

N° d'ordre : 3426

# THÈSE

présentée à

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par Florence THIVILLIERS

Ingénieur E.S.P.C.I.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

**SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée**

\*\*\*\*\*

GELS D'ÉMULSIONS À BASE D'HUILES CRISTALLISABLES :

MÉCANISMES DE FORMATION  
ET PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES.

\*\*\*\*\*

Soutenue le 17 septembre 2007.

Devant la commission d'examen formée de :

M. Philippe RICHETTI	Directeur de Recherche, CNRS	<b>Président</b>
Mme Dominique LANGEVIN	Directrice de Recherche, CNRS	<b>Rapporteur</b>
M. Bernard CABANE	Directeur de Recherche, CNRS	<b>Rapporteur</b>
M. Emanuel BERTRAND	Maître de Conférence, ESPCI	<b>Examineur</b>
M. Fernando LEAL-CALDERON	Professeur, Université Bordeaux 1	<b>Rapporteur de soutenance</b>
Mlle Véronique SCHMITT	Chargée de Recherche, CNRS	<b>Directrice de thèse</b>

# Remerciements

Cette thèse a été effectuée au Centre de Recherche Paul Pascal. Je tiens à remercier en premier lieu M. Philippe Richetti, directeur de cette unité, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et fait bénéficiaire de très bonnes conditions de travail. Je le remercie de plus d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mme Dominique Langevin et M. Bernard Cabane qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce mémoire, ainsi qu'à Messieurs Emanuel Bertrand et Fernando Leal-Calderon qui ont accepté d'en être les examinateurs.

Mes remerciements vont plus particulièrement à Mlle Véronique Schmitt et M. Fernando Leal-Calderon pour avoir encadré ce travail de thèse, avec beaucoup de compétence et d'enthousiasme et pour s'être rendus disponibles quand cela était nécessaire. Merci de votre réactivité lors de la rédaction et de votre intérêt sans faille pour ce projet.

Merci à Eric Laurichesse pour sa motivation, sa rigueur et son savoir-faire. Merci à Joanna Giermanska pour les bonnes discussions. Merci à Maud Cansell pour ses compétences sur les matières grasses cristallisables. Merci à Nadine Laffargue pour m'avoir déniché avec une efficacité redoutable des articles d'une improbable revue Néo-Zélandaise du Lait.

Merci à Cécile Goubault-Puech et Emanuel Bertrand pour m'avoir sagement conseillée il y a trois ans pour le choix de ma thèse.

Merci aux personnes du CRPP non citées par ailleurs qui ont participé à la bonne ambiance : mes colloc' de bureau *miss marguerite et petits Lu* Adeline P., *le grand Youki blond* Pascal M. et Britney S. ; les (ex-) thésards Pauline G., Marie-E M., Nelly B., Florent C. et les collègues Béatrice A., Serge R et Ahmed B. *le roi du Peltier*.

Merci à mes parents de m'avoir lancée dans la vie avec confiance. Merci de leur présence, désormais chacun à leur façon.

Merci à mon Vincent, pour son soutien inconditionnel.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Concepts généraux.</b>	<b>5</b>
1.1 Physico-chimie des interfaces. . . . .	5
1.1.1 La tension interfaciale $\gamma_{int}$ . . . . .	5
1.1.2 Les molécules amphiphiles. . . . .	7
1.1.3 Compétitivité entre tensio-actifs et protéines à l'interface. . . . .	14
1.2 Evolution cinétique des émulsions. . . . .	16
1.2.1 Les forces colloïdales. . . . .	16
1.2.2 Mécanismes d'évolution ou de destruction des émulsions. . . . .	20
1.2.3 La coalescence partielle. . . . .	26
1.3 Cristallisation de la phase huile. . . . .	29
1.3.1 Cristallisation en phase volumique. . . . .	29
1.3.2 Cristallisation en émulsion. . . . .	34
1.3.3 Les triglycérides. . . . .	35
1.4 Les systèmes gélifiés. . . . .	39
1.4.1 Description des gels. . . . .	39
1.4.2 Le concept de "jamming". . . . .	41
1.4.3 Gels issus de la coalescence partielle dans une émulsion. . . . .	43
1.5 Les enjeux de ce travail . . . . .	48
Bibliographie . . . . .	49
<b>2 Matériels et Méthodes.</b>	<b>55</b>
2.1 Techniques d'émulsification. . . . .	55

