoassocie sous forme de micelles en solution aqueuse est appelée concentration micellaire critique (CMC) [17]. La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif et dépend de la longueur de la chaine lipophile et de la nature de la tête polaire. Par exemple, les CMC des tensioactifs non ioniques sont plus basses que celles des tensioactifs ioniques de longueur de chaine comparable. Mais la CMC dépend également de l'environnement physico-chimique, à savoir la concentration en électrolytes ou la température [18].

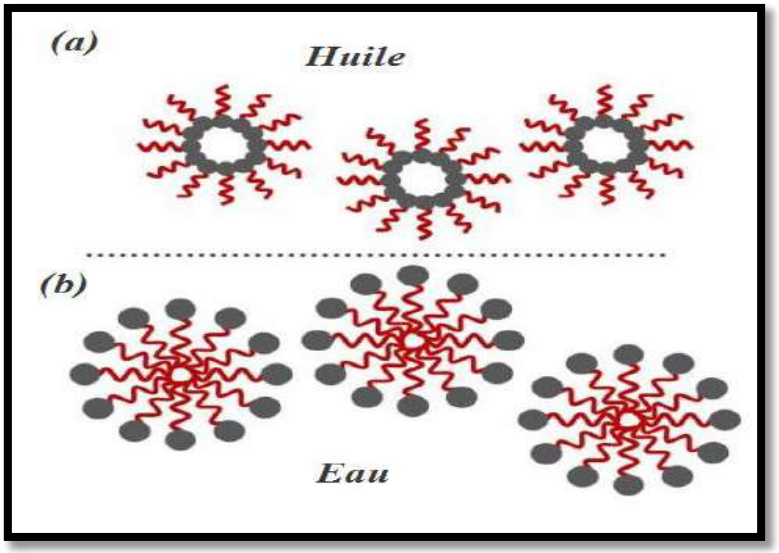


Figure I.2. Formation des micelles : (a) émulsion E/H, (b) émulsion H/E [13]

I.3. Les émulsions

I.3.1. Définition d'une émulsion

Une émulsion est une dispersion plus ou moins stable de gouttelettes de fluide dans un second fluide non miscible [19]. On distingue donc une phase dispersée et une phase continue [20]. En fonction de la nature du composant qui se disperse dans l'autre, les émulsions sont classées comme émulsions huile dans eau (H / E) ou eau dans huile (E/ H) [21].

Dans le cas du type H / E, la phase huileuse est la phase dispersée tandis que la phase aqueuse est la phase continue [22].

Les émulsions sont également classées en trois catégories en fonction de la taille des gouttelettes dispersées:

- *Les macroémulsions :* ce sont des émulsions avec des tailles de gouttelettes allant de 0,1 à 100 µm, ces tailles leur donnent une couleur blanche [23].
- *Les microémulsions* : leur taille est comprise entre 100A° et 100nm. Elles sont souvent transparentes [23,24].
- *Les nanoémulsions* : référencées à des émulsions à tailles de gouttelettes à l'échelle nanométrique, généralement de 20 à 200 nm avec un aspect transparent ou translucide [25].

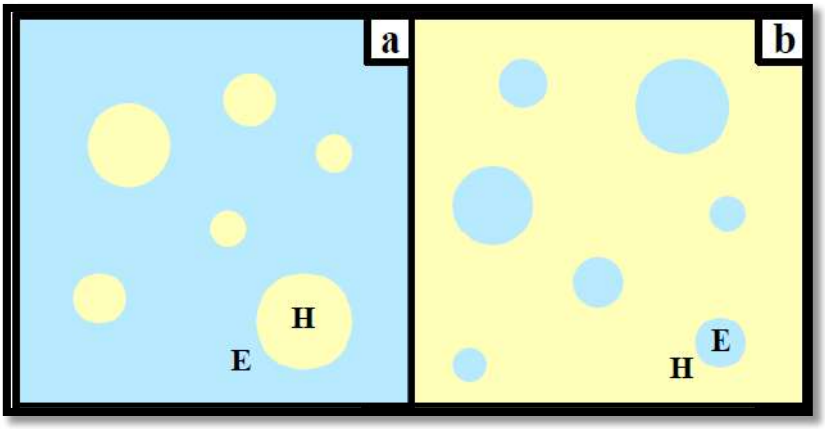


Figure I.3. Représentation schématique d'une émulsion :
a) Huile dans Eau, b) Eau dans Huile [26]

Une émulsion est, en général, composée de deux phases : une phase hydrophile, une phase lipophile et un tensioactif :

- *La phase lipophile :* également appelée phase grasse, phase huileuse ou phase organique, est généralement constituée d'un mélange d'ingrédients d'origines variées.
- *La phase hydrophile :* appelée également phase aqueuse, contient généralement de l'eau et des composés solubles en phase aqueuse appelés composés hydrosolubles.
- *Les tensioactifs :* ce sont très importants car ils assurent la formation et la stabilité de l'émulsion dans le temps [27].

I.3.2. Types d'émulsions

Il existe différents types d'émulsions, comme illustre la figure I.4 :

a) Les émulsions simples : elles sont constituées d'une phase continue et d'une phase dispersée. Elles sont appelées émulsions directes lorsque la phase continue est aqueuse (type Huile dans Eau, H/E), et inverses lorsque la phase continue est huileuse (type Eau dans Huile, E/H) [28].

b) Les émulsions multiples : elles correspondent aux émulsions d'émulsion [29]. Celles-ci sont constituées d'une émulsion simple dispersée dans une phase continue. Elles peuvent donc être de type H/E/H ou de type E/H/E [28].

c) Les émulsions mixtes : ce sont des émulsions dont la phase dispersée est constituée de gouttelettes de composés liquides différents par leur composition ou par leur concentration. Ces émulsions peuvent être de type E1+E2/H ou H1+H2/E [28].

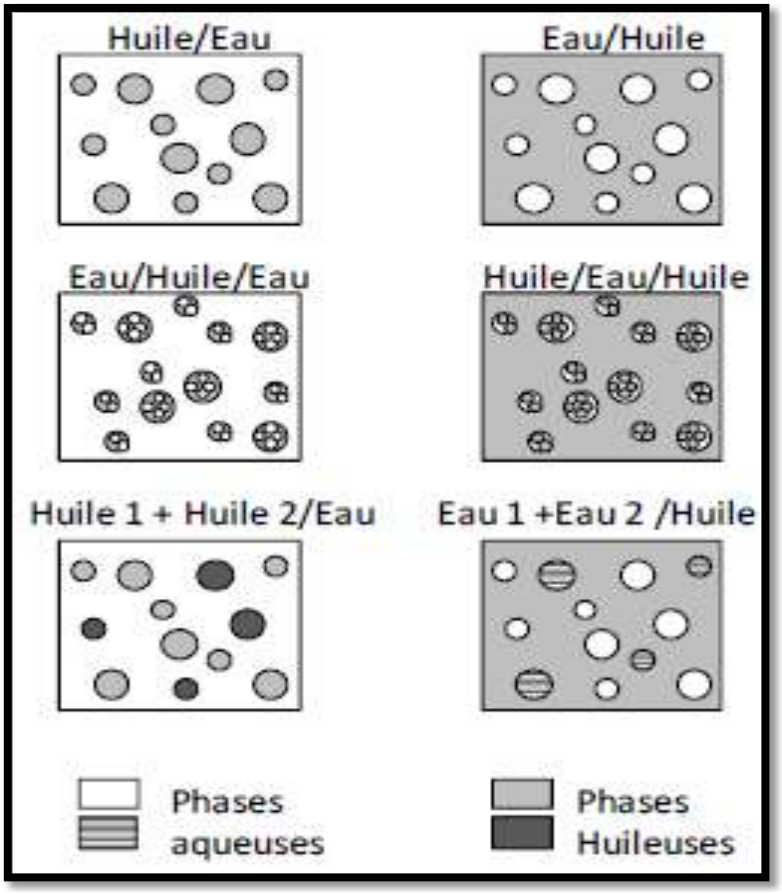


Figure I.4. Les différents types d'émulsion [30]

I.3.3. Mécanisme d'instabilité des émulsions

Comme les émulsions sont des préparations thermodynamiquement instables, elles tendent rapidement à se séparer en phases afin de minimiser la zone de contact interfacial [31].

Cette instabilité se manifeste par divers mécanismes : floculation, coalescence, crémage ou sédimentation, mûrissement d'Ostwald et inversion de phases.

a) Floculation : Ce mécanisme résulte de l'agrégation des gouttelettes due aux interactions attractives. L'énergie d'interactions entre les particules est due à la somme des forces de répulsions électrostatiques et au potentiel d'attraction de type Van der Waals. Ce phénomène peut être réversible lorsque l'attraction est peu énergétique ou irréversible lorsqu'elle est très énergétique [32].

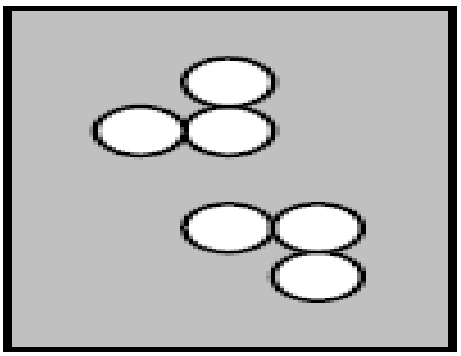


Figure I.5. Phénomène de floculation [33]

b) Coalescence : c'est la fusion irréversible des gouttelettes d'émulsion qui conduit à la formation d'une grande goutte et si la coalescence continue, l'émulsion se rompt éventuellement [34,35].

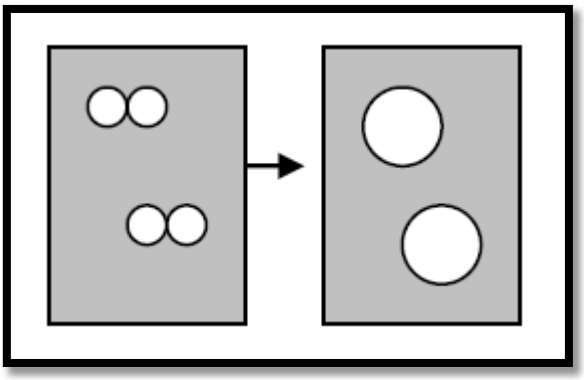


Figure I.6. Phénomène de coalescence [33]

La floculation et la coalescence sont les principaux mécanismes de déstabilisation [36].

c) Crémage ou sédimentation : Le crémage est le processus par lequel les gouttelettes d'émulsion tendent à se lever en haut du récipient [37]. Il est provoqué par la différence de densité des phases huile et eau et la gravité induit une montée de l'huile dans l'émulsion H/E. C'est le même processus que la sédimentation, mais dans le sens inverse. [34]

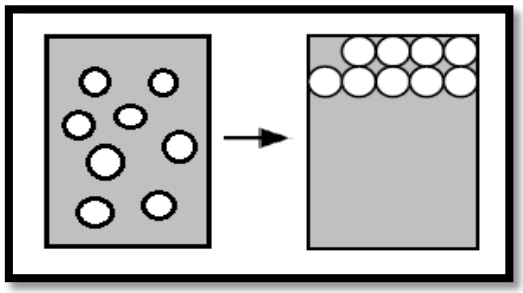


Figure I.7. Phénomène du crémage [33]

La loi qui régit la vitesse du crémage d'une particule, dans une émulsion, est celle de Stockes [38] :

$$v = 2gr^2 \frac{(d_2 - d_1)}{9\eta} \quad \text{(I.1)}$$

Avec :

r : rayon de la particule exprimé en m.

d_1 : densité de la phase dispersée.

d_2 : densité de la phase dispersante.

η : viscosité de la phase dispersante exprimée en $Pa.s$.

d) Mûrissement d'Ostwald ou diffusion moléculaire : c'est un mécanisme irréversible de diffusion des molécules de phase dispersée à travers la phase continue, sans aucun contact entre les gouttelettes, liées à la solubilité de la phase dispersée dans la phase externe. Cette diffusion se fait de petites gouttelettes à de plus grandes [39].

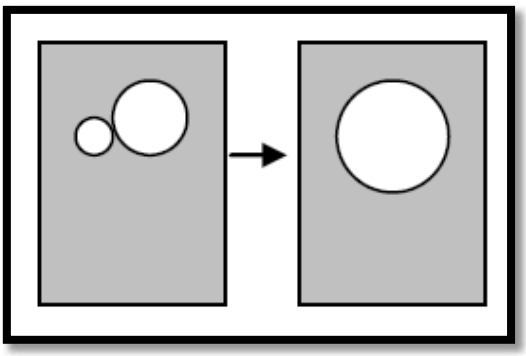


Figure I.8. Phénomène de mûrissement d'Ostwald [33]

e) Inversion de phases : c'est un phénomène qui se traduit par un changement du sens de l'émulsion c'est-à-dire une transformation d'une émulsion E/H en une H/E ou inversement. Elle est liée à la proportion de la phase dispersée, la température et d'autres facteurs tels que la nature de la phase huileuse et la concentration des sels existant [40].

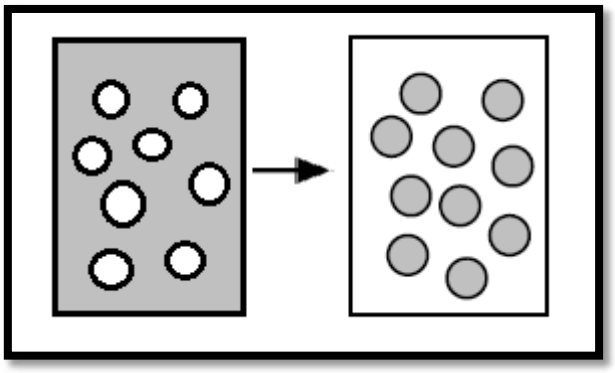


Figure I.9. Phénomène d'inversion de phases [33]

I.3.4. Stabilisation des émulsions

Comme il existe toujours des forces d'attraction fortes et à longue distance entre des particules de la phase dispersée d'une émulsion, il est nécessaire de prévoir une répulsion à grande distance entre les particules pour conférer une stabilité. Cette répulsion doit être au moins aussi forte que la force d'attraction et comparable dans la portée de l'interaction attrayante. Cette stabilité peut être obtenue par [41] :

- La stabilisation électrostatique ou de charge (La double couche électrique).
- La stabilisation stérique (Les molécules polymères adsorbées).
- La stabilisation électrostérique.
- La stabilisation rhéologique.

a) Stabilisation électrostatique : un moyen efficace de contrebalancer l'attraction entre les particules dans les liquides polaires est de fournir les particules de répulsion. Dans les milieux de dispersions liquides, les groupes ioniques peuvent s'adsorber à la surface d'une particule à travers différents mécanismes pour former une couche chargée. Pour maintenir l'électroneutralité, un nombre égal des contre-ions avec la charge opposée entourera les particules et donnera lieu à des couches doubles totales neutres en charge. Dans la stabilisation de charge, c'est la répulsion mutuelle de ces couches doubles entourant des particules qui fournit la stabilité [41].

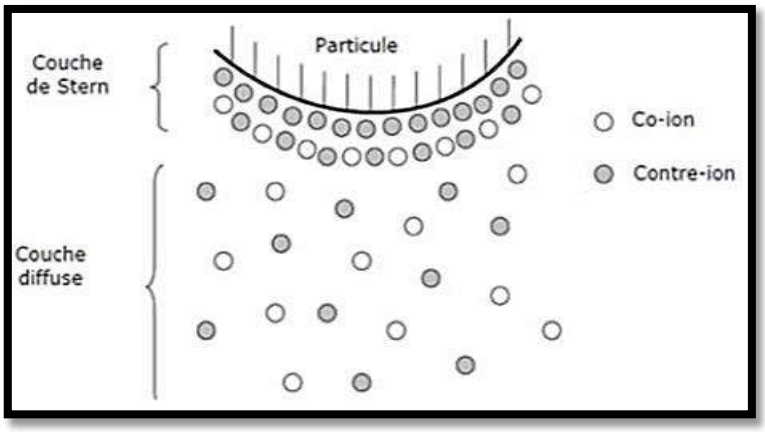


Figure I.10. La double couche électrique [39]

La force ionique est importante dans la stabilité de l'émulsion car une force ionique élevée peut induire une floculation des gouttelettes si la concentration en électrolyte est suffisamment élevée pour cribler électrostatiquement la charge des gouttelettes [41]. Il faut noter que l'ajout d'un sel au système fait augmenter la force ionique, ce qui restreint la double couche en réduisant la portée de la répulsion, ce qui peut générer des effets d'agrégation [39].

b) Stabilisation stérique : Pour les polymères de poids moléculaire assez élevé, les dimensions de la chaîne sont comparables ou supérieures à la plage de l'attraction. Par conséquent, ils peuvent engendrer une répulsion. Ces molécules du polymère peuvent être utilisées pour conférer une stabilité. La stabilisation stérique des particules est obtenue par fixation de macromolécules sur les surfaces des particules. La stabilisation due aux couches adsorbées sur la particule dispersée est généralement appelée stabilisation stérique [41].

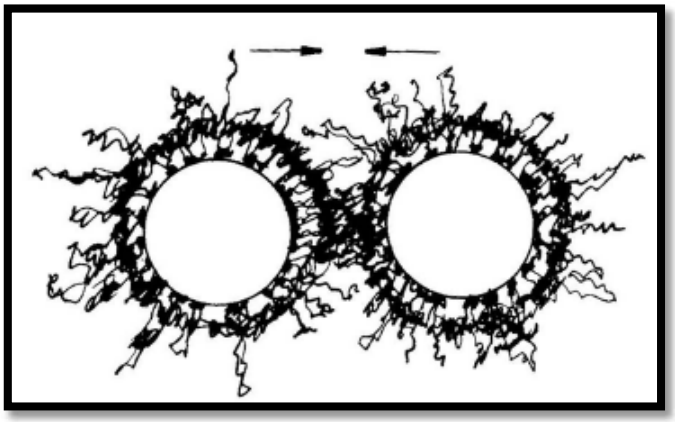


Figure I.11. Schématisation de la stabilisation stérique [42]

c) Stabilisation électrostérique : la stabilisation électrostatique et celle stérique peuvent être combinées en tant que stabilisation électrostérique. L'origine du composant

électrostatique peut être une charge nette sur la surface des particules et / ou des charges associées au polymère fixé à la surface (c'est-à-dire à travers un polyélectrolyte fixé) [41].

d) Stabilisation rhéologique : Il s'agit de l'incorporation d'additifs qui permettent d'augmenter la viscosité de la phase continue, tels que les polymères viscosifiants ou certains tensioactifs, de manière à ce que les gouttes dispersées soient moins mobiles et que la probabilité du choc diminue [39].

I.3.5. Formulation des émulsions

I.3.5.1. Variables influençant le type d'émulsion

Il existe trois catégories de variables qui influencent le type de l'émulsion [39,43] :

a) Variables de formulation : Il s'agit de tous les paramètres physico-chimiques comme la température, la pression, le pH, la nature des constituants et le type d'électrolyte.

b) Variables de composition : Ce sont les quantités et proportions des composants principaux du système : l'eau, l'huile et le surfactant. Les deux variables les plus communément utilisées sont la concentration en surfactant et le rapport eau/huile.

c) Variables de processus : Ce sont les variables associées au protocole d'émulsification comme l'ordre d'incorporation des composants, la géométrie du dispositif d'agitation, la vitesse d'agitation ou l'énergie mécanique fournie.

I.3.5.2. Préparation des émulsions

Les émulsions sont mises au point à partir d'un mélange macroscopique d'eau et d'huile, l'une des deux phases contenant des particules colloïdales. La fragmentation des gouttes de phase dispersée est produite par agitation manuelle ou par agitation à l'Ultra-Turrax [44].

L'ordre d'addition des phases peut varier : dans certains cas, c'est la phase dispersée qui est ajoutée progressivement sous agitation à la phase dispersante, dans l'autre cas c'est l'inverse ou bien ajouter aux émulsionnant par portion et alternativement les deux phases à incorporer [45].

I.3.6. Application des émulsions

Plusieurs systèmes industriels se composent d'émulsions parmi lesquelles on peut citer [46,47] :

- *Les émulsions alimentaires :*

- Vinaigrette domestique dont le diamètre moyen des gouttelettes est à l'environ de 20 µm ;
- Mayonnaise à très faible volume de phase aqueuse continue et surfactant lécithine du jaune d'œuf à diamètre compris entre 3 et 100 µm selon la nature de l'émulsifiant et la vitesse d'agitation ;
- Beurre et margarines : émulsions figées E/H.

- *Les émulsions cosmétiques* :

- Shampooings (phase huileuse : alcools gras C_{16}-C_{40}, huile de ricin hydrogénée, dérivés de la lanoléine...),
- Crèmes pour les mains, lotions, sprays capillaires et écrans solaires.

- *Les émulsions pharmaceutiques :* elles sont principalement utilisées pour les administrations par voie parentérale, orale et topique (peau et œil). Elles sont soit directement utilisé en tant que tel, soit en tant qu'étape pour obtenir des systèmes à nano et micro particules pour la vectorisation d'ingrédients actifs.
- *Les émulsions biotechnologiques* : traitement des eaux : destruction des mousses.
- *Les peintures* : les émulsions de résines alkydes et d'émulsions de latex.
- *Les émulsions dans l'industrie pétrolière :* de nombreuses huiles brutes contiennent des gouttelettes d'eau et celles-ci doivent être éliminées par coalescence suivie d'une séparation.

I.4. Caractérisation des émulsions

Le type, la viscosité, la taille des gouttelettes et la stabilité sont les propriétés les plus importantes d'une émulsion.

I.4.1. Contrôle macroscopique

- **Aspect :** il dépend de la nature des phases constituantes et de l'état du principe actif, 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 vérifié au niveau de l'aspect qui est lisse ou granuleux et de la couleur [48].

I.4.2. Examen microscopique

L'examen microscopique est le premier essai effectué pour identifier les systèmes obtenus. Il constitue un excellent moyen pour suivre la stabilité de ces systèmes lors du vieillissement.

Le microscope optique est une méthode d'analyse usuelle pour la multiplicité des systèmes, cette méthode permet d'avoir une idée sur la taille des globules internes souvent de l'ordre du micromètre [49].

I.4.3. Détermination du sens d'émulsion :

La phase continue d'une émulsion peut être de l'eau (émulsion H / E) ou de l'huile (émulsion E / H). Trois tests cités pour déterminer le sens d'émulsions sont fondés respectivement sur :

a) Méthode de coloration : la coloration de l'une des phases (par exemple, addition d'un colorant hydrosoluble qui permet d'identifier la phase aqueuse).

b) Méthode de dilution : la dilution par addition d'eau qui montre si ce liquide est compatible ou non avec la phase continue [50].

c) Méthode par la mesure de conductivité : la mesure de la conductivité de phase externe est plus précise. En effet, une phase continue aqueuse a une conductivité plus élevée qu'une phase huileuse [51].

I.4.4. Granulométrie d'émulsion

La granulométrie d'une émulsion correspond à la taille des gouttelettes de la phase dispersée : distribution de la taille et le diamètre moyen. C'est un paramètre très important qui est lié au processus de formulation. La distribution de la taille des gouttelettes et la polydispersité peuvent être mesurées au moyen de diverses techniques expérimentales telles que la diffraction laser [52,53], la diffusion dynamique de la lumière [54,55] et la microscopie optique.

I.4.5. Stabilité de l'émulsion

La stabilité de l'émulsion résulte de la stabilité physique (pas de séparation des phases), de la stabilité chimique (absence de réaction chimique) et de la stabilité microbiologique (pas de développement microbien). La stabilité physique peut être évaluée par deux méthodes.

- La première consiste à évaluer des échantillons stockés à différentes températures (de 0 à 40 ° C) et pour diverses périodes. Il peut également comprennent des cycles de refroidissement à chaud répétés.
- La seconde méthode consiste à augmenter les processus de sédimentation ou de crémage qui peuvent conduire à la coalescence par centrifugation [56].

I.4.6. Analyse rhéologique

Récemment, les mesures rhéologiques sont devenues de plus en plus importantes pour pouvoir caractériser la consistance des émulsions. Elles sont maintenant requises dans le contrôle de la qualité, la stabilité au stockage, les effets de la formulation sur la cohérence et la prédiction du comportement d'écoulement dans la production (pour le pompage, le mélange et l'emballage) [57].

Une fine couche de fluide est enfermée entre deux plaques avec la surface A (m^2). La plaque supérieure est forcée à se déplacer par une force F (N), avec la vitesse du_x (m / s), tandis que la plaque inférieure est fixe [58].

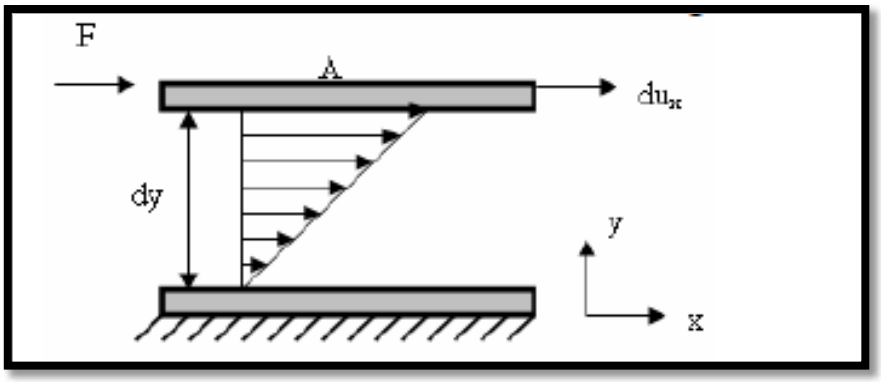


Figure I.12. Profil de vitesse entre les plaques parallèles [59]

I.4.6.1. Grandeurs rhéologiques

a) Contrainte de cisaillement : la contrainte de cisaillement se définit comme suit [60] :

$$\boldsymbol{\tau = \frac{F}{A}} \qquad \textbf{(I.2)}$$

τ : La contrainte de cisaillement, exprimé en N / m^2 ou en Pa.
F : La force appliquée en N.
A : L'aire de surface en m^2.

b) La déformation et la vitesse du cisaillement : Elle est définie par la relation suivante [61]:

$$\dot{\gamma} = \frac{du_x}{dy} \quad \text{(I.3)}$$

$\dot{\gamma}$: La déformation ou le taux de cisaillement (s^{-1}).

c) La viscosité : C'est la mesure de la résistance d'un fluide à l'écoulement [58]. La viscosité apparente d'un fluide est la contrainte de cisaillement divisée par la déformation de cisaillement [62]:

$$\eta_{app} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{(I.4)}$$

η_{app} : La viscosité apparente $(Pa.s)$.

Pour l'étude de la viscosité des émulsions, les appareils les plus utilisés sont : les viscosimètres à écoulement par un capillaire et les viscosimètres à mobile tournant ainsi que les rhéomètres. Les rhéogrammes obtenus permettent de classer les émulsions, en fonction de leur comportement rhéologique, en diverses catégories : fluide plastique, fluide pseudo plastique, fluide dilatant, fluide Newtonien, etc. [63] comme représente la figure I.13.

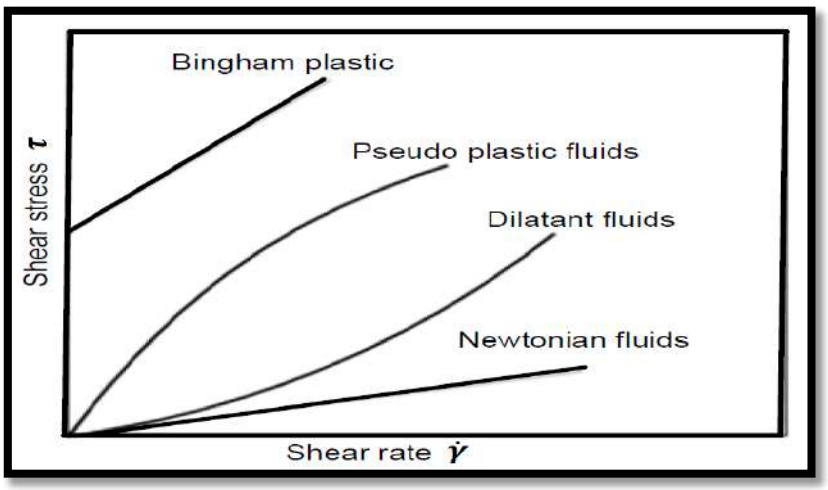


Figure I.13. Rhéogrammes pour les divers fluides [64]

I.4.6.2. Différents types de fluides

a) Fluides plastiques : plusieurs lois rhéologiques sont utilisées pour le comportement plastique, parmi elle on cite la loi de Bingham [65]:

$$\tau = \tau_c + \eta_p.\dot{\gamma} \quad \text{(I.5)}$$

τ_c : Contrainte seuil d'écoulement.

η_p: viscosité plastique de Bingham.

b) Fluides pseudo plastiques : dans ce cas les pertes de vitesse augmentent plus rapidement que les forces de cisaillement, la viscosité n'est plus une constante mais diminue d'autant plus que les contraintes exercées sont élevées [65]. Les principaux fluides présentant un comportement pseudo plastique sont les suspensions de particules asymétriques, les solutions de hauts polymères (dérivés de la cellulose), les pâtes à papier et le savon [66].

c) Fluides dilatants : ce type de comportement à été primitivement mis en évidence sur les suspensions de forte teneur en solide. Au repos, le volume libre entre les particules minimal est occupé par du liquide qui lubrifie le mouvement des particules. Au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement croit, la structure solide devient de plus en plus lâche et le liquide est en défaut dans les lacunes (il y a gonflement des fluides) [66].

d) Fluides Newtoniens : le graphe de la contrainte de cisaillement par rapport au taux de cisaillement est une droite qui traverse l'origine ou une ligne droite avec une pente d'unité sur un tracé logarithmique [67]. Les fluides Newtoniens obéissent à la loi de Newton de la viscosité, donnée par :

$$\tau = \eta . \dot{\gamma} \qquad \text{(I.6)}$$

Plusieurs facteurs influent sur la rhéologie de l'émulsion, comme la fraction volumique et la viscosité de la phase dispersée, la granulométrie des gouttelettes, la viscosité de la phase continue ainsi que sa composition chimique (polarité, pH), la nature et la concentration en électrolyte et la rhéologie interfaciale [68].

I.5. Conclusion

Ce chapitre sur la physico-chimie des émulsions montre la complexité de la formulation et de la stabilisation de ces systèmes. Beaucoup de paramètres physico-chimiques (force ionique, fraction volumique de la phase dispersée, nature et concentration de l'émulsifiant, procédé, température…) sont à considérer pour contrôler la stabilisation de l'émulsion. Le choix de l'émulsifiant semble être un paramètre clé pour l'émulsification.

De nouvelles études sont basées récemment sur la formulation des émulsions sans tensioactifs, cela peut s'effectuer par la stabilisation stérique et électrostatique en utilisant des

particules colloïdales telles que les polysaccharides modifiés comme nous allons montrer en détail dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II

LES BIOPOLYMÈRES

II.1. Introduction

Les biopolymères ont pris une place importante dans le monde des polymères comme le prouve le nombre croissant d'études les concertants et qui touchent à des applications de plus en plus diversifiées. Ces macromolécules proviennent de sources renouvelables et abondantes telles que l'amidon. Ces biopolymères sont généralement hydrophiles, biodégradables et biocompatibles.

La modification chimique des biopolymères hydrophiles par fixation de groupements hydrophobes leurs apportent un caractère amphiphile qui leurs confèrent de nouvelles propriétés physico-chimiques, qui sont liées d'une part à leur capacité d'auto-organisation en solution aqueuse et d'autre part à leurs propriétés d'adsorption aux interfaces séparant une phase liquide aqueuse d'une phase liquide nettement moins polaire [69].

II.2. Les Biopolymères

II.2.1. Définition

Les biopolymères sont des macromolécules constituées de plusieurs unités identiques appelées monomères. Le nombre moyen de ces unités dans les macromolécules est le degré de polymérisation. Si le degré de polymérisation est élevé on parle de hauts polymères, 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, souvent l'oxygène et l'azote et parfois le chlorure et certains autres éléments. Les biopolymères peuvent être produits par les systèmes biologiques, ou être synthétisés chimiquement à partir des produits d'origine biologique [70,71].

II.2.2. Classification des biopolymères

En général, les biopolymères se divisent en trois grandes catégories :

a) Polymères naturels : ce sont les polymères produits par des systèmes biologiques comme les microorganismes, les plantes, les algues et les animaux [72]. Nous pouvons citer par exemple les polysaccharides (la cellulose, l'amidon, les alginates), les protéines (la caséine, le gluten et la gélatine) [73].

b) Polymères synthétisés chimiquement : ces polymères sont dérivés de matières de départ biologiques telles que des acides aminés, des sucres, des graisses naturelles ou des huiles [72].

c) Polymères synthétisés par des microorganismes : ces polymères sont obtenus par fermentation directe en présence de microorganismes, comme exemple le poly-hydroxy-alkanoate et le Poly-hydroxy-valérate [73].