2.1.1	Régime turbulent. . . . .	56
2.1.2	Régime laminaire. . . . .	57
2.2	Caractérisation des émulsions. . . . .	60
2.2.1	La microscopie optique. . . . .	60
2.2.2	La granulométrie laser. . . . .	63
2.2.3	Analyse calorimétrique différentielle. . . . .	66
2.2.4	Mesure du taux de solide par RMN du proton. . . . .	67
2.3	Caractérisation rhéologique. . . . .	69
2.3.1	Définitions des grandeurs rhéologiques. . . . .	69
2.3.2	Géométries. . . . .	72
2.4	Système modèle. . . . .	73
2.4.1	Produits utilisés. . . . .	73
2.4.2	Formulation des émulsions. . . . .	78
2.4.3	Induction de la cristallisation. . . . .	80
	Bibliographie . . . . .	82
<b>3</b>	<b>Gélification au Repos d'Emulsions à base d'Huile Cristallisable.</b>	<b>83</b>
3.1	Gélification par coalescence partielle. . . . .	84
3.1.1	Phénoménologie. . . . .	84
3.1.2	Discussion. . . . .	94
3.1.3	Influence de la composition de l'interface. . . . .	104
3.1.4	Influence de la fraction massique en huile. . . . .	110
3.1.5	Influence de la taille des gouttes. . . . .	115
3.1.6	Bilan. . . . .	120
3.2	Gélification par jamming. . . . .	121
3.2.1	Influence de la taille des gouttes. . . . .	121
3.2.2	Interprétations. . . . .	125
3.3	Synthèse sur la gélification au repos. . . . .	126
	Bibliographie . . . . .	128
<b>4</b>	<b>Comportement des Matériaux sous Cisaillement.</b>	<b>131</b>
4.1	Influence du taux de solide. . . . .	132

4.1.1	Protocole de déformation. . . . .	132
4.1.2	Evolution à taux de solide élevé. . . . .	133
4.1.3	Evolution à taux de solide réduit ( $S \approx 15\%$ ). . . . .	138
4.1.4	Evolution du seuil de barattage avec la température. . . . .	144
4.2	Influence de la formulation de l'émulsion. . . . .	149
4.2.1	Phénoménologie. . . . .	149
4.2.2	Protocole de déformation. . . . .	151
4.2.3	Diagramme de coexistence. . . . .	151
4.3	Synthèse du comportement sous déformation. . . . .	156
	Bibliographie . . . . .	157
	<b>Conclusion</b>	<b>159</b>
	<b>Annexes</b>	<b>163</b>



# Introduction.

Les émulsions sont des mélanges métastables de deux liquides non miscibles, d'aspect macroscopiquement homogène. Elles résultent de la dispersion sous forme de gouttes sphériques, de diamètre variant de 0,1 à quelques dizaines de micromètres, de l'un des liquides dans le second. Le système ainsi créé ne correspond pas à l'état thermodynamiquement stable qui consisterait en la séparation macroscopique des deux fluides. La stabilité cinétique est assurée par la présence de molécules amphiphiles telles que les protéines ou les tensio-actifs adsorbées à l'interface entre les deux phases. Les émulsions offrent de réels avantages technologiques : elles permettent par exemple de mélanger des espèces insolubles pour réaliser des associations de goûts (alimentaire), de transporter des substances organiques dans des solvants non nocifs (bâtiment), de faciliter l'écoulement de substances intrinsèquement très visqueuses (génie pétrolier et travaux publics) ou de donner à un produit une texture originale (cosmétique). En conséquence, de nombreux produits familiers ou industriels sont à base d'émulsions, comme le beurre, la mayonnaise, les sauces, les crèmes et les laits pour la peau, les revêtement des routes ou les peintures.

De nombreuses questions demeurent quant à la préparation, la durée de vie, la structuration et les propriétés d'écoulement des émulsions. Ce mémoire est consacré à l'étude d'émulsions de type huile-dans-eau dans lesquelles la phase dispersée a la particularité d'être cristallisable à la température d'étude. D'une façon générale, la cristallisation partielle ou totale de l'huile dans les gouttes confère aux émulsions des propriétés très variables en fonction de la température<sup>1</sup>. La cristallisation modifie la surface des gouttes (apparition de rugosité) et entraîne des instabilités spécifiques et/ou des modifications rhéologiques parfois spectaculaires comme le passage d'un état fluide à un état solide. Le comportement sous écoulement de tels matériaux est riche, conduisant à des structures variées ainsi qu'à

---

<sup>1</sup>Mulder, H. & Walstra, P., *The Milk Fat Globule.*, Commonwealth Agricultural Bureau of Dairy Science and Technology (Farnham Royal, Bucks, England, 1974).

des textures modulables, ce qui rend ces matériaux très attractifs pour la cosmétique et l'agroalimentaire. Dans la plupart des applications industrielles, le contrôle des textures est essentiellement assuré de façon empirique et une meilleure connaissance des phénomènes qui gouvernent la structure permettrait d'améliorer la formulation, les procédés de fabrication et les propriétés de ces matériaux. Pour comprendre l'origine de ces évolutions au repos et sous contrainte, il est nécessaire d'étudier le couplage entre l'état de cristallisation des gouttes, les modifications structurales et les instabilités.