Tableau II.1. Quelques exemples des biopolymères [74]

Classes	Descriptions	Exemples de biopolymères
Polysaccharides (plantes/animaux)	Glucides ou sucres complexes constitués de plusieurs monosaccharides (glucides ou sucres simples) liés entre eux.	Amidon, Cellulose, Alginate, Chitosane, Agar, Pectine, Gommes, Carraghénane.
Polysaccharides (issus des bactéries)		Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan, Pullulane, Elsinane.
Protéines et polypeptides	Macromolécules biologiques composées d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques.	Polyacide aminé, Collagène Gluten, Caséine, Soja, Glycoprotéine, Zéine.
Polyesters (synthétisés par des bactéries)	Polymères dont les motifs répétitifs de la chaîne principale contiennent la fonction ester.	Poly (acide lactique) (PLA) Polyhydroxyalcanoate (PHA)

II.2.3. Principales propriétés des biopolymères

Les biopolymères ont une variété de propriétés. On distingue notamment la biodégradabilité et la biocompatibilité :

a) La biodégradabilité : à ce jour, le terme biodégradable est donné aux polymères d'origine naturelle, c'est-à-dire réservé aux biopolymères qui ont la capacité de se dégrader sous l'action de microorganismes. Leurs décompositions moléculaire et chimique conduisent à la formation de CO_2 et d'H_2O en présence d'oxygène (ou à la formation de CH_4, CO_2 et d'H_2O en milieu anaérobie, plus une nouvelle biomasse) [75].

La biodégradation d'un biopolymère dépend de différents facteurs que l'on peut regrouper en trois grandes catégories :

- **Les paramètres physico-chimiques :** dont le milieu de dégradation, la température, la teneur en eau du milieu, le pH, la présence d'oxygène et l'action des rayons UV.
- **Les paramètres microbiologiques :** dont le milieu de dégradation et la nature et l'abondance des micro-organismes présents sur le site.

- **La structure chimique et la morphologie du polymère :** ce paramètre est lié à la constitution du matériau. Un matériau hydrophile, poreux et possédant une faible masse molaire aura une vitesse de dégradation supérieure à celle d'un matériau massif et dense. La cristallinité du polymère a également une influence sur sa biodégradabilité.

b) La biocompatibilité : Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. Les biopolymères par leur origine naturelle, remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle [76].

II.3. Polysaccharides

Les polysaccharides sont des macromolécules composées exclusivement d'un certains nombres d'oses (ou monosaccharides), ayant pour formule générale $[C_x(H_2O)_y]_n$ (où y est égal généralement à x-1) [77]. Autrement dit, ce sont des polymères constitués d'un enchainement de molécules dont les unités structurales de base sont des monomères de sucres [78].

Si un polysaccharide ne contient qu'un seul type de molécule de monosaccharide, il est connu sous le nom d'homopolysaccharide, alors que s'il contient plus d'un type de monosaccharide on dit qu'il est un hétéropolysaccharide [79].

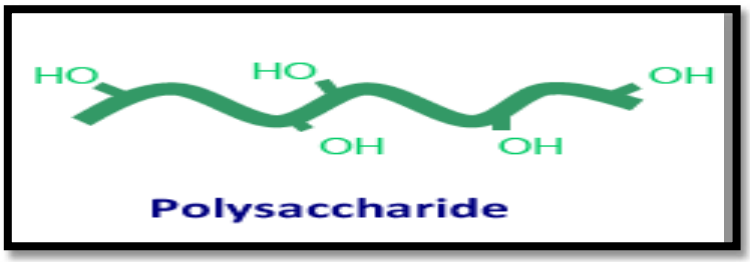


Figure II. 1. Structure générale des polysaccharides [79]

Les polysaccharides peuvent être chargés ou neutres. L'existence de charges leur confère des propriétés physico-chimiques remarquables qui donnent lieu à de nombreuses applications dans les domaines de l'agro-alimentaire, de la médecine, de cosmétique, etc. Ils sont biodégradables, biocompatibles, et leur coût de production est généralement faible [80].

Les polysaccharides sont composés de longues molécules droites ou ramifiées à glucides simples. La longueur de la chaîne, le nombre et le type d'unités latérales et la charge chimique de la molécule influent sur les propriétés fonctionnelles, comme la viscosité, la capacité de rétention d'eau et la réticulation. Les polysaccharides proviennent principalement des végétaux, mais il existe aussi des sources algales, bactériennes et animales comme illustre le tableau II.2 [80].

Tableau II. 2. Différentes sources des polysaccharides courants [80]

Sources	Exemples de polysaccharides
Animale	Chitine. Hyaluronate. Chondroïtine.
Bactérienne	Curdlane. Pullulane. Gellane. Xanthane.
Végétale	Arabinoxylanes. Oligosaccharides. Beta-glucanes. Pectine. Cellulose. Amidon. Galactomannanes. Xyloglucanes.
Algale	Agar. Carraghénane. Alginate. Ulvane

II.4. L'amidon

II.4.1. Définition

L'amidon est un polymère naturel ou un biopolymère constitué de deux composants principaux de nature polysaccharidique, l'amylose et l'amylopectine, dont les proportions varient selon l'origine végétale de l'amidon. Il se présente sous forme de granules de 1 à 100 µm, qui varient en forme selon le végétal considéré, l'âge de la plante et parfois selon les conditions environnementales [81].

Tableau II. 3. Caractéristiques principales de l'amidon et fécule [81]

Origine botanique	Forme du grain d'amidon	Diamètre (μm)	Humidité à 66% HR* et 20°C	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Blé	Lenticulaire, rond	2 -38	13	24 - 26	76 - 74
Maïs	Angulaire, polyédrique	5 - 25	13	24 - 28	76 - 72
Maïs cireux	Angulaire, polyédrique	5 - 25	13	<1	>99
Amylomaïs	Sphérique, déformé	4 - 22	13	70	30
Riz	Polyédrique	3 - 8	13	17	73
Pois	Réniforme	5 - 10	13	35	65
Pomme de terre	Ellipsoïde	15 - 100	18	23	77
Manioc	Rond,tronque	5- - 35	13	17	83

HR* : humidité relative.

Les amidons à l'état naturel, très sensibles à la chaleur ne présentent que très peu d'intérêt pour l'industrie alimentaire [82].

II.4.2. Structure de l'amidon

L'amidon natif est composé de deux composants macromoléculaires principaux, à savoir l'amylose et l'amylopectine [83,84]. Ces molécules peuvent être considérées comme des homopolymères du glucose anhydre (fractions α-D-glucopyranosyle). Les résidus monomères sont liés par des liaisons (1→ 4) et (1→ 6) [83]. L'amylose est une macromolécule linéaire à prédominance α −(1→4) −D−glucopyranosyl avec un degré de polymérisation (DP) de 1000 à 6000 tandis que l'amylopectine est une macromolécule fortement ramifiée composée principalement de α − (l→ 4) −D−glucopyranose Unités, avec des liaisons α −(1→6) à des intervalles d'approximativement de 20 unités à masse moléculaire élevée et un DP de 300 000 à 3 000 000 [85,86].

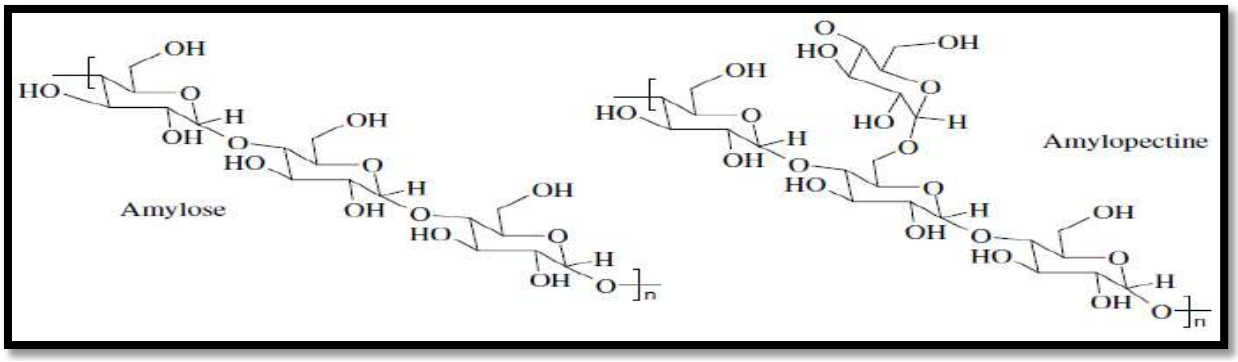


Figure II.2. Structures chimiques de l'amylose et l'amylopectine [87]

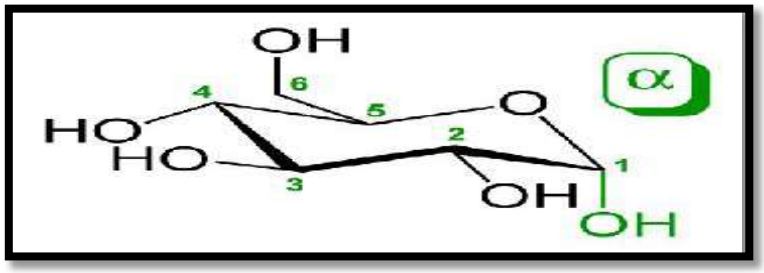


Figure II.3. Structure chimique de α -D- glucopyranose avec une conformation chaise [82]

II.4.3. Applications de l'amidon

L'amidon est utilisé industriellement dans plusieurs applications et sous plusieurs formes. Il peut être utilisé à l'état naturel, sous forme de poudre, en film, cuit en milieu aqueux et chimiquement modifié ou non [88].

L'amidon natif et modifié trouve son importance dans plusieurs applications pharmaceutiques. Beaucoup de comprimés médicaux ne contiennent qu'une très faible dose de principe actif. Afin de les rendre suffisamment gros pour être manipulés facilement, le principe actif est mélangé avec une quantité relativement importante d'un agent de remplissage (un diluant) qui est souvent l'amidon. Cet amidon joue également le rôle de liant, de désintégrant et de lubrifiant dans certains comprimés [89].

Des composés dérivés d'amidon modifié sont aussi utilisés dans les traitements des ulcères gastriques (sulfate d'amylose) et comme agent antibactériens (complexe iode-amylose) [90]. Grâce à sa biocompatibilité avec la peau, la poussière d'amidon est utilisée depuis plusieurs années comme antiadhésif sur les gants chirurgicaux pour réduire la friction entre les mains et le latex [91].

L'amidon est utilisé également en industrie alimentaire. Son utilisation dans les nombreux produits alimentaires réserve une part importante de la production mondiale d'amidon

[88,90]. L'amidon est très utilisé comme épaississant alimentaire tant au plan domestique qu'industriel. En effet, son pouvoir de gélification entraîne une augmentation de la viscosité du milieu. Il est largement utilisé comme additif ou agent de remplissage à fermentation lente dans certains types de nourriture tels la nourriture pour bébés, la nourriture pour animaux, la nourriture dite « faible en gras », les aliments instantanés et dans certaines boissons [91].

II.4.4. Amidon modifié

Les amidons modifiés sont des amidons qui ont été changés soit physiquement, chimiquement ou enzymatiquement afin d'améliorer leurs propriétés fonctionnelles (viscosité, apparence et morphologie, résistance aux enzymes, etc.) pour un usage spécifique. Le taux et l'efficacité de n'importe quel procédé de modification d'amidon dépendent de l'origine botanique de l'amidon, de la taille et la structure de ses granules [92].

Les modifications physiques peuvent conduire à l'amidon gélatinisé, tandis que les modifications chimiques peuvent conduire à divers dérivés d'amidon en fonction du réactif utilisé [93]. Cependant, les modifications enzymatiques consistent à utiliser les enzymes industrielles pour la production d'une large gamme de dérivés de bas poids moléculaire à partir de l'amidon [94].

En général, les amidons sont largement modifiés pour accroître la stabilité du processus et du stockage dans les aliments. Ils peuvent également être utilisés comme stabilisants d'émulsion en ajoutant des chaînes latérales hydrophobes à la molécule d'amidon. Ceci confère à la molécule d'amidon normalement hydrophile un caractère amphiphile [95].

La plupart des modifications chimiques effectuées sur l'amidon concernent l'amylose. La solubilité de l'amylose dans l'eau est modifiée par greffage de groupements hydrophobes [96]. Parmi les différentes fonctions chimiques qui peuvent substituer les groupements hydroxyles de l'amidon, les plus intéressantes sont les esters comme les amidons Octenyl Succinique Anhydre et les éthers comme les amidons Hydroxy Propyl Phosphate [97].

Les propriétés apportées par ces amidons modifiés sont de différents types : viscosité et stabilité (produits laitiers), influence sur la texture et la rhéologie, amélioration de la sensation en bouche (visée par exemple dans la nourriture pour enfant) et de l'aspect visuel (nappage). Ce secteur est en perpétuelle évolution et de nombreuses innovations arrivent régulièrement sur le marché [98].

II.5. Amidon Octenyl Succinique Anhydre (OSA)

II.5.1. Définition

L'amidon modifié par l'octenyl succinique anhydre a été breveté par Caldwell et Wurzburg en 1953 [99]. Aux États-Unis, la FDA a approuvé l'amidon OSA pour l'alimentation en 1972, il a également été approuvé comme additif alimentaire dans l'UE (E 1450). L'amidon octenyl succinique anhydre est généralement appelé « amidon OSA » ou en anglais « OSA starch » [100]. Ce dernier est obtenu à partir de la réaction d'estérification entre les groupes hydroxyle d'amidon et l'acide octenyl succinique anhydre dans des conditions alcalines.

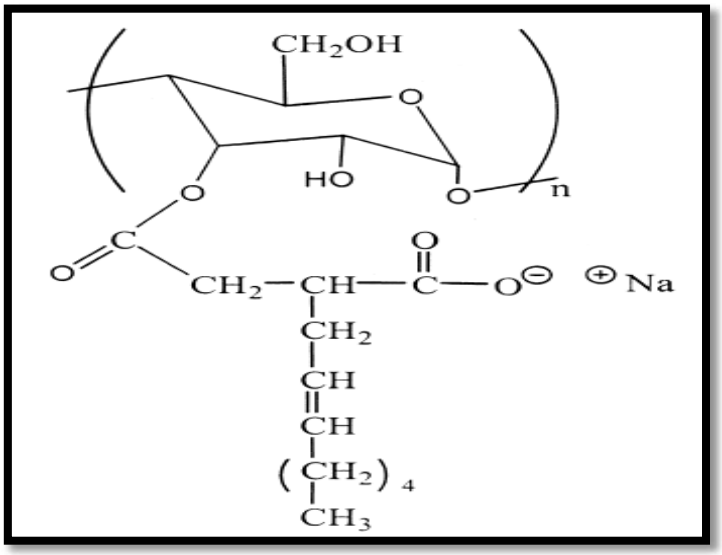


Figure II.4. Structure chimique de l'amidon OSA [101]

Les amidons OSA sont utilisés dans de nombreux produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques comme émulsifiants et stabilisants [102].

L'utilisation des amidons OSA dans les produits culinaires comme les tartinades à faible teneur en matières grasses offre certains avantages. Par exemple, les amidons sont sans cholestérol, contrairement au jaune d'œuf. Du fait que les amidons augmentent la viscosité de la phase continue, une réduction du coût pour le produit final est possible parce que les émulsifiants peuvent agir comme une combinaison d'agent tensioactif et de stabilisant [103].

II.5.2. Synthèse de l'amidon OSA

La voie de synthèse la plus largement décrite est une réaction en milieu aqueux dans des conditions alcalines douces avec l'amidon sous sa forme granulaire. Des conditions légèrement basiques aident à réduire la liaison hydrogène entre les chaînes d'amidon par la formation de fonctionnalités alcoxyde avec les groupes OH d'amidon, ce qui favorise par conséquent le gonflement des grains d'amidon et la diffusion de molécules OSA dans les

granulés d'amidon gonflés. Il est également possible de conduire la réaction OSA directement sur des films d'amidon préformés. Après modification de surface avec OSA [104].

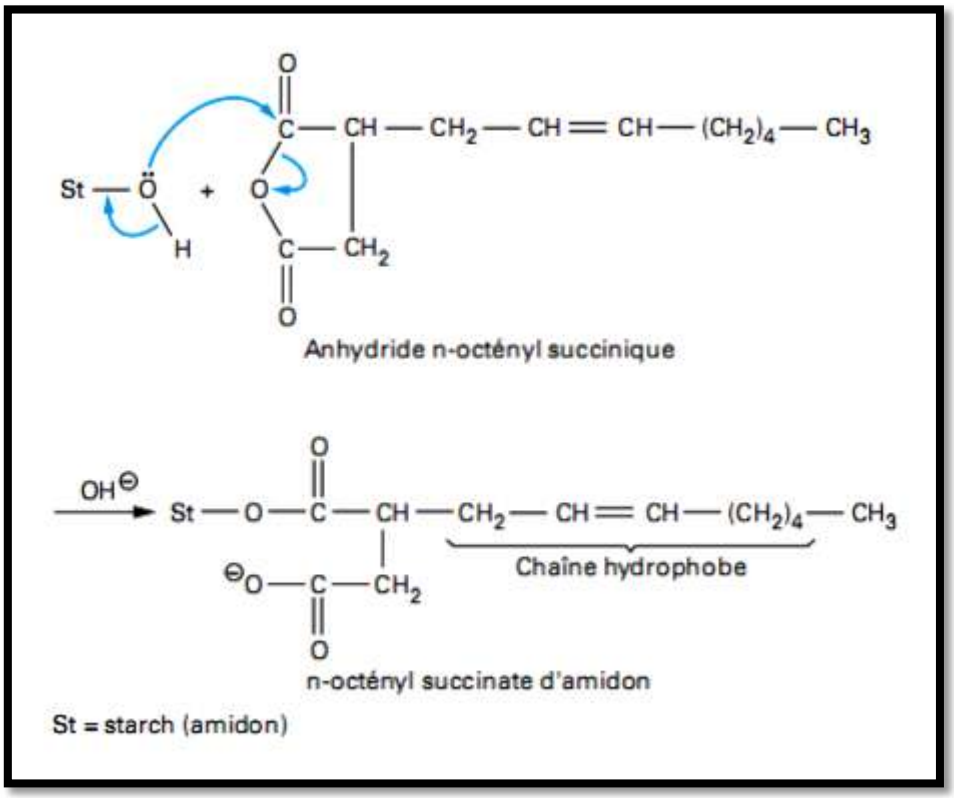


Figure II.5. Formule réactionnelle pour la préparation d'un amidon OSA [105]

L'estérification de l'amidon avec OSA dépend de plusieurs facteurs tels que la concentration des réactifs, le pH et temps de réaction [106].

II.5.3. Propriétés physico-chimiques des amidons OSA

a) Formation d'agrégats dans des milieux aqueux

La modification avec des groupes hydrophobes donne les propriétés amphiphiles de l'amidon. Lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau, de telles macromolécules migrent préférentiellement vers l'interface air / eau formant une couche limite, les groupes hydrophobes étant orientés vers l'air et l'amidon s'étendant dans l'eau [107,108].

b) Utilisation comme stabilisant d'émulsion

Les agents d'émulsification sont des stabilisants colloïdaux, contenant à la fois des fragments hydrophiles et hydrophobes. La stabilisation peut être entièrement électrostatique, entièrement stérique (qui est le mécanisme par lequel des fragments insolubles dans l'eau non ionique se stabilisent, comme cela se produirait si deux colloïdes statiquement stabilisés se

réunissaient), ou les deux; Le terme pour ce dernier est la stabilisation électrostérique. Les amidons OSA peuvent fonctionner comme des stabilisants électrostériques [109,110,111].

c) Utilisation comme agent d'encapsulation

En plus de leurs excellentes propriétés stabilisantes dans les émulsions aqueuses, les amidons OSA ont été largement utilisés pour fabriquer des microcapsules solides contenant des composés hydrophobes tel que les huiles essentielles [112,113]. Les amidons OSA ont également été utilisés pour la microencapsulation en combinaison avec d'autres polysaccharides. Le chitosane a formé des complexes électrostatiques avec l'amidon anionique OSA, ce qui a donné des microcapsules très stables [114].

II.5.4. Caractérisation de l'amidon OSA

II.5.4.1. Détermination du degré de ramification (DB)

Le degré de ramification « DB » est le nombre moyen de points de ramification en pourcentage du nombre total moyen de liaisons glycosidiques par molécule d'amidon. Elle peut être mesurée par RMN, une technique de caractérisation fiable tant qu'elle est réalisée dans des conditions dans lesquelles il y a dissolution complète et homogène de l'échantillon [115]. En effet, il est maintenant largement admis que l'eau n'est pas capable de dissoudre complètement tous les échantillons d'amidon, en particulier ceux ayant une teneur élevée en amylose [116].

II.5.4.2. Détermination du degré de substitution (DS)

c) Méthode de titrage

Comme procédure générale, l'amidon OSA est mis en suspension dans une solution basique. Ce qui entraîne la saponification des groupes Octenyl Succinate (OS). L'excès d'alcali présent dans le milieu est alors titré avec une solution d'acide chlorhydrique avec un indicateur. Comme la structure de l'amidon est susceptible de subir une certaine dégradation au cours de ce traitement, il est nécessaire de traiter l'amidon natif non modifié de la même manière pour obtenir une valeur à blanc [117].

d) Mesure par RMN

La RMN est largement utilisée pour quantifier la modification chimique de polymères tels que les amidons OSA. Le DS peut être calculé à partir de l'intensité des signaux des groupes OSA. Seules des petites quantités (généralement 2-5 mg) de produit et une préparation

minimale des échantillons sont nécessaires par caractérisation, ce qui constitue un avantage important par rapport aux méthodes de titrage. Notons également que la RMN permet la détermination des valeurs de DS et de DB d'un échantillon d'amidon OSA dans la même expérience [118].

II.6. Conclusion

A l'issue de cette recherche bibliographique, nous pouvons retenir qu'il est possible d'utiliser des biopolymères pour améliorer la stabilité des émulsions telles que les polysaccharides modifiés qui ont un caractère émulsionnant naturel pour éviter l'usage des tensioactifs synthétiques et s'orienter vers l'obtention des émulsions stables avec de faible quantité en matière grasse, pour protéger la santé humaine.

CHAPITRE III

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la formulation et caractérisation des émulsions stabilisées par un polysaccharide, soit l'amidon OSA. L'étude expérimentale a été réalisée principalement au laboratoire de recherche de matériaux et environnement (LME) et le hall technologique.

L'objectif de cette partie expérimentale est la formulation, la caractérisation et l'étude de stabilité d'émulsions de différentes compositions.

- La première partie a été consacrée à l'étude des facteurs de formulation des émulsions à savoir la concentration en phase huileuse, en phase aqueuse ainsi que la concentration en amidon OSA. Une variété de techniques de caractérisation a été utilisée dont la conductivité, la centrifugation, l'imagerie microscopique et l'analyse rhéologique.
- La deuxième partie a été consacrée à l'étude des facteurs influençant la stabilité des émulsions obtenues dont le pH et la température.

III.2. Matériel et produits

Le tableau III.1 résume l'ensemble des équipements utilisés dans ce travail.

Tableau III.1. Liste du principal matériel utilisé

Matériel	Modèle
Balance électrique	KERN (ALS 220-4N)
Plaque chauffante agitatrice	Heidolph (MR Hei-Standard)
Agitateur à hélice	EURO-ST 20
Homogénéiseur	ULTRA-TURRAX T25
Centrifugeuse	Hettich (EBA 20)
Conductimètre	Thermo Scientific ™ (ORION 3 STAR ™)
pH-mètre	HANNA instruments
Viscosimètre	Visco-Tester (SNB-1)
Microscope optique	MICRO AUSTRIA
Rhéomètre	Anton Paar (MCR 302)

Les principaux produits utilisés pour la réalisation de nos expériences sont classés dans le tableau suivant:

Tableau III.2. Liste des principaux produits utilisés

Produits	Caractéristiques
La phase huileuse : l'huile végétale de tournesol.	**Nom commercial :** FLEURIAL. Elle est caractérisée par sa légèreté, sa pauvreté en cholestérol et sa résistance aux hautes températures (180°C).
La phase aqueuse: l'eau distillée.	**Formule chimique :** H_2O. Elle est préparée par la distillation de l'eau potable.
Chlorure de sodium.	**Formule chimique :** $NaCl$. **Masse moléculaire :** 58.44 g/mol. **Masse volumique :** 2.17 g/cm^3.
Biopolymère stabilisant : l'amidon OSA.	**Formule chimique :** $C_{12}H_{18}O_3Na$. **Masse moléculaire :** 210.273 g/mol. **Nom scientifique:** Amidon Octenyl Succinique Anhydride. **Nom commercial :** N-CREAMER 46. **Apparence :** poudre blanche de très faible granulométrie. **Utilisation :** aditif alimentaire sous le code E1450.
Acide acétique	**Formule chimique :** CH_3COOH. **Masse moléculaire :** 60.00 g/mol. **Masse volumique :** 1.05 g/cm^3.
Acétate de sodium	**Formule chimique :** $C_2H_3NaO_2$. **Masse moléculaire :** 136.08 g/mol. **Masse volumique :** 1,42 g/cm^3.
Triéthanolamine	**Formule chimique :** $C_6H_{15}NO_3$. **Masse moléculaire :** 149,1882 g/mol. **Masse volumique :** 1,1242 g/cm^3.

III.3. Effet de concentration du biopolymère sur la stabilité des émulsions

III.3.1. Préparation de la phase aqueuse de biopolymère

Une solution à base de l'amidon OSA a été préparée à une température ambiante par dispersion de la poudre du biopolymère dans de l'eau distillée à une concentration de 10%. La solution est mise sous agitateur à hélice à une vitesse de 1000 tr/min afin de désagréger les gros grumeaux, pendant une heure. Puis, une agitation magnétique est maintenue de façon modérée pendant 24 heures pour assurer une solubilisation complète du biopolymère. La solution ainsi obtenue est laissée à température ambiante pendant une nuit pour débullage.

Une dilution à partir de la solution mère préparée précédemment, est effectuée pour obtenir une solution de concentration 5%.

Une masse de sel de chlorure de sodium $NaCl$ est ajoutée comme traceur aux solutions aqueuses de biopolymères, à une concentration de 1.17%, sous agitation magnétique pendant 15 minutes.

III.3.2. Préparation des émulsions à base de l'amidon OSA

La formulation des émulsions consiste à introduire simultanément, la phase aqueuse de biopolymère contenant le sel et la phase huileuse selon le rapport phase aqueuse/phase huileuse (E/H). Dans tous les essais, les émulsions ont été agitées par l'homogénéiseur ultra-turrax à une vitesse de 13000 tr/min pendant 10 minutes à température ambiante. Le tableau III.3 représente la planification des expériences.

Tableau III.3. Matrice d'expériences des émulsions

N°formule	Rapport E/H	[OSA] %
1	30/70	5
2	70/30	
3	40/60	
4	60/40	
5	50/50	
6	50/50	10
7	30/70	
8	70/30	
9	40/60	
10	60/40	

III.3.3. Résultats et discussions

Les émulsions préparées ont été caractérisées en étudiant :

1. L'aspect macroscopique,
2. La viscosité,
3. L'imagerie microscopique,
4. La conductivité,
5. La stabilité accélérée par centrifugation
6. La stabilité à différentes températures
7. La rhéologie.

1. Examen macroscopique

Une analyse macroscopique basée sur une visualisation à l'œil nu des émulsions a été réalisée, elle consiste à observer l'aspect des émulsions formulées. L'aspect de chaque formulation est résumé dans les tableaux III.4 et III.5 :

Tableau III.4. Aspect macroscopique des émulsions à base de l'amidon OSA de concentration de 5%

N° formule	01	02	03	04	05
Aspect visuel	Solide	Liquide laiteux	Visqueux	Liquide laiteux	Liquide laiteux

Tableau III.5. Aspect macroscopique des émulsions à base de l'amidon OSA de concentration de 10%

N° formule	6	7	8	9	10
Aspect visuel	visqueuse	Séparation immédiate	Liquide	Très visqueux	Liquide

L'homogénéité des émulsions formulées se traduit par le rapport E/H utilisé, mais aussi par la concentration du polysaccharide. On remarque que la teneur en phase aqueuse a une influence significative sur la consistance des émulsions.

Les observations visuelles montrent que les formulations à concentration de l'amidon OSA à 5% et à 10% et dont la fraction de l'huile est supérieure à la fraction de l'eau, sont des émulsions plus consistantes et leurs viscosités sont relativement élevées. Les émulsions avec une fraction en eau supérieure à la fraction en huile ont un aspect liquide et leurs viscosités sont faibles.

Cependant, la formule 7 dont la concentration du biopolymère stabilisant est de 10%, a montré une instabilité juste après sa préparation, traduite par une séparation de phase (figure III.1). Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration de l'amidon OSA provoque une augmentation de la force ionique induisant un phénomène de floculation des gouttelettes [41].



Figure III.1. Aspect de la formulation N°07 directement après le procédé d'émulsification

2. Etude de la viscosité

Pour l'analyse viscosimétriques, un viscosimètre du type Visco-Tester à mobile tournant a été utilisé. L'appareil permet de mesurer la viscosité des liquides Newtoniens et non Newtoniens. Le test de la viscosité a été réalisé en fonction de quatre vitesses de rotation : 6, 12, 30 et 60 trs/min.

Tableau III.6. Résultats numériques de la viscosité des émulsions

N° formule	Viscosité (Pa.s)			
	6 trs/min	12 trs/min	30 trs/min	60 trs/min
01	19.770	9.870	3.898	1.981
02	1.060	0.960	0.393	0.266
03	10.910	5.460	2.266	1.010
04	1.690	1.450	1.190	0.859
05	3.950	3.240	2.368	1.505
06	17.950	7.930	2.591	1.680
07	-	-	-	-
08	12.57	9.760	3.923	1.970
09	19.08	9.820	3.878	1.964
10	2.33	1.120	0.600	0.420

Les valeurs de la viscosité pour toutes les formulations sont inversement proportionnelles aux valeurs de la vitesse de rotation du mobile tournant du viscosimètre.

Les résultats viscosimétriques montrent une correspondance avec les observations visuelles des formulations obtenues. En effet, les émulsions présentant un aspect visuel solide présentent des viscosités élevées par rapport aux émulsions d'aspect plus fluides ou liquide.

3. Détermination du sens d'émulsions

La méthode adoptée pour déduire la nature des émulsions formulées est la mesure de la conductivité électrique.

Tableau III.7. Distribution des valeurs de la conductivité électrique

N° formule	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Conductivité ($\mu s\ /cm$)	104.0	214.3	70.7	184.4	137.1	134.2	-	211.9	102.3	177.4

Les résultats du tableau montrent des valeurs de conductivités électriques élevées dans toutes les formulations et différentes de la valeur nulle. Ces résultats montrent que la phase continue est une phase aqueuse et la phase dispersée est une phase huileuse. Cela confirme que les formulations sont des émulsions de type H/E.

4. Examen microscopique

L'examen microscopique des émulsions H/E préparées a été effectué directement après les procédés d'émulsification. Pour une meilleure dispersion de gouttelettes, l'échantillon est placé entre une lame et une lamelle. Les figures (III.2) et (III.3) représentent les images microscopiques des émulsions préparées par l'amidon OSA à concentrations 5% et 10% respectivement avec un agrandissement de 100 fois.

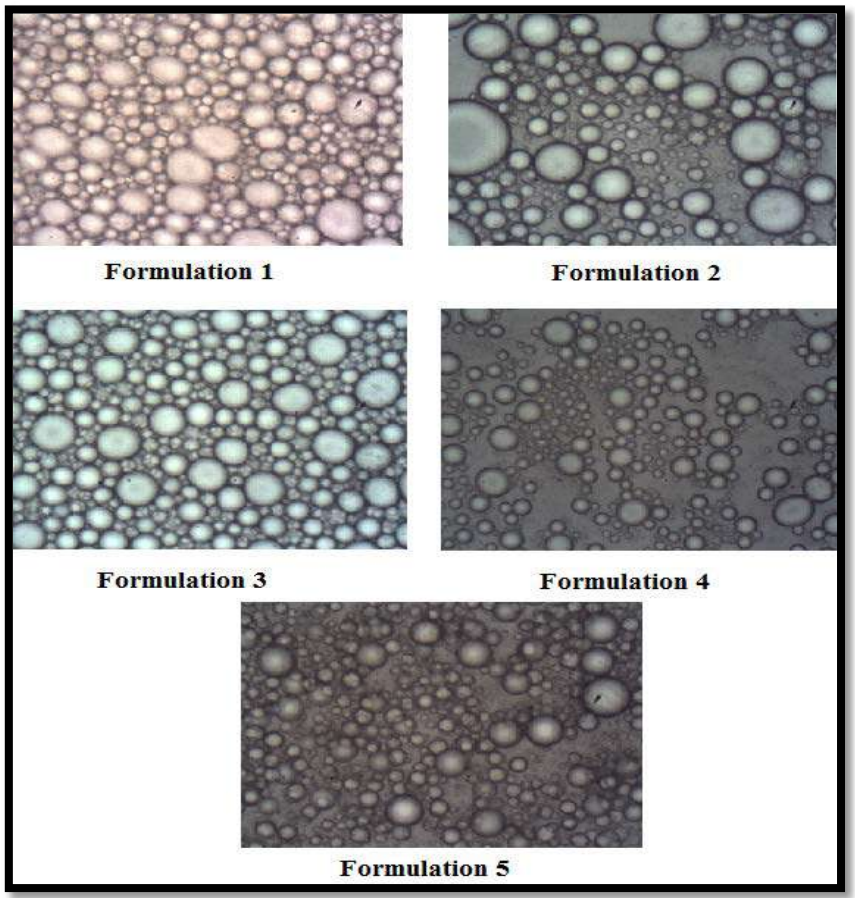


Figure III.2. Aspect microscopique des émulsions H/E préparées par l'amidon OSA à 5%

Les émulsions préparées par l'amidon OSA à 5%, sont caractérisé par des distributions de tailles des gouttelettes très similaires. Les photos montrent clairement l'existence des deux populations caractérisée par de grosses et de petites gouttelettes pour les différents rapports eau/huile étudiés. Cette polydispersité provoque des instabilités dans les systèmes à long terme à savoir le phénomène de coalescence.