Notre démarche a été de mettre au point une émulsion "modèle" dans laquelle la transition entre l'état fluide et l'état solide peut être contrôlée. Ainsi, nous avons cherché à identifier les différents mécanismes conduisant à la gélification des émulsions au cours de leur histoire thermique. Les gels obtenus sont ensuite étudiés sous écoulement. Pour ce travail, nous avons élaboré des émulsions stabilisées par des protéines et des tensio-actifs, dans lesquelles la phase dispersée est un mélange de triglycérides avec un domaine de fusion plus ou moins étendu. Le choix de ce mélange nous permet de contrôler aisément, *via* la température, la proportion d'huile à l'état solide et à l'état liquide dans la phase dispersée.

Le mémoire est divisé en quatre chapitres.

Le **chapitre 1** décrit les notions de physico-chimie des interfaces qui seront utiles dans la suite du manuscrit. Sont développées en particulier les questions relatives à l'adsorption des tensio-actifs et des protéines aux interfaces. Une revue des concepts de base concernant la cristallisation dans le volume et à l'état dispersé est ensuite proposée. La présence de cristaux dans les gouttes peut provoquer une destruction partielle des émulsions selon un mécanisme de coalescence. A l'échelle microscopique, la coalescence procède par rupture du film liquide séparant les gouttes, suivi d'une relaxation de forme qui minimise la surface. Lorsque les gouttes sont partiellement ou totalement cristallisées, la relaxation s'opère sur des échelles de temps très grandes : on parle alors de coalescence non relaxée ou de coalescence partielle. Ce phénomène a fait l'objet de nombreuses études qui sont résumées dans ce chapitre. Finalement, nous reportons une étude bibliographique sur les mécanismes de gélification et les différents types de gels.

Dans le **chapitre 2** sont présentées les différentes techniques expérimentales mises en œuvre : les techniques d'émulsification, de caractérisation de la taille des gouttes et de leur état de cristallisation (la diffusion statique de la lumière, les microscopies optiques, l'analyse

enthalpique différentielle et la RMN pulsée du proton) et enfin la rhéologie pour l'analyse des propriétés mécaniques des matériaux. Nous décrivons les protocoles spécifiques élaborés afin de formuler des émulsions modèles et induire leur gélification de façon contrôlée et reproductible.

Le **chapitre 3** est dédié à l'étude des mécanismes de gélification des émulsions soumises à un traitement thermique. Deux voies de gélification ont été identifiées ; l'une fondée sur la formation de liens irréversibles entre gouttes et la seconde sur l'apparition de fortes corrélations par encombrement stérique ("liens" réversibles). Nous discutons le rôle des paramètres de formulation et du procédé thermique sur le type de structure obtenue et proposons un diagramme d'état résumant ces résultats.

L'objectif du **chapitre 4** est de décrire le comportement des matériaux sous écoulement. La déformation peut engendrer la création de nouveaux liens ou être responsable de la rupture de liens existants. Il s'ensuit des évolutions topologiques qui sont souvent exploitées de façon empirique à l'échelle industrielle. Par exemple, la fabrication du beurre est issue d'une transition où une crème laitière est soumise à un écoulement intense qui provoque la séparation macroscopique des phases. Ce phénomène est appelé barattage et sera largement décrit dans ce chapitre. D'une façon plus générale, nous décrivons les différents états accessibles et nous étudions de façon systématique l'influence des paramètres qui sont à l'origine de ces évolutions topologiques sous contrainte. Nous discutons en particulier le rôle joué par le réseau de cristaux présents dans les gouttes.

Dans la conclusion nous dressons le bilan des principaux résultats. Nous proposons des perspectives d'étude concernant les questions non résolues et nous présentons quelques applications émanant de cette étude.



# Chapitre 1

## Concepts généraux.

### 1.1 Physico-chimie des interfaces.

Les matériaux finement divisés tels que les émulsions, les mousses ou les suspensions sont caractérisés par la très grande quantité d'interface développée entre les deux milieux non miscibles. L'accroissement de la quantité d'interface entre les deux phases s'accompagne d'un accroissement de l'énergie libre totale du système. Ces systèmes ne sont pas stables thermodynamiquement. Les propriétés de l'interface vont jouer un rôle fondamental dans l'évolution cinétique et les propriétés physiques de ces matériaux. Nous allons donc rappeler dans cette partie quelques concepts de physico-chimie des interfaces. Nous verrons en particulier les modifications induites par l'adsorption de molécules amphiphiles comme les tensio-actifs et les protéines.