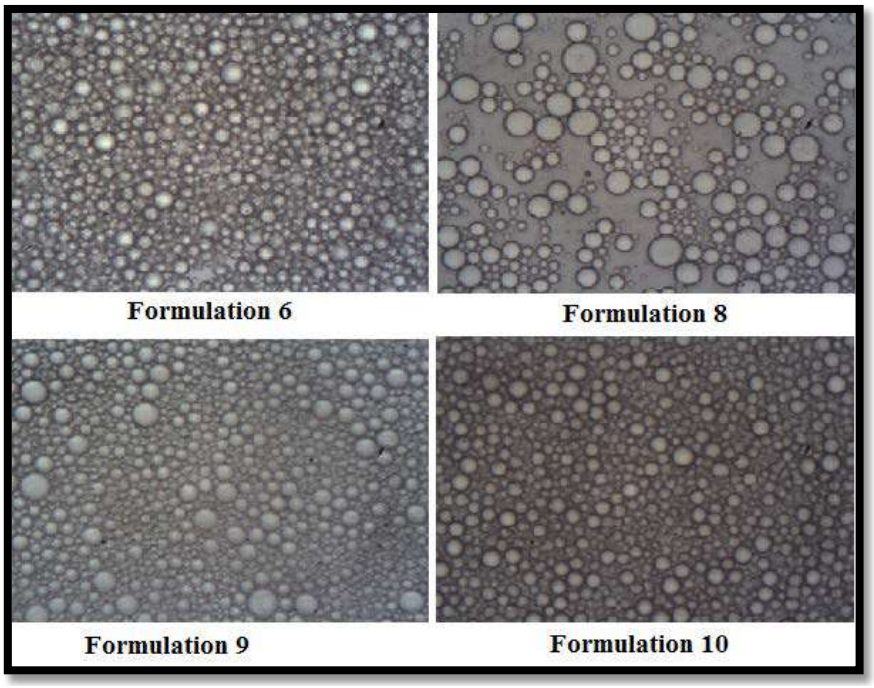


Figure III.3. Aspect microscopique des émulsions H/E préparées par l'amidon OSA 10%

Les photos des essais 6 et 10 montrent une bonne dispersion des particules dans la phase continue. Les particules présentent une taille homogène, ce qui indique que le système est mono dispersé. Les essais 8 et 9 sont polydispersé, où les grosses gouttelettes existent en faible intensité dans l'essai 9 tandis qu'elles existent en forte intensité dans l'essai 8.

5. Granulométrie des émulsions

La taille des gouttelettes a été déterminée en utilisant un logiciel d'analyse d'image (imageJ®). Les données ont été exprimées en termes de distribution de la taille relative des gouttelettes.

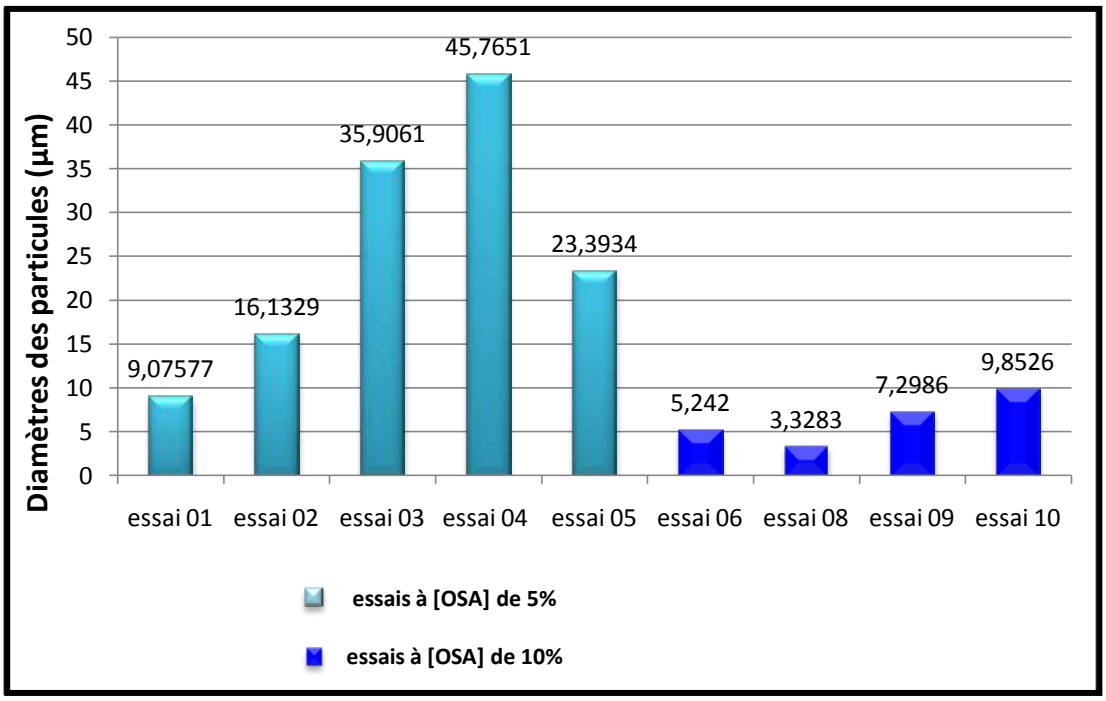


Figure III.4. Distribution granulométrique des particules des émulsions formulées à base de l'amidon OSA à 5% et à 10%

Après avoir visualisé les structures microscopiques des émulsions formulées et déterminé leur polydispersité, la seconde information importante est la taille des particules de la dispersion. Les émulsions préparées à base de l'amidon OSA à 5%, ont présenté une distribution granulométrique polydispersé avec des diamètres allant de 9.07577 µm à 45,7651 µm. Tandis que les émulsions à base de l'amidon OSA à 10% ont montré des tailles plus faibles variant entre 3.3283 µm et 9.8526 µm.

A partir de ces résultats, nous avons pu conclure que l'augmentation de la concentration du biopolymère stabilisant permet de réduire la taille des particules dispersées, ce qui conduit à une meilleure stabilisation de l'émulsion.

6. Test de stabilité à la centrifugation

Les émulsions préparées ont été soumises à une vitesse de centrifugation de 6000 tr/min pendant 5 minutes. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau III.8.

Tableau III.8. Résultats de la stabilité des émulsions à la centrifugation

Vitesse de centrifugation / N° formule	6000 trs/min
1	Séparation (crémage)
2	Séparation (crémage)
3	Séparation (crémage)
4	Séparation (crémage)
5	Séparation (crémage)
6	Légère séparation
7	-
8	Stable
9	Légère séparation
10	Stable

La vitesse de la centrifugation a été accélérée directement au maximum pour forcer l'instabilité (phénomène de crémage). Ce test permet de prédire si les émulsions peuvent résister aux conditions de stockage dans le temps.

Le test de la centrifugation à une vitesse de 6000 tr/min pendant 5 min montre une instabilité des formulations 1,2, 3,4 et 5. L'apparition d'un phénomène de crémage a été observée dans les formules précédemment citées. Les formulations 6 et 9 ont montré une légère séparation de phase et un léger crémage. Tandis que les formulations 8 et 10 restent stables dans les mêmes conditions de centrifugation que les autres essais. Ces résultats indiquent que les formulations à base d'amidon OSA à 10% sont plus stables que celles à base d'amidon OSA à 5%.

Cela peut être dû à la concentration élevée en biopolymère dans la phase extérieure, menant les macromolécules à se fixer sur les particules dispersées assurant une stabilité stérique.

7. Test de stabilité du stockage à différentes températures

Les formulations ont été soumises à différentes températures de stockage : 4 °C, 25°C et 40°C. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.9.

Tableau III.9. Stabilité des émulsions à différentes températures de stockage

Température (°C) / N° formule	04	25	40
01	Stable	Stable	Stable pendant 5 semaines
02	Stable pendant 3 semaines	Stable pendant 2 semaines	Stable pendant 1 semaine
03	Stable pendant 10 jours	Stable pendant 1 semaine	Stable pendant 1 semaine
04	Stables pendant 2 semaines	Stable pendant 2 semaines	Stable pendant 11 jours
05	Stable pendant 4 semaines	Stable pendant 4 semaines	Stable pendant 1 semaine
06	Stable	Stable	Stable
07	-	-	-
08	Stable	Stable pendant 6 semaines	Stable pendant 1 semaine
09	Stable	Stable	Stable
10	Stable	Stable	Stables pendant 6 semaines

Selon les résultats obtenus, on remarque que les formulations 1, 6, 8, 9 et 10 sont les plus stables par rapport aux autres formulations puisqu'elles restent stables pendant plus que deux mois à 4°C et 25°C, et pendant 5 à 6 semaines à 40°C pour les émulsions 1 et 10 et une semaine pour la formulation 8.

La formulation 1 est caractérisée par le taux élevé en phase huileuse ce qui lui donne un aspect solide conduisant à une bonne stabilité avec une concentration de 5% en agent stabilisant. En revanche, les formulations 6, 8 et 10 sont caractérisées par un taux élevé en phase aqueuse et une concentration élevée de l'amidon OSA (10%). Alors que pour les autres formulations, les phénomènes d'instabilités ont été observés au bout d'une durée variant entre une à trois semaines. L'analyse de ces résultats montre l'effet de la concentration en biopolymère sur la stabilité des émulsions préparées.

De plus, la meilleure stabilité est observée lors de la conservation à froid et ceci pour toutes les émulsions testées. D'ailleurs, la conservation au frais est une condition retrouvée sur les étiquettes des différentes émulsions, ce qui permet de les conserver plus longtemps.



Figure III.5. Aspect des émulsions préparées par l'amidon OSA à 5% après 2 mois du stockage à 4°C



Figure III.6. Aspect des émulsions préparées par l'amidon OSA à 10% après 2mois du stockage à 4°C

Les formulations qui ont subit le phénomène de crémage représentent un volume élevé en crème, avec un indice du crémage élevé. Cette observation nous permet de conclure que l'amidon OSA est un bon stabilisant.

La diminution de la stabilité observée à des températures élevées est expliquée par la loi de Stokes [38]. En effet, l'élévation de la température diminue la viscosité, ce qui entraîne l'augmentation de la vitesse de sédimentation ou du crémage.

8. Etude rhéologique

Ce test consiste à étudier la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement. Le viscosimètre permet de calculer la viscosité en fonction des vitesses de rotation en tr/min (RPM). Cela permet de déterminer la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement ou ce qu'on appelle la déformation.

La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de déformation est représentée par les figures III.7 et III.8 :

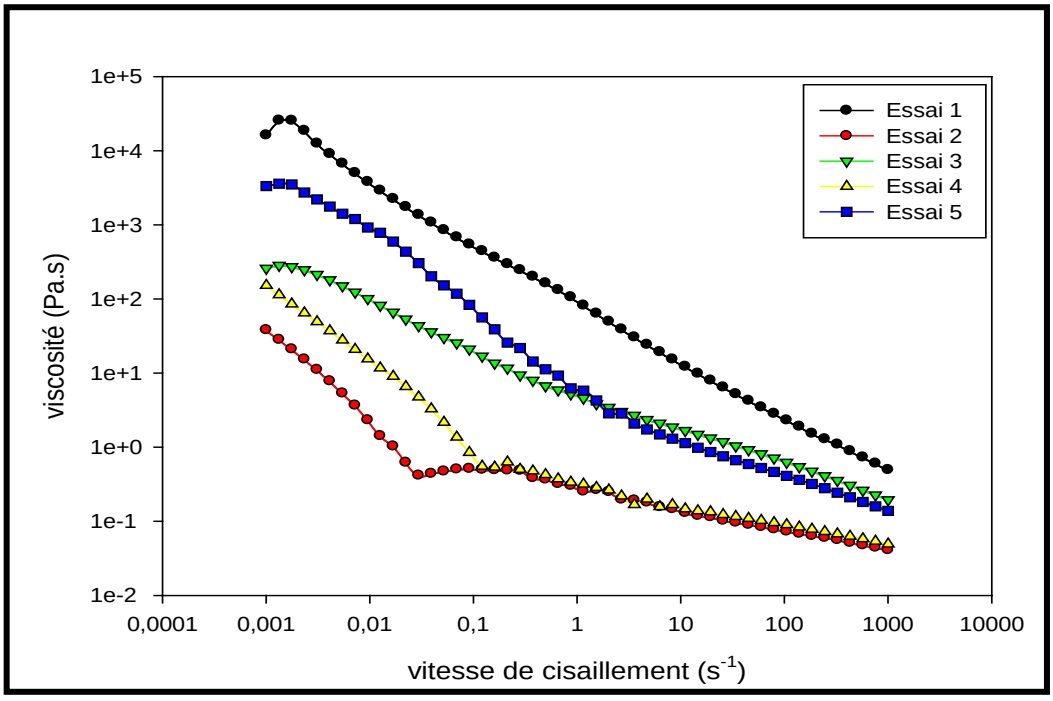


Figure III.7. Courbes d'écoulement des émulsions préparées par l'amidon OSA à 5%

Les courbes de la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement présentent deux comportements non newtoniens différents.

➢ Les formulations où la fraction de l'huile est supérieure à la fraction de l'eau sont consistantes et leurs viscosités sont relativement élevées au repos, mais la viscosité diminue lorsque la vitesse du cisaillement augmente en enregistrant un comportement rhéofluidifiant.

➢ Les formulations avec une fraction en eau supérieure à la fraction en huile, les émulsions ont un aspect liquide et leurs viscosités sont faibles au repos, mais elles chutent rapidement à partir d'une valeur critique de vitesse de cisaillement, où le comportement varie et la variation de la viscosité est progressive ce qui signifie que les gouttelettes ont été détruites et la viscosité est réduite à la viscosité de la phase continue.

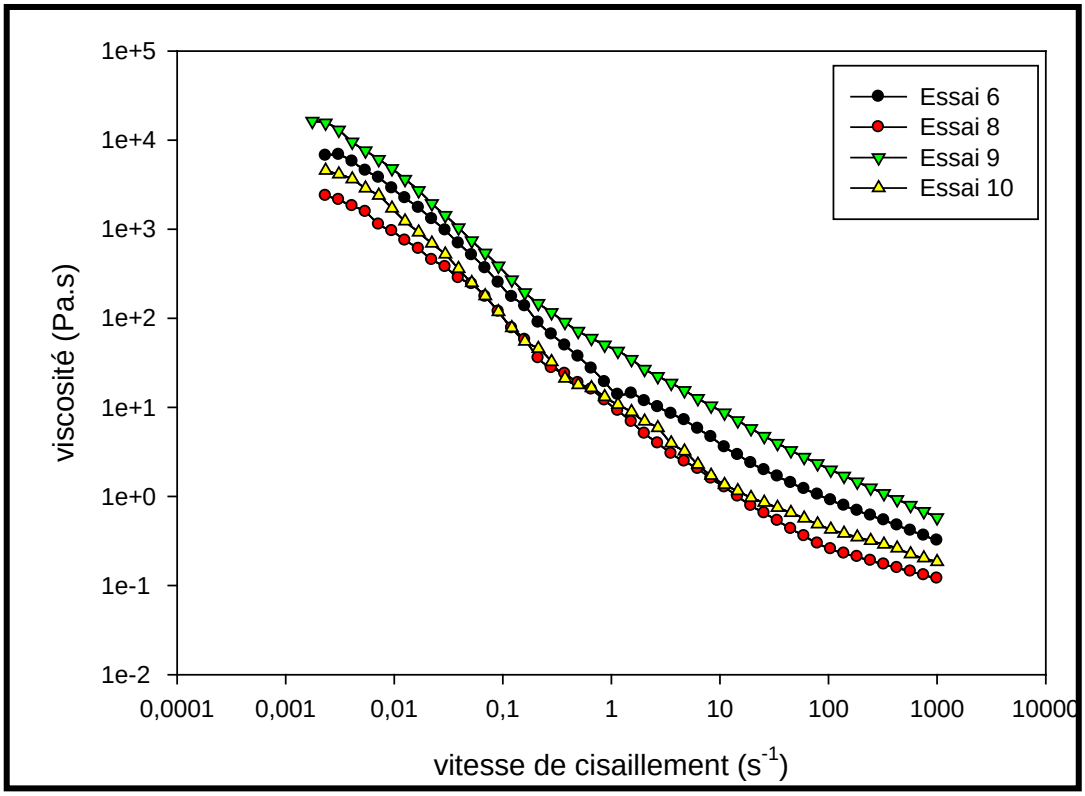


Figure III.8. Courbes d'écoulement des émulsions préparées par l'amidon OSA à 10%

➢ Les émulsions sont considérées comme des fluides non newtoniens avec un comportement rhéofluidifiant dans lequel la viscosité diminue en fonction de l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Au repos, les émulsions ont une viscosité importante de l'ordre de 10^3 Pa.s.

➢ La formule 9 présente la viscosité la plus élevée en atteignant une valeur de 10^4 Pa.s. A une vitesse de cisaillement critique, une destruction du produit commence et la viscosité diminue pour atteindre des valeurs très faibles de l'ordre 10^{-1}Pa.s.

➢ La formule 8 présente un comportement liquide et moins résistant au cisaillement. Elle possède la taille des gouttelettes la plus importante par rapport aux autres formules, ce qui explique sa plus faible stabilité.

➢ D'après ces résultats caractéristiques, la concentration de l'amidon OSA à 10% fait augmenter la viscosité de la phase continue ce qui joue un rôle stabilisant des systèmes dispersés.

III.4. Effet de la température sur le procédé de formulation des émulsions stabilisées par l'amidon OSA

Cette partie consiste à formuler des émulsions en variant la température lors de l'émulsification. Une gamme de température variant entre 40°C et 80°C a été utilisée, en fixant la concentration optimale de l'amidon OSA à 10%. La vitesse et le temps d'homogénéisation (13000 tr/min pendant 10 minutes) ont été fixés pour l'ensemble des formulations.

Tableau III.10. Matrice d'expériences des émulsions à différentes températures

N°formule	Rapport E/H	Température (°C)
01	50/50	40
02	60/40	
03	50/50	80
04	60/40	

III.4.1. Résultats et discussions

1. Examen macroscopique

Le tableau ci-dessous montre les résultats macroscopiques des différentes émulsions :

Tableau III.11. Aspects macroscopiques des émulsions à différentes températures

N° formule	01	02	03	04
Aspect visuel	Visqueux	Visqueux	Liquide	Liquide

La figure III.9 représente l'aspect macroscopique des émulsions formulées à différentes températures.

Les observations visuelles montrent que les formulations à la température de 40°C sont visqueuses, tandis que celles à température de 80°C sont liquides. Ceci indique que la température appropriée pour avoir un aspect visqueux est une température intermédiaire de 40°C.

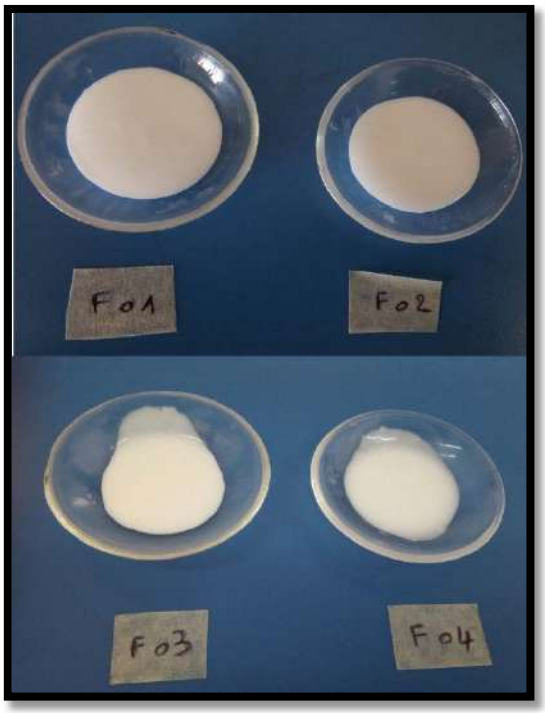


Figure III.9. Aspect macroscopique des émulsions formulées à différentes températures

2. Etude de la viscosité

Les valeurs de la viscosité des différentes émulsions sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III.12. Résultats numériques de la viscosité des émulsions à différentes températures

N° formule	Viscosité (Pa.s)			
	6 trs/min	12 trs/min	30 trs/min	60 trs/min
01	8.330	4.040	1.796	1.378
02	7.180	3.620	1.290	1.148
03	3.270	1.190	1.011	0.949
04	2.010	1.050	0.674	0.399

Les résultats viscosimétriques montrent une équivalence avec l'observation visuelle des formulations obtenues. On remarque que les émulsions les plus consistantes ont des viscosités élevées par rapport aux émulsions liquides.

3. Détermination du sens d'émulsions

Le tableau III.13 représente les valeurs de la conductivité électrique de chaque formulation.

Tableau III.13. Conductivité électrique des émulsions étudiées

N° formule	1	2	3	4
Conductivité (μs /cm)	131.1	183.3	158.7	170.2

Les valeurs élevées de la conductivité électrique de chacune des formulations indiquent que toutes les formules sont des émulsions aqueuses de type H/E.

4. Examen microscopique

L'examen microscopique a permis d'identifier les systèmes obtenus, et de suivre la stabilité de ces systèmes lors du vieillissement.

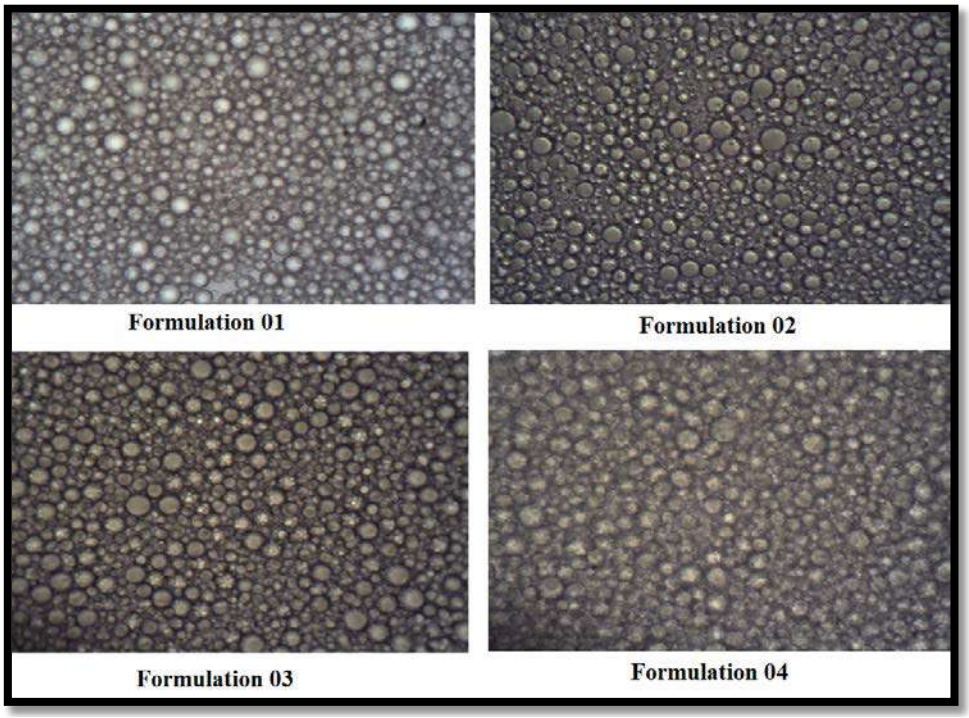


Figure III.10. Aspect microscopique des émulsions préparées à différentes températures

Les photos des formules étudiées montrent une bonne dispersion des particules dans la phase continue. Les particules présentent une taille homogène qui diffère d'une émulsion à une autre, ce qui indique que le système est mono disperse.

Ces résultats traduisent la forte stabilité de ces émulsions. Donc, l'augmentation de la température jusqu'à la température de gélification de l'amidon OSA favorise la stabilité des émulsions.

5. Granulométrie des émulsions

Les histogrammes de la distribution de la taille des gouttelettes sont représentés dans la figue III.11 :

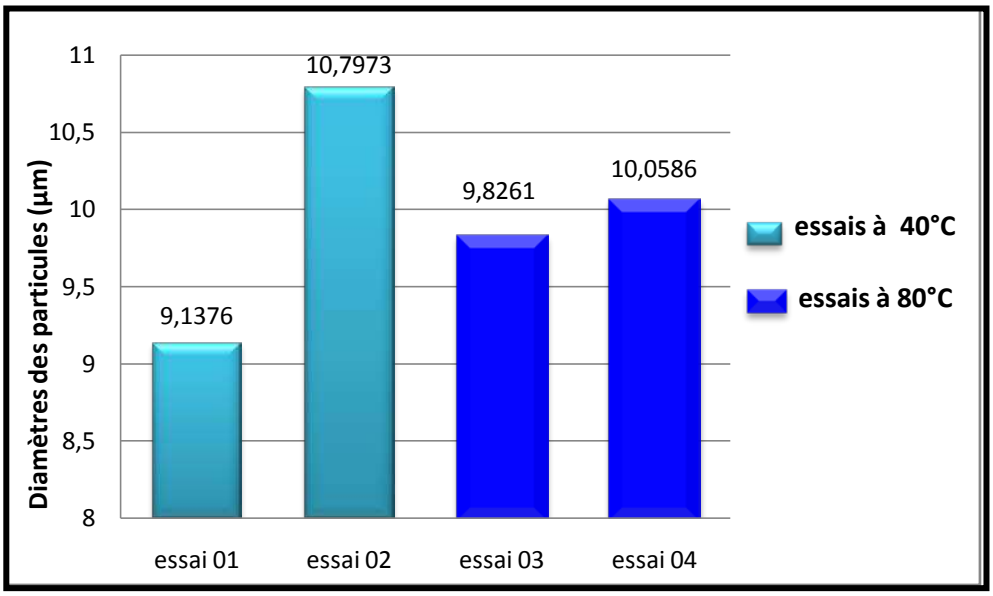


Figure III.11. Distribution granulométrique des particules des émulsions formulées à base de l'amidon OSA à différentes températures

La taille des gouttelettes de la phase dispersée varie d'une émulsion à une autre. Les émulsions préparées à des températures 40°C et 80°C avec un rapport en H/E de 50/50 possèdent pratiquement les mêmes valeurs de diamètres. Cela indique que les émulsions préparées par l'amidon OSA de quantités égales en eau et en huile sont résistantes aux hautes températures. Cependant, on observe que la taille des particules augmente avec l'augmentation de la composition en phase aqueuse aux différentes températures, ce qui favorise les phénomènes d'instabilité.

6. Test de stabilité à la centrifugation

Les émulsions préparées ont été soumises à une vitesse de centrifugation de 6000 tr/min pendant 5 minutes. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau III.14 :

Tableau III.14. Stabilité à la centrifugation des émulsions préparées à différentes température

Vitesse de centrifugation / N° formule	6000 trs/min
01	Stable
02	Stable
03	Stable
04	Stable

Les résultats au test de centrifugation montrent que toutes les émulsions préparées à différentes températures ont gardé une bonne stabilité à la centrifugation avec une vitesse de rotation maximale 6000 tr/min. Ces résultats montre que l'élévation de la température lors de la formulation a un effet positif sur les propriétés émulsifiantes et stabilisantes de l'amidon OSA.

7. Test de stabilité au stockage à différentes températures

Les formulations ont été soumises à différentes températures de stockage : 4 °C, 25°C et 40°C, pendant une période de dix jours. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.15.

Tableau III.15. Stabilité des émulsions à différentes températures de stockage

Température (°C) / N° formule	04	25	40
01	Stable	Stable	Stable
02	Stable	Stable	Stable
03	Stable	Stable	Stable
04	Stable	Stable	Stable

Les résultats confirment ceux obtenus par le test de la stabilité à la centrifugation. Ainsi, toutes les émulsions sont restées stables dans les différentes températures de stockage sans aucun phénomène de l'instabilité observé.

8. Etude rhéologique

Les courbes de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement sont montrées sur la figure suivante :

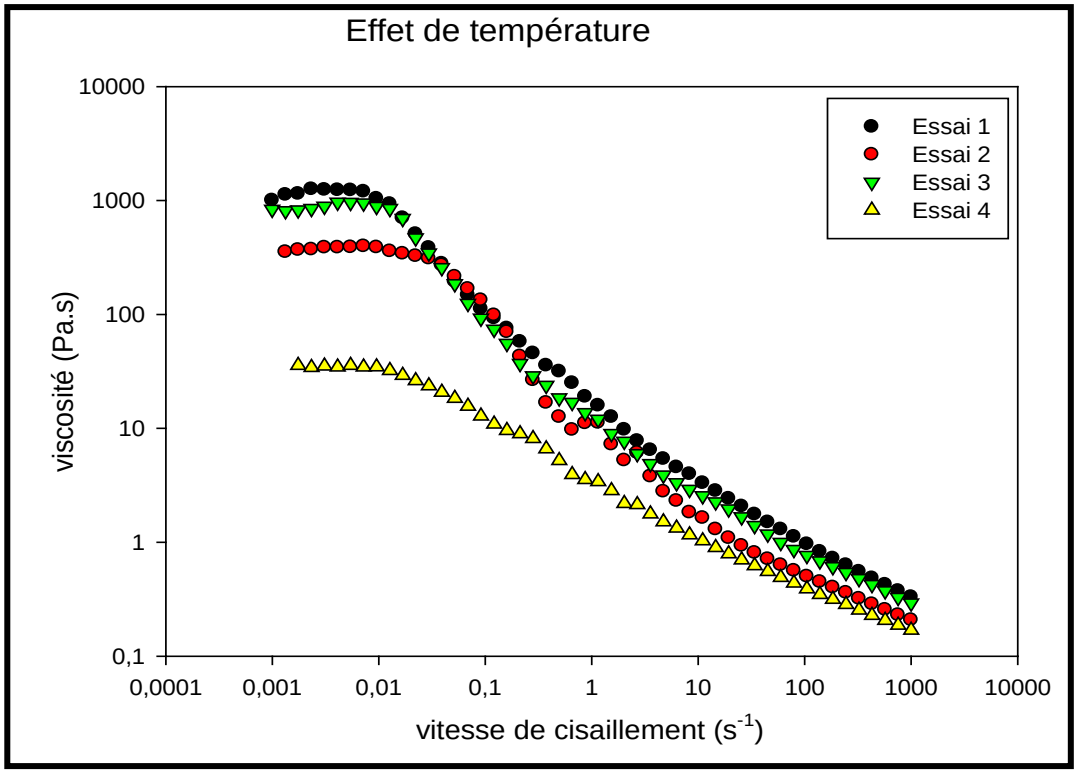


Figure III.12. Courbes d'écoulement des émulsions préparées par l'amidon OSA à différentes températures

L'étude rhéologique des émulsions préparées à différentes température, montrent un comportement rhéofluidifiant. Il y a apparition d'une région de plateau initial prononcée liée à la formation d'un réseau tridimensionnel en raison des enchevêtrements entre les segments du polysaccharide adsorbé à l'interface huile-eau. Les courbes d'écoulement correspondant aux essais 1 et 3 avec un rapport eau/huile de 50/50, chauffées à 40 et 80°C respectivement, ne présentent aucune distinction dans leurs comportements rhéologiques. Ce résultat indique qu'à partir de la température de gélification (40°C), le processus de stabilisation des émulsions devient insensible à la variation de la température. Tandis que lorsque la fraction de la phase aqueuse augmente, le phénomène inverse est observé. La courbe de l'essai 2 avec le rapport 60/40 chauffée à 40°C présente un plateau initial très prononcé avec une viscosité élevée tandis que la courbe de l'essai 4 chauffé à 80°C, présente une réduction du plateau initial et une diminution de sa viscosité. Ces résultats peuvent être interprétés par la

gélification des chaines de l'amidon OSA qui provoque une séparation de phase dans la phase continue.

III.5. Effet du pH sur le procédé de formulation des émulsions stabilisées par l'OSA

III.5.1. Formulation des émulsions à base de l'amidon OSA à différents pH

Pour étudier l'effet du pH sur la stabilité des émulsions, différentes émulsions dans des milieux acide et basique à température ambiante ont été préparé. La vitesse et le temps de l'homogénéisation sont constants (13000 trs/min pendant 10 minutes).

Pour cela, des solutions aqueuses à base de l'amidon OSA sont préparées a différents milieux acide et basique.

- Dans la première série, une solution aqueuse à base de l'amidon OSA à 10% a été préparée à partir d'une solution tampon acétate à pH 3.6 à base d'acide acétique et d'acétate de sodium.
- Dans la seconde série, le pH de la solution aqueuse de l'amidon OSA a été ajusté à une valeur de pH 9 en ajoutant quelques gouttes de Triéthanolamine.

Tableau III.16. Matrice d'expériences des émulsions à différents pH

N° formule	Rapport E/H	pH
01	50/50	3.6
02	60/40	
03	50/50	9
04	60/40	

III.5.2. Résultats et discussions

1. Examen macroscopique

Le tableau ci-dessous représente les résultats macroscopiques des différentes émulsions à différents pH.

Tableau III.17. Aspect macroscopique des émulsions à différents pH

N° formule	01	02	03	04
Aspect visuel	Visqueux	Liquide	Liquide	Liquide

Les formulations préparées dans un milieu acide ont des aspects semblables à celles préparées à un pH neutre, indiquant que le pH acide n'influence pas sur l'aspect visuel des émulsions.