#### 1.1.1 La tension interfaciale $\gamma_{int}$ .

La coexistence de deux phases à l'équilibre n'est possible que si l'interface de séparation est stable. Cette interface est caractérisée (selon Gibbs [1]) par son énergie libre,  $F_s$ , associée à la formation d'une surface de contact  $A$  entre les deux phases :

$$F_s = \frac{\partial F}{\partial A} A = \gamma_{int} A \quad (1.1)$$

La quantité notée  $\gamma_{int}$ , appelée tension interfaciale, caractérise la variation d'énergie libre associée à une variation  $dA$  de la surface entre les deux milieux. La tension interfaciale  $\gamma_{int}$

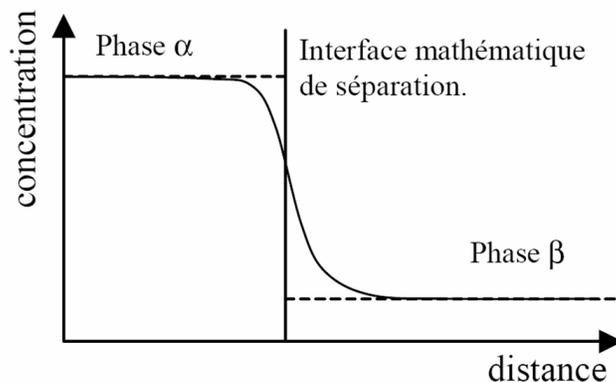


FIG. 1.1 – Modélisation de l'interface.

est indifféremment définie comme une énergie par unité de surface ou comme une force par unité de longueur. Il s'agit d'une contrainte tangentielle qui tend à minimiser l'aire interfaciale. Le traitement thermodynamique des surfaces et des interfaces a été introduit pour la première fois par Gibbs [1]. L'interface réelle de séparation entre deux phases homogènes  $\alpha$  et  $\beta$  a une épaisseur non nulle : il s'agit de toute la zone qui est le siège de gradients de concentrations (figure 1.1).

Le modèle d'interface de Gibbs remplace une interface réelle d'épaisseur non nulle en une interface virtuelle bidimensionnelle. Les propriétés extensives du système ( $F^{\alpha,\beta}$ ,  $S^{\alpha,\beta}$ ,  $n^{\alpha,\beta}$ ,  $V^{\alpha,\beta}$ , respectivement énergie libre, entropie, nombre de moles et volume) sont alors définies dans chaque phase. Il leur est attribué des valeurs qu'elles auraient si l'interface n'existait pas et si les volumes des phases étaient infinis. Pour rendre compte globalement de l'interface, il est donc nécessaire d'introduire des valeurs d'excès qui vont dépendre de la position de l'interface virtuelle que l'on a choisie. Ainsi, on obtient :

- pour le volume :  $V = V^\alpha + V^\beta$
- pour l'énergie libre :  $F = F^\alpha + F^\beta + F^\sigma$
- pour l'entropie :  $S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma$
- pour le nombre de moles de l'espèce  $i$  :  $n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma$

Les symboles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\sigma$  font référence respectivement aux propriétés des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et de l'interface virtuelle.

La quantité  $\Gamma_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A}$  correspond à la concentration surfacique ou à l'excès interfacial du composé  $i$ . Elle est encore appelée *adsorption du composé  $i$* . L'isotherme d'adsorption de

Gibbs permet de relier les excès interfaciaux à l'énergie interfaciale. En thermodynamique des phases volumiques, la relation de Gibbs-Duhem établit que :

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (1.2)$$

où  $\mu_i$  est le potentiel chimique de l'espèce  $i$ . Dans la phase interfaciale strictement bidimensionnelle, cette relation s'écrit :

$$S^\sigma dT + Ad\gamma_{int} + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (1.3)$$

A température constante, la relation 1.3 se réduit à :

$$d\gamma_{int} = - \sum_i \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i = - \sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i \quad (1.4)$$

connue comme étant l'équation d'adsorption de Gibbs. Cette équation reflète l'influence des espèces adsorbées sur la tension interfaciale. Nous allons dorénavant nous intéresser aux molécules susceptibles de s'adsorber aux interfaces.

## 1.1.2 Les molécules amphiphiles.

Prenant l'exemple d'une interface huile/eau, interface qui nous intéressera par la suite, diverses espèces peuvent être amenées à s'y adsorber : des molécules dites tensio-actives, des protéines, des polymères ou des particules. Le point commun entre ces espèces est qu'elles possèdent à la fois un caractère *hydrophile* et un caractère *hydrophobe*. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux tensio-actifs et aux protéines, molécules utilisées lors de ce travail de thèse.

### 1.1.2.a Les tensio-actifs.

Les tensio-actifs sont des molécules de faible poids moléculaire (de l'ordre de 200 à 1500  $g.mol^{-1}$ ) possédant deux parties bien distinctes : l'une possède une bonne affinité pour l'eau tandis que l'autre est hydrophobe. On parle ainsi de tête polaire et de chaîne aliphatique. Du fait de leur structure amphiphile, les tensio-actifs ont tendance à s'adsorber aux interfaces huile/eau et y former des monocouches.

## 8. Concepts généraux.

---

**Quelques exemples.** Le nombre de tensio-actifs naturels ou de synthèse destinés à des usages variés (détergence, stabilisation colloïdale, agents moussants, etc...) est impressionnant ; plusieurs milliers de produits ont été proposés et de nouveaux apparaissent encore régulièrement sur le marché. En raison de leur diversité, les tensio-actifs ont été classés en fonction de leur nature. Nous nous attarderons ici sur quelques exemples de tensio-actifs que nous serons amenés à utiliser par la suite. Les molécules formées d'une chaîne hydrocarbonnée (hydrophobe) attachée à un groupe chargé (hydrophile) sont des tensio-actifs couramment employés. On distingue alors les tensio-actifs *anioniques*, comme le Dodecyl Sulfate de Sodium (SDS), et *cationiques*, comme le Bromure de Tetradecyltrimethyl Ammonium (TTAB), selon la charge portée par la tête polaire. Dans le cas des tensio-actifs *non ioniques*, la partie hydrophobe est une chaîne aliphatique et la partie hydrophile est par exemple une chaîne oxyéthylénée ( $-CH_2-CH_2-O-$ ). Le polyoxyéthylène sorbitane monolaurate (Tween<sup>®</sup> 20) et les autres produits commercialisés sous cette appellation sont des exemples de tensio-actifs non ioniques.

**Adsorption des tensio-actifs aux interfaces.** L'énergie d'adsorption des tensio-actifs est de l'ordre de  $kT$ , l'énergie thermique, de sorte qu'il existe un équilibre d'adsorption/désorption. La présence de ces molécules tensio-actives modifie considérablement les propriétés de l'interface. La concentration surfacique du tensio-actif  $\Gamma_{TA}$  est un paramètre important puisqu'elle détermine la tension interfaciale de la monocouche. L'évolution de  $\gamma_{int}$  avec  $\Gamma_{TA}$  est donnée par l'équation d'adsorption de Gibbs (équation 1.4), qui s'écrit dans ce cas :

$$d\gamma_{int} = -\Gamma_{TA}d\mu_{TA}$$

où  $\mu_{TA}$  est le potentiel chimique du tensio-actif :

$$\mu_{TA} = \mu_{TA}^o + RT \ln a_{TA} \quad (1.5)$$

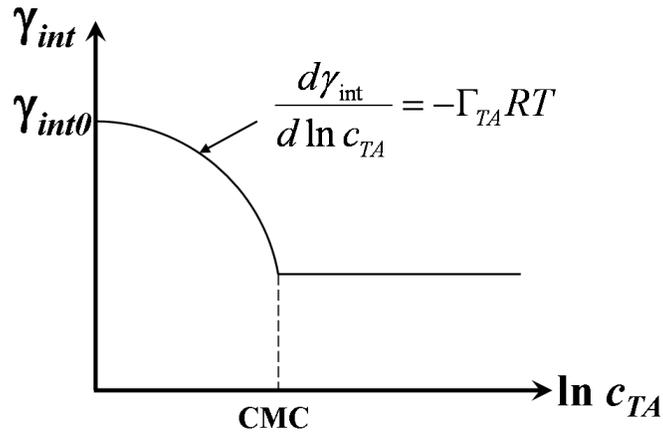
Dans l'équation 1.5,  $a_{TA}$  est l'activité du tensio-actif. En solution diluée, l'activité est égale à la concentration volumique  $c_{TA}$ , ce qui permet d'écrire, à température constante :

$$d\mu_{TA} = RT d \ln c_{TA} \quad (1.6)$$

En combinant les équations 1.4 et 1.6, on obtient :

$$\frac{d\gamma_{int}}{d \ln c_{TA}} = -\Gamma_{TA}RT \quad (1.7)$$

L'équation 1.7 décrit la variation de la tension interfaciale  $\gamma_{int}$  entre deux phases non miscibles avec la concentration surfacique du tensio-actif, en régime dilué. La figure 1.2 représente l'évolution expérimentale classique de  $\gamma_{int}$  en fonction de la concentration en tensio-actif (dans la phase dans laquelle il est solubilisé).



**FIG. 1.2** – Variation de la tension interfaciale avec la concentration en tensio-actif.

Aux faibles concentrations, la tension interfaciale diminue conformément à l'équation 1.7. On observe expérimentalement qu'au delà d'une concentration seuil,  $\gamma_{int}$  reste quasi-constante et l'équation précédente ne s'applique plus. La raison est que les molécules tensio-actives ont la propriété de s'auto-assembler dans le volume à partir de cette concentration seuil appelée Concentration Micellaire Critique et notée CMC. Elles forment alors des agrégats supra-moléculaires de quelques nanomètres de diamètre : les micelles (figure 1.3). De ce fait, les molécules arrêtent de s'adsorber à l'interface et la tension interfaciale n'évolue plus au delà de la CMC. Il faut noter que les micelles sphériques ne sont pas les seuls types d'agrégats supramoléculaires formés par les tensio-actifs au dessus de la CMC. Les molécules, selon leur nature, peuvent aussi former des micelles cylindriques ou des bicouches planes [2].