Figure III.13. Aspect macroscopique des émulsions préparées à pH 3.6

Cependant, les émulsions formulées dans un milieu basique ont un aspect liquide. Ce résultat peut être expliqué par le fait que le pH basique a une influence sur la consistance des émulsions, dont il diminue leur viscosité.



Figure III.14. Aspect macroscopique des émulsions préparées à pH 9

2. Etude de la viscosité

Les valeurs de la viscosité des différentes émulsions sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau III.18. Variation de la viscosité des émulsions à différents pH

N° formule	Viscosité (Pa.s)			
	6 trs/min	12 trs/min	30 trs/min	60 trs/min
01	5.150	3.510	1.919	1.090
02	1.240	1.040	0.971	0.620
03	2.400	0.980	0.938	0.643
04	2.210	1.790	1.056	0.450

Les résultats de la viscosité montrent que les émulsions de consistance élevées présentent des viscosités élevées par rapport aux émulsions liquides.

3. Détermination du sens des émulsions

Les valeurs de la conductivité électrique des émulsions à différents pH sont résumées dans tableau suivants :

Tableau III.19. Distribution des valeurs de la conductivité électrique à différents pH

N° formule	01	02	03	04
Conductivité ($\mu s/cm$)	136.1	191.9	136.3	161.0

Les résultats montrent que la conductivité de toutes les émulsions est élevée ce qui indique que la phase continue est une phase aqueuse, et que les émulsions sont du type H/E. Ce résultat confirme que le pH n'influe pas le sens de l'émulsion.

4. Mesure de pH

Le pH des émulsions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Les résultats obtenus pour les différentes émulsions sont regroupés dans le tableau III.20.

Tableau III.20. Résultats du pH des différentes formulations

N° formule	01	02	03	04
pH	4.34	4.20	9.27	9.25

Les résultats obtenus montrent que les valeurs de pH des formulations préparées dans le milieu acide sont relativement constantes, de même que les formulations préparées dans le milieu basique. Donc le pH ne dépend pas du rapport E/H des émulsions.

5. Examen microscopique

Les différentes photographies prises sont représentées dans la figure III.15 :

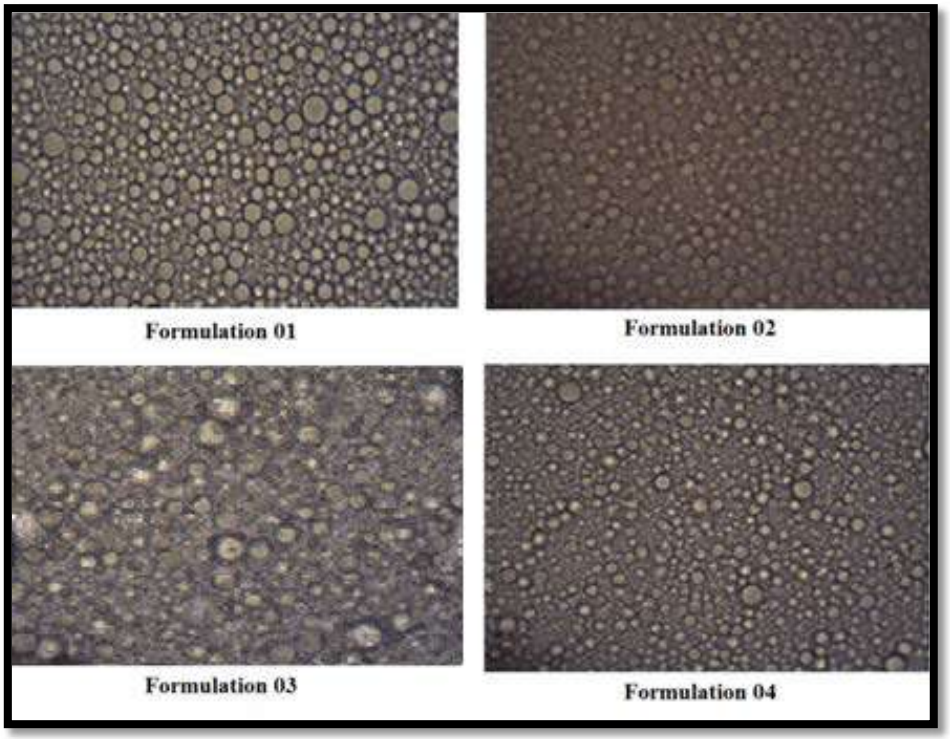


Figure III.15. Aspect microscopique des émulsions préparées à différents pH

L'analyse des images microscopiques des formulations montre une bonne dispersion des globules huileux dans la phase aqueuse à pH 3.6 et 9. Les particules ont une forme sphérique d'une taille homogène. Ce qui indique que les émulsions sont des systèmes monodispersés.

6. Granulométrie des émulsions

La figure III.16 représente les résultats de l'analyse granulométrique des gouttelettes de la phase dispersée des émulsions préparées à différents pH.

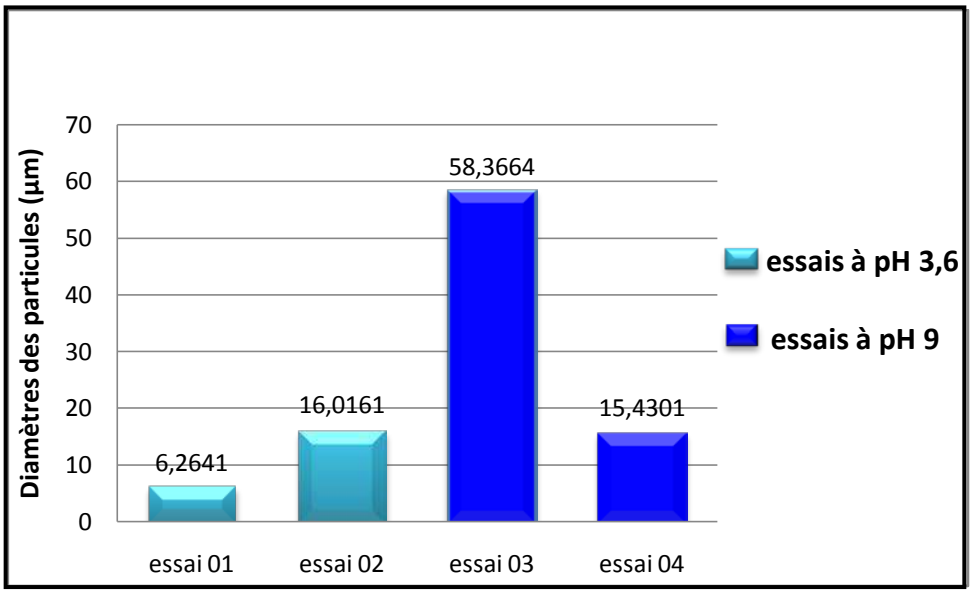


Figure III.16. Distribution granulométrique des particules des émulsions formulées à base de l'amidon OSA à différents pH

D'après les résultats obtenus à partir du logiciel de traitement des tailles des particules (imageJ®), la formulation 01 à base de l'amidon OSA qui est préparée avec un rapport de 50/50 et à pH acide représente la plus fine granulométrie. En comparant avec celle du même rapport et dans le milieu basique, on peut dire que l'acidité de la phase aqueuse est un facteur améliorant de la stabilité des émulsions.

7. Test de stabilité à la centrifugation

Les résultats obtenus du test à la centrifugeuse sont représentés sur le tableau III.21.

Tableau III.21. Résultats de la stabilité à la centrifugation des émulsions préparées à différents pH

Vitesse de centrifugation / N° formule	6000 trs/min
01	Légère séparation
02	Stable
03	Légère séparation
04	Légère séparation

Le test de la centrifugation à une vitesse de 6000 trs/min pendant 5 min montre l'absence d'instabilité pour la formulation 02 tandis que la formulation 01 présente une légère

séparation. Ce résultat est semblable à celui effectué à pH neutre. Et permet de dire que le rôle de stabilisant de l'amidon OSA n'est pas influencé par le pH acide de la solution aqueuse.

Les résultats de la centrifugation montrent la présence de phénomène d'instabilité dans les formulations 03 et 04 préparées dans un milieu basique avec une légère séparation.

8. Test de stabilité du stockage à différentes températures

Les émulsions préparées dans des milieux acide et basique ont été soumises à trois températures de stockage : 4 °C, 25°C et 40°C pendant une semaine. Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

Tableau III.22. Stabilité des émulsions à différentes températures de stockage

Température (°C) / N° formule	04	25	40
01	Stable	Stable	Stable
02	Stable	Stable	Stable
03	Stable	Stable	Stable
04	Stable	Stable	Stable

A pH acide et basique, les formulations préparées avec des concentrations élevées en amidon OSA ont gardé une bonne stabilité au bout de sept jours pour les températures de stockage de 25°C et 40°C. Donc, le changement du pH n'a pas influencé la stabilité des émulsions à long terme.

9. Etude rhéologique

Les courbes de la viscosité en fonctions de la vitesse de cisaillement des émulsions préparées à différents pH sont présentées dans la figure III.17.

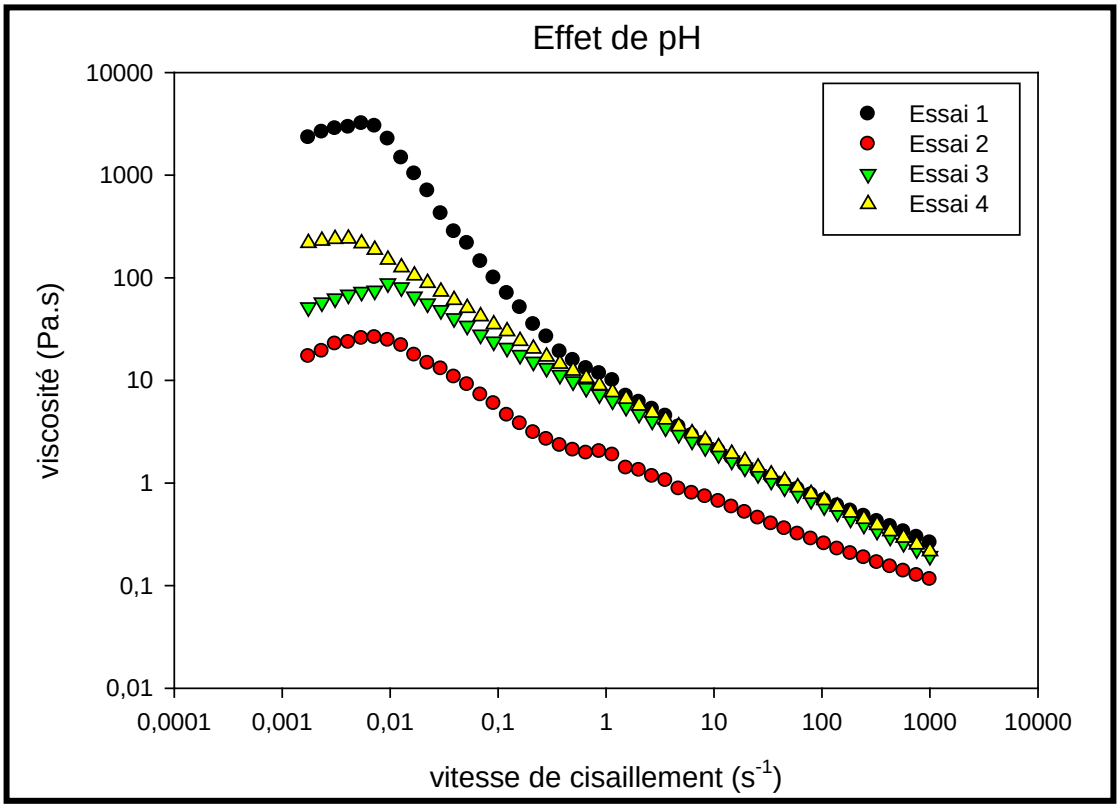


Figure III.17. Courbes d'écoulement des émulsions préparées par l'amidon OSA à différents pH

La courbe de l'essai 1, réalisé en milieu acide, présente un comportement rhéofluidifiant caractérisé par un plateau initial, qui possède une valeur de viscosité élevé en comparaison avec l'essai 2, avec le rapport 60/40 réalisé dans le même pH, qui présente une faible valeur de viscosité et cela revient aux ions H^+ qui existent en excès dans la phase continue.

Lorsque la fraction de la phase huileuse augmente le nombre de gouttelette augmente et la distance entre les gouttelettes diminue ce qui provoque une répulsion entre les chaines de l'amidon OSA (chargé négativement) qui sont adsorbé à l'interface eau-huile.

Les ions H^+ jouent un rôle stabilisant du système en neutralisant la surface des gouttelettes et les forces de répulsion sont éliminées. Ces forces sont moins importantes lorsque la fraction de la phase aqueuse augmente. Ainsi, la mobilité des petites gouttelettes augmente, ce qui favorise les phénomènes d'instabilité traduit par le mûrissement d'Oswald ou bien la coalescence.

Les courbes des essais 3 et 4, préparées dans un milieu basique, ne présente aucun changement dans leurs comportements rhéologiques, les valeurs de la viscosité sont similaires aux viscosités des émulsions préparées dans un milieu neutre. Cela signifie qu'a pH basique, le processus de stabilisation des émulsions par l'amidon OSA n'est pas affecté.

III.6. Conclusion

Cette étude nous a permis de conclure que la stabilité des émulsions H/E préparées par le polysaccharide amidon OSA, dépend directement de la concentration en bioplymère.

Dans ce travail, il a été montré que l'amidon OSA permet de formuler des émulsions dès la concentration de 10 % pour l'obtention d'émulsion stable même à des rapports élevés en phase aqueuse.

Les émulsions preparées avec des quantités égales en phases aqueuse et huileuse préparées à base de l'amidon OSA sont résistantes aux hautes températures, ce qui implique que l'élévation de la température est un facteur favorisant la stabilité des émulsions à base d'amidon OSA.

Les résultats de ce travail nous ont permis également de montrer que le milieu acide est aussi un facteur qui influe positivement la stabilité des émulsions à base d'amidon OSA.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Au cours de ce travail, l'objectif était de formuler et stabiliser des émulsions par l'amidon modifié OSA, afin d'obtenir des émulsions s'inscrivant dans la tendance actuelle des produits naturels et du développement durable.

Dans ce but, nous avons évalué l'influence de la concentration du biopolymère, la température et le pH sur la stabilité des émulsions obtenues. L'étude des mécanismes de stabilisation des émulsions a permis de comprendre l'influence de ces paramètres sur la stabilité de chacune des formulations.

Une caractérisation par la microscopie optique et l'étude de la dispersion et la taille des globules a été effectuées. Des tests rhéologiques ont permis d'étudier les comportements d'écoulement des émulsions formulées.

Les différentes formulations élaborées ont montré que plus la quantité de la phase huileuse augmente plus la viscosité des émulsions augmente ce qui mène à une bonne stabilité. De ce fait, on peut conclure que la concentration en phase huileuse est un paramètre majeur dont dépend la stabilité des émulsions formulées.

En revanche, des émulsions plus stables ont été formulées en augmentant la concentration de l'amidon OSA même avec un rapport élevé en phase aqueuse. Les émulsions les plus stables ont été observées à des rapports en phase aqueuse / phase huileuse de 60/40 et 50/50, à une concentration en amidon OSA de 10%. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse granulométrique qui décrit une distribution homogène des particules, ce qui indique que les systèmes sont monodisperses. L'étude rhéologique a pu montrer également la stabilité de ces émulsions.

Les résultats rhéologiques sur les émulsions avec un rapport eau/huile de 50/50 ont montré qu'à partir de la température de gélification (40°C), le processus de stabilisation des émulsions sera insensible à la variation de la température. Tandis que lorsque la composition de la phase aqueuse augmente, l'augmentation de la température diminue la viscosité ce qui conduit à une séparation de phases.

Dans un milieu acide, les émulsions avec un rapport 50/50 ont présenté une forte viscosité. Cela veut dire que le pH acide joue un rôle de stabilisant du système en neutralisant la surface

des gouttelettes et en éliminant les forces de répulsion. Contrairement au milieu basique qui n'influe pas sur la stabilisation des émulsions à base de l'amidon OSA.

L'étude de la stabilité accélérée de ces systèmes à différentes températures de stockage a montré que la meilleure stabilité a été observée lors de la conservation à froid (plus de deux mois).

Ce travail doit être complété par une analyse rhéologique plus approfondie en évaluant les propriétés viscoélastiques. Une analyse granulométrique serait également un plus pour la caractérisation des émulsions.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

[1] Canselier J.P., Poux M., Procédés d'émulsification: Mécanismes de formation des émulsions, Techniques de l'ingénieur, 2004.

[2] Tadros T.F., Emulsion science and technology: A general introduction, Tadros T.F., Ed, Emulsion science and technology, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2009.