Les propriétés décrites précédemment concernent l'état d'équilibre du système. Intéressons nous désormais à un effet hydrodynamique résultant d'une situation de non-équilibre.

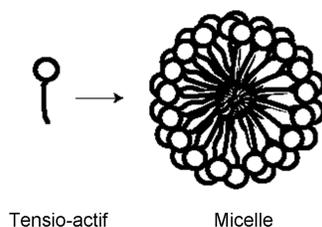


FIG. 1.3 – *Auto-association de tensio-actifs en micelle.*

**L'effet Marangoni.** Lors de l'étirement d'une interface, les tensio-actifs sont répartis non uniformément à l'interface. La différence de concentration à l'interface engendre des gradients de tension interfaciale. Si  $\gamma_{int1}$  et  $\gamma_{int2}$  sont les valeurs de  $\gamma_{int}$  dans les zones, respectivement, fortement et faiblement concentrées en molécules, le gradient de tension interfaciale génère une force  $F$  par unité de longueur d'amplitude  $\gamma_{int2} - \gamma_{int1}$  (figure 1.4(a)). Les molécules de tensio-actif migrent donc des zones fortement concentrées vers les zones faiblement concentrées, entraînant avec elles des molécules de la phase continue (figure 1.4(b)). Cet entraînement hydrodynamique est appelé l'*effet Marangoni* ou l'*effet Gibbs-Marangoni* pour le cas particulier des systèmes de tensio-actifs. Ce phénomène va jouer un rôle fondamental dans la stabilité des films, zone confinée qui sépare deux surfaces (deux gouttes d'émulsion ou deux bulles dans une mousse) [3]. Le flux central de phase continue contribue à séparer les surfaces, ou à retarder leur rapprochement. Cet effet stabilise donc les films lors de l'émulsification, au moment où les films sont fragiles car insuffisamment recouverts de tensio-actifs. Cet effet stabilise également les gouttes lors d'une collision : l'étirement local au niveau de la zone de contact diminue la concentration surfacique en tensio-actif.

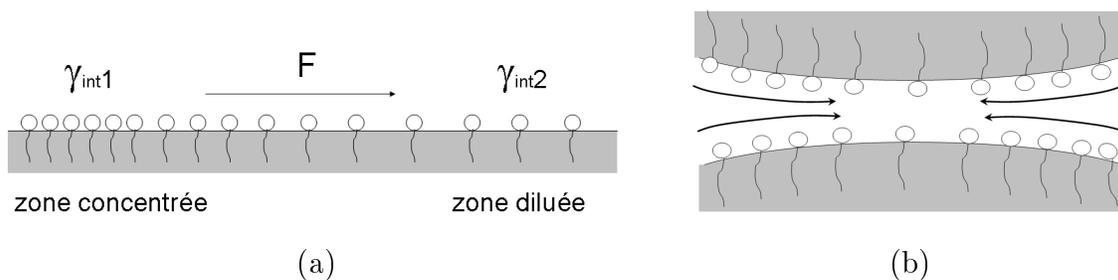


FIG. 1.4 – *Effet Gibbs-Marangoni; (a) Gradient de tension de surface; (b) Effet hydrodynamique.*

## 1.1.2.b Les protéines.

Les protéines, ou polypeptides, sont des bio-polymères synthétisés dans les cellules vivantes. Leur production résulte de l'expression du code génétique (ADN) et on dénombre de ce fait une très grande variété de protéines. Elles sont toutes élaborées à partir de la même série de 20 acides aminés, les monomères universels des protéines. La masse moyenne d'une protéine est de l'ordre de 20 kDa<sup>1</sup>.

Les acides aminés sont des molécules organiques. Ils sont caractérisés par la présence d'un atome de carbone, généralement asymétrique (carbone  $\alpha$ ), sur lequel se fixent un atome d'hydrogène, un groupement carboxyle, une amine et une chaîne latérale appelée *radical* et symbolisée par la lettre  $R$  (figure 1.5(a)). Les propriétés physiques et chimiques de l'acide aminé sont déterminées par la nature de cette chaîne  $R$ .

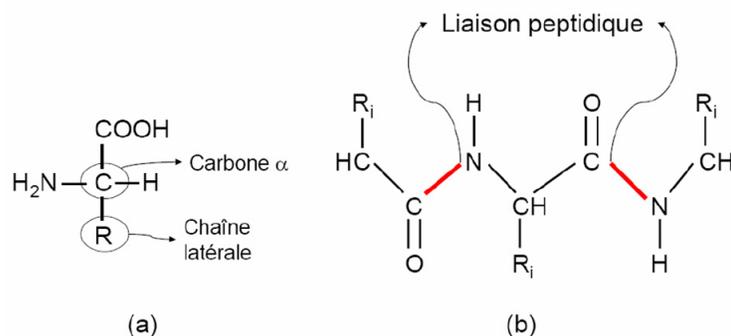


FIG. 1.5 – Structure primaire d'une protéine ; a) acide aminé, b) liaison peptidique.

**Structure tridimensionnelle des protéines.** La structure des protéines peut être définie à quatre niveaux différents d'après la nomenclature établie par Linderstrom-Lang [4]. On parle ainsi de structures primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire qui caractérisent un degré d'organisation croissant. La polymérisation des acides aminés en protéines se fait par une réaction de condensation entre les groupements carboxyle et amine de deux molécules différentes. A l'aide d'une enzyme, cette réaction produit une liaison covalente appelée liaison peptidique (figure 1.5(b)). Par ce mécanisme, une chaîne linéaire d'acides aminés est formée, correspondant à ce que l'on appelle la structure primaire de la protéine. L'enchaînement des acides aminés le long de la chaîne peptidique est directement

<sup>1</sup>1 Da = 1/12 de la masse d'un atome de  $^{12}\text{C} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{kg}$ . Une protéine de masse 20kDa a donc une masse molaire de  $20 \cdot 10^3 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 12. Concepts généraux.

---

déterminé par l'information génétique. Les radicaux des acides aminés pouvant par ailleurs comporter des groupements plus ou moins complexes, de nombreuses interactions entre ces chaînes vont faire évoluer la structure primaire vers des conformations plus complexes dites *structure secondaire* et *structure tertiaire*.

Dans la *structure secondaire*, certains segments de la chaîne polypeptidique vont s'enrouler ou se plier de façon répétitive par le biais d'interactions ou de liaisons faibles (essentiellement des liaisons hydrogène), formant des motifs qui contribuent à la conformation globale de la protéine. Les deux motifs les plus courants sont l'*hélice alpha* ( $\alpha$ ), correspondant à un enroulement de la chaîne, et le *feuillet bêta* ( $\beta$ ) dans lequel le fragment se plisse en accordéon.

La *structure tertiaire* d'une protéine correspond à l'ensemble des contorsions irrégulières dues aux liaisons entre les radicaux des acides aminés. L'*effet hydrophobe* contribue à la structure tertiaire. Lorsqu'un polypeptide adopte sa conformation native, les acides aminés portant un radical hydrophobe se rassemblent au cœur de la protéine, s'éloignant ainsi de l'eau. La conformation d'une protéine peut être stabilisée d'avantage par des liaisons covalentes appelées *ponts disulfures*, liaisons se formant entre deux acides aminés soufrés. La structure tertiaire confère à la protéine un caractère plutôt globulaire (compact) ou plutôt flexible (désordonné).

Certaines protéines sont constituées de deux ou plusieurs chaînes polypeptidiques assemblées pour former une macromolécule fonctionnelle. Chaque chaîne polypeptidique est une sous-unité de la protéine. La *structure quaternaire* d'une protéine correspond à l'interaction entre ces sous-unités.

De par la nature chimique différente des divers acides aminés qui la composent et de par sa conformation globale, une protéine va présenter des zones plutôt hydrophiles et des zones plutôt hydrophobes. C'est ce qui confère à la protéine son caractère amphiphile et lui permet de s'adsorber aux interfaces huile/eau.

**Adsorption des protéines aux interfaces.** L'adsorption des protéines à l'interface est gouvernée par des interactions hydrophobes [5]. Le temps caractéristique d'adsorption est bien plus grand dans le cas des protéines que dans le cas des tensio-actifs en raison de l'importance de la masse moléculaire des protéines qui réduit leur mobilité [6, 7]. De plus, l'adsorption à une interface implique un changement dans la conformation des protéines qui

entraîne un déploiement progressif des molécules. Ce changement de conformation, aussi appelé dénaturation, est souvent associé à une barrière d'énergie. Les protéines s'adsorbent alors de manière irréversible ; il n'y a pas d'équilibre adsorption/désorption comme dans les systèmes avec tensio-actifs.

La conformation des protéines à l'interface va dépendre de leur nature (globulaire ou désordonnée) et des conditions du milieu (pH, température, etc.). On peut alors distinguer les protéines qui auront tendance à rester compactes et à ne pas trop se désorganiser de celles qui se déploieront considérablement à l'interface perdant ainsi en grande partie leurs structures secondaires et tertiaires [8,9]. La nature de l'interface semble influencer sur le comportement des protéines. Certains auteurs [10] avancent que la conformation de la protéine à l'interface air/eau est sensiblement différente de celle à l'interface huile/eau. D'autres études ont même montré des différences de conformation selon la nature de l'huile [11].