[3] Secchi G., Role of protein in cosmetics, Clinics in dermatology, 2008.

[4] Möbius D., Miller R., Proteins at liquid interfaces, Elsevier, Amsterdam, 1998.

[5] Dickinson E., Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems, Food hydrocolloids, 2003.

[6] Garti N., Reichman D., Hydrocolloids as food emulsifiers and stabilizers, Food microstructure, 1993.

[7] Becher P., Emulsions: Theory and Pratice, Oxford unviversity press, 2001.

[8] Pierat N., Préparations d'émulsions par inversion de phase induite agitation, Université Henri Poincare, Nancy, 2010.

[9] Wollenweber C., Makievski V., Miller R., Daniels R., Adsorption of hydroxypropylmethylcellulose at the liquid / liquid interface and the effect on emulsion stability, Colloids and surfaces A : Physicochemical and engineering aspects, 2000.

[10] Jansson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg K., Surfactants and polymers in aqueuse solution, Ed, John Wiley and Sons, New york, 1999.

[11] Evans D., Wennerstrom H., The Colloidal Domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet, New York, 1994.

[12] Larpent C., Tensioactifs - traité constantes physicochimiques, Techniques de l'ingénieur, 1995.

[13] Salager J., Formulation concept for the emulsion maker. Pharmaceutical emulsions and suspensions, New York, Marcel Dekker, 2000.

[14] Salager J., Surfactifs types et usages, cahier firp n° f300-a, Version 2, Université de los angeles, 2002.

[15] Boumenir A., Effet de l'interaction des tensioactifs sur la stabilité d'une émulsion multiple, Université de Médéa, 2002.

[16] Ficheux F., Bonakdar L., Lea-Caldaron F., Bibette J., Some stability criteria for double emulsions, Langmuir, 1998.

[17] Bognolo G., Tensioactifs non ioniques- Mise en œuvre industrielle, Techniques de l'ingénieur, 2004.

[18] Kabalnov A., Wennerstrom H., Macroemulsion stability: the oriented wedge theory revisited, Langmuir, 1996.

[19] Adams F., Walstra P., Brooks B., Richmond H., Binks B., Modern aspects of emulsion science, Royal society of chemistry, 1998.

[20] Salager J., Anton R., Formulation des émulsions par la méthode du HLD, Techniques de l'ingénieur, 2006.

[21] Tadros T.F., Emulsion Formation, Stability, and Rheology. In Emulsion formation and stability; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.

[22] Fuquan T., Emulsion stabilization with janus particles, University of Pennsylvania, 2015.

[23] Fiberg Se., Venable R., Microemulsions, In Becher P., Encyclopedia of emulsion technology vol 1, New York, Marcel Dekker, 1983.

[24] Solans C., Pons R., Kunieda H., Overview of basic aspects of microemulsions, In Solans C., Kunieda H., Industrial applications of microemulsions vol 66, New York, Marcel Dekker, 1997.

[25] Solans C., Izquierdo P., Nolla J., Azemar N., Garciz-celma M., Nano-emulsions. Current opinion in colloid and interface science, 2005.

[26] Jouanny – Bouyer E., Stabilisation d'émulsions d'intérêt pharmaceutique par des protéines et des polysaccharides: exemples de la β-lactoglobuline, de la gomme arabique et de la gomme xanthane, Université Paris-sud 11, 2011.

[27] Shinodak H., The effect of phase volume on the phase inversion temperature of emulsions stabilized with non-ionic surfactants, Journal of colloid interface sciences, 1967.

[28] Clausse D., Daniel-david D., Gomez F., Komunjer L., Pezron I., Dalmazzone C., Noik C., Emulsion stability and interfacial properties - Application to comple emulsions of industrial interest. in : Tadros, T.F. (Ed), Wiley- VCH Pub, Weinheim, Colloid and interface science series - colloid, Stability and application in pharmacy, 2007.

[29] Hou C., Characterization of new yeast lipases, Journal of the american oil chemists' society, 1997.

[30] Ratisbonne-Zafimahova K.A., Formulation of a phytosanitary adjuvant in the form of an emulsion and optimization of the spraying, France, 2013.

[31] Holmberg K., Jonsson B ., Kronberg B., Lindman B., Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. 2nd ed, John Wiley & Sons, LTD, 2003.

[32] Walstra P., Physical principles of emulsion science, In Blanshard J., Lillford P.J., Food structure and behavior, Academic press, London, 1987.

[33] Lu L., Characterization of oil-in-water (O/W) emulsions containing different types of milk fats prepared using rhamnolipids as emulsifires, New Zealand, 2009.

[34] Shaw D.J., Introduction to colloid & surface chemistry, Elsvier Science LTD, 1992.

[35] Hunter T.N., Pugh R.J., Franks G.V., Jameson G.J., The role of particles in stabilizing foams and emulsions, Advances in colloid and interface science, 2008.

[36] McClements Dj., Comments on viscosity enhancement and depletion flocculation by polysaccharides, Food hydrocolloids, 2000.

[37] Robins M., Emuslion-creaming penomena, Curent opinion in colloid and inteface science, 2000.

[38] David J., McClements., Food Emulsions: principles, practices, and techniques, 2nd edition, 2004.

[39] Damodaran S., Protein stabilization of emulsions and foams, Journal of food science, 2005.

[40] Salager J., Formulation concept for the emulsion maker, Pharmaceutical emulsions and suspensions, New York, Marcel Dekker, 2000.

[41] Napper D.H., Polymeric stabilization of colloidal dispersions. Academic press, London, 1983.

[42] Jingyu S., Steric stabilization, USA, 2002.

[43] Carlos J.M.H., W/O Emulsions: Formulation, characterization and destabilization, Caracas, Venezuela, 2009.

[44] Mathieu D., Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux, Université Bordeaux 1, 2010.

[45] Benkiar A., La formulation et la caractérisation physico-chimique et rheologique, Université de médéa, 2002.

[46] Becher P., Encyclopedia of emulsion technology vol 2, New York, Marcel Dekker, 1983.

[47] Grigoriev D., Bukreeva T., Mohwald., Shchukins DG., New Method for fabrication of Loaded Micro and Nanocontainers: Emulsion encapsulation by polyelectrolyte Layer by Layer deposition on the liquid core, Langmuir, 2008.

[48] Poré J., Émulsion, microémulsions, émulsions multiples, Technique des industries des corps gras, Paris, 1992.

[49] Collection galénica, Agents de surface et émulsion, Techniques et documentation Lavoisier, 1983.

[50] Fox C., Lissnated K.J., Emufsious and Emulsion Technology, Part II, Marcel Dekker, New York, 1974.

[51] Suttiprasit P., Al-Malah K., Mcguire J., On evaluating the emulsifying properties of protein using conductivity measurements, Food hydrocolloids, 1993.

[52] Gharsallaoui A., Saurel R., Chambin O., Cases E., Voilley A., Cayot P., Utilization of pectin coating to enhance spray-dry stability of pea protein-stabilized oil-in-water emulsions, Food chemistry, 2010.

[53] Li Y., Hu M., Xiao H., Du Y., Decker E.A., McClements Dj., Controlloing the functional performance of emulsion-based delivery systems using multicomponent biopolymer coatings, European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics, 2010.

[54] Guzey D., McClements Dj., . Influence of environmental stresses on O/W emulsions stabilized by beta-lactoglobulin-pectin and beta-lactoglobulin-pectin-chitosan membranes produced by the electrostatic layer-by-layer deposition technique, Food Biophysics, 2006.

[55] Ogawa S., Decker E.A., McClements Dj., Production and characterization of O/W emulsions containing droplets stabilized by Lecithin−Chitosan−Pectin mutilayered membranes, Journal of agricultural and food chemistry, 2004.

[56] Tcholakova S., Denokov N.D., Sidzhakova D., Ivanov I.B., Campbell B., Effects of electrolyte concentration and pH on the coalescence stability of β-lactoglobulin emulsions: experiment and interpretation, Langmuir, 2005.

[57] Roos H., Evaluation of new methods and measuring systems for characterisation of flow behaviour of complex foods, MSc Thesis, Department of chemical engineering, LTH, Lund University, Sweden, 2005.

[58] Brummer R., Rheology essentials of cosmetic and food emulsions, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 2006.

[59] Grundén M., Evaluation of different methods for characterisation of physical properties of cosmetic emulsions, Chemical engineering, LTH, Lund University, Sweden, 2006.

[60] Barnes H.A., Viscosity, Cambrian Printers, Aberystwyth, Wales, 2002.

[61] Naé H.N., Introduction to Rheology, Chapter 2, In Laba D., Ed, Rheological properties of cosmetics and toiletries, Marcel Dekker, New York, 1993.

[62] Steffe J.F., Rheological methods in food process engineering, Freeman press, michigan, USA, 1992.

[63] Le Hir A., Chaumeil J.C., Brossard D., Pharmacie galénique : Bonnes pratiques de fabrications des médicaments. 9ème édition, 2009.

[64] Darby R., Chemical engineering fluid mechanics, Marcel Dekker, INC, 1996.

[65] Desplanches H., Chevalier J., Mélange de milieux pâteux de rhéologie complexe, Edition technique de l'ingénieur, Vol J 3860.

[66] Midoux N., Mécaniques et rhéologie des fluides en génie chimique, Edition Tec et doc, 1993.

[67] Pal R., Rheology of polymer-thickened emulsions, Rheology, 1992.

[68] Tadros T.F., Fundamental principles of emulsion rheology and their applications. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 1994.

[69] Covis R., Synthèse de polysaccharides amphiphiles à partir de dextrane et application à la stabilisation d'émulsions directes et inverses, Institut national polytechnique de Lorraine, 2011.

[70] Ram A., Fundamentals of polymer engineering, Ed plenum pression, New York, 1997.

[71] Mercier J.P., Chimie des polymères: synthèse, réaction, dégradation, Ed Lavoisier, Paris, 1993.

[72] Steinbuchel A., Biopolymers: General Aspects and Special Applications, Wiley-VCH, 2003.

[73] Okada M., Progress in polymer science, 2001.

[74] Jarroux N., Biopolymers: different families, properties and applications, Engineering techniques, 2012.

[75] Gu J.D., Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances, Int. Biodeter. Biodegr, 2003.

[76] Chen S.C., Lu Y., Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery, Adv, Drug Delivery Rev, 2004.

[77] Bruneton J., Pharmacognosie - phytochimie, plantes médicinales, Tec & Doc - Éditions médicales internationales, maison d'édition, 4ème édition, Paris, 2009.

[78] Charlot A., Assemblages supramoléculaires à base de Hyaluronate modifiée chimiquement: synthèse et caractérisation physico-chimique, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 2005.

[79] Sahoo D., Sahoo S., Mohanty P., Sasmal S., Nayak P.L., Designed Monomers and Polymers, Vol 12, 2009.

[80] Patterson C.A., Polysaccharides for bowel health. The pathfinders research & management, 2008.

[81] Wilson S.C., Jones K.C., Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), Environmental Pollution, 1993.

[82] Leveque E., Haye B., Belarbi A., Starch and its derivatives, Applications industrial sectors, Biocampus collection, Elsevier, 2000.

[83] Whistler R.L., J.R., Molecular structure of starch, in Whistler R.L., Bemiller J.N., Paschall E.F., Starch: Chemistry and Technology, 2nd edition, Chap. 6, Academic press, San Diego, CA, 1984.

[84] Blanshard J.M.V., Starch granule structure and function: a physicochemical approach, in Galliard T., Starch: Properties and Potential, 1st edition, Chap 2, John Wiley & Sons, New York, 1987.

[85] Young A.H., Fractionation of starch, in Whistler R.L., Bemiller J.N., Paschall E.F., Starch: Chemistry and technology, 2nd edition, Chap. 8, Academic press, San Diego, CA, 1984.

[86] Zobel H.F., Starch/Stärke, Vol. 40, 1988.

[87] Buleon A., Caractéristiques structurales des amidons, Formation Adria des 21 et 22 mars 2001 à Nantes, France, 2001.

[88] Radley J.A., Industrial uses of starch and its derivatives, Applied science publishers, London, 1976.

[89] Trubiano P.C., Low swelling starches as tablet disintegrants, O.S Patent, 1983.

[90] Rutenburg M.W., Solanek D., Starch derivatives: production and uses of Starch: Chemistry and technology, 2nd edition, Academic press INC., New York, 1984.

[91] Bemiller L.N., 6Starch amylose dans Industrial Gums, Academic press INC., New York, 1973.

[92] Bertolini A.C., Starches: characterization, properties, and applications, CRC Press Taylor & Francis, Boca Raton, USA, 2010.

[93] Edge S., Belu A.M., Potter U.J., Steele D.F., Young P.M., Priee R., Staniforth J.N., Chemical characterization of sodium starch glycolate particles, International Journal of Pharmaceutics, Vol. 240, 2002.

[94] Peters D., Carbohydrates for fermentation, 2006.

[95] Tesch S., Gerhards Ch., Schubert H., Stabilization of emulsions by OSA starches, Journal of Food Engineering 54, 2002.

[96] Bien F., Wiege B., Warwel S., Hydrophobic modification of starch by alkali catalyzed addition of 1,2-epoxyalkanes, Starch/Stärke, 2001.

[97] Linden L., Lorient D., Biochimie agro-industrielle: Valorisation alimentaire de la production agricole, Masson, Paris, Milan, Barcelone, 1994.

[98] Dupin H., Cup J.L., Malewiak M.I., Amidon: Alimentation et nutrition humaine, ESF éditeur, Paris, 1992.

[99] Caldwell C.G., Wurzburg O.B., Polysaccharides Derivative of Substituted Dicarboxylic Acids, USA, 1953.

[100] Trubiano P.C., Succinate and Substitutes Succinate Derivatives of Starch, In Wurzburg O.B. (Ed), Modified starches properties and uses, FL: Crane Russk Press, Boca Raton, 1986.

[101] Shogren R.L., Viswanathan A., Felker F., Gross R.A., Distribution of octenyl succinate groups in octenyl succinic anhydride modified waxy maize starch. Starch/Stärke, 2000.

[102] Mattea F., Martin A., Matias-Gago A., Cocero M.J., Supercritical antisolvent precipitation from an emulsion: β-Carotene nanoparticle formation, Journal of Supercritical Fluids, 2009.

[103] Hui R., Qi-He C., Ming-Liang F., Qiong X., Guo-Qing H., Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch, Food chemistry, 2009.

[104] Christopher Sweedman M., Octenylsuccinylated starches: Structure and function, University of Queensland, Australia, 2014.

[105] Fuerts P., Les amidons modifiés chimiquement, Formation Adria, Paris, 1998.

[106] Plate S., Diekmann S., Steinhäuser U., Drusch S., Determination of the degree of substitution of hydrolysed octenylsuccinate-derivatised starch, LWT - Food Science and Technology, 2012.

[107] Prochaska K., Kedziora P., Le Thanh J., Lewandowicz G., Surface activity of commercial food grade modified starches, Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 2007.

[108] Shogren R., Biresaw G., Surface properties of water soluble maltodextrin, Starch acetates and starch acetates alkenyl succinates, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2007.

[109] Baydoun L., Furrer P., Gurny R., Muller-Goymann C.C., New surface-active polymers for ophthalmic formulations: Evaluation of ocular tolerance, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2004.

[110] Baydoun L., Muller-Goymann C.C., Influence of n-octenylsuccinate starch on in vitro permeation of sodium diclofenac across excised porcine cornea in comparison to Voltaren ophtha, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2003.

[111] Be-Miller J.N., One hundred years of commercial food carbohydrates in the United States, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009.

[112] Baranauskiene R., Bylaite E., Zukauskaite J., Venskutonis R.P., Flavor retention of peppermint (Mentha piperita L.) essential oil spray-dried in modified starches during encapsulation and storage, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007.

[113] Paramita V., Furuta T., Yoshii H., High-oil-load encapsulation of medium –chain triglyceridesand D-Limonene mixture in modified starch by spray drying, Journal of Food Science, 2012.

[114] Shen Z., Augustin M.A., Sanguansri L., Cheng L.J., Oxidative stability of microencapsulated fish oil powders stabilized by blends of chitosan, modified starch, and glucose, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010.

[115] Gidley M.J., Bociek S.M., Molecular organization in starches: a carbon 13 CP/MAS NMR study, Journal of the American chemical society, 1985.

[116] McCleary B.V., Charnock S.J., Rossiter P.C., O'Shea M.F., Power A.M., Lloyd R.M., Measurement of carbohydrates in grain, feed and food, Journal of the science of food and agriculture, 2006.

[117] Bao J.S., Xing J., Phillips D.L., Corke H., Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat, and potato starches, Journal of agricultural and food chemistry, 2003.

[118] Shih F.F., Daigle K.W., Gelatinization and pasting properties of rice starch modified with 2-octen-1-ylsuccinic anhydride. Food/Nahrung, 2003.