Comme dans le cas des tensio-actifs de faible poids moléculaire, l'adsorption des protéines à une interface entraîne une diminution de la tension interfaciale. Mais d'après l'équation 1.4, la variation de  $\gamma_{int}$  est d'autant plus importante que le nombre de molécules adsorbées est élevé. Or en raison de leur grand poids moléculaire, les protéines ne pourront pas s'adsorber en aussi grand nombre que les tensio-actifs sur une surface donnée. Le potentiel des protéines pour diminuer la tension interfaciale est donc plus faible que celui des tensio-actifs.

Les protéines, par le jeu d'interactions entre différentes molécules, vont former une couche solidaire de l'interface possédant des propriétés visco-élastiques [12]. Du fait des interactions latérales attractives entre protéines aux interfaces, la diffusion des molécules à l'interface est inhibée. La création de surface ne va donc pas entraîner un effet Marangoni aussi marqué que dans le cas des tensio-actifs. Quand l'interface est étirée, les protéines suivent les déformations de l'interface (figure 1.6). Les variations d'énergie de surface sont dissipées à travers la couche de protéines.



FIG. 1.6 – Déformation des protéines adsorbées lorsque l'interface est étirée.

### 1.1.3 Compétitivité entre tensio-actifs et protéines à l'interface.

L'adsorption des protéines à une interface est un phénomène irréversible en raison du nombre considérable de points d'ancrage. Cependant, la couche protéique peut être modifiée en présence de molécules de tensio-actif de faible poids moléculaire.

En fonction de la nature des espèces, les interactions entre protéines et tensio-actifs peuvent produire un renforcement ou un affaiblissement mécanique de l'interface [13,14]. De nombreuses études ont été menées afin de comprendre les mécanismes qui régissent l'adsorption compétitive entre ces deux types de molécules [15,16].

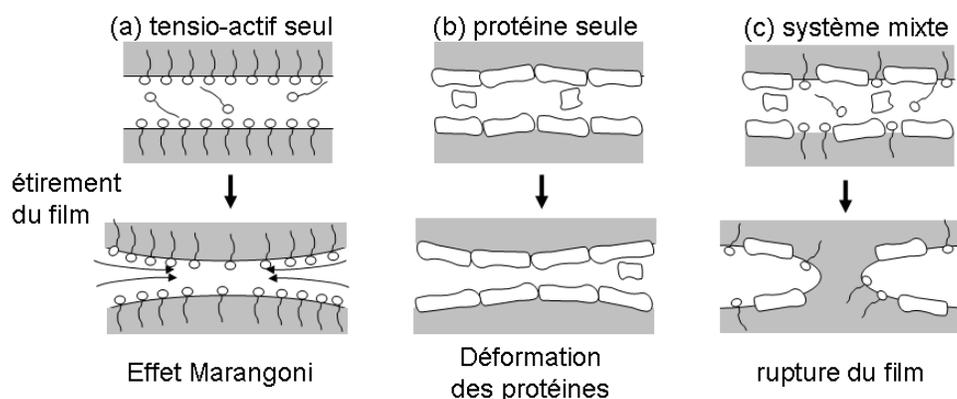
La diminution de la tension interfaciale observée après ajout de tensio-actifs dans un système initialement stabilisé par des protéines montre que les petites molécules s'adsorbent rapidement [17]. L'étude des propriétés rhéologiques des interfaces met en évidence le fait que le film protéique retrouve des propriétés fluides à des concentrations en tensio-actif élevées. Ceci témoigne dans un premier temps de la destruction des interactions latérales entre protéines puis d'un déplacement total des protéines [13,18]. Le dosage des protéines en phase aqueuse, dans des émulsions fraîchement préparées et centrifugées permet de suivre la désorption des protéines par les tensio-actifs [17,19,20]. On observe une réduction progressive de la couverture protéique lorsque la concentration volumique en tensio-actif augmente, et ce jusqu'à un déplacement total des protéines. La concentration en tensio-actif, ou plutôt le ratio molaire entre tensio-actif et protéine nécessaire pour aboutir à ce résultat est variable selon la nature des espèces en présence [17,18,21]. Ainsi, les tensio-actifs non ioniques semblent plus efficaces que les tensio-actifs ioniques pour déplacer les protéines des surfaces hydrophobes [22]. De plus, la désorption des protéines est fortement liée à leur stabilité conformationnelle ; les protéines flexibles et désordonnées (comme les caséines), ayant une plus grande capacité à adapter leur conformation, résistent mieux à la désorption que les protéines compactes et globulaires [13,23]. De même, les protéines sont plus facilement désorbées des interfaces fraîchement créées que lorsque l'équilibre est atteint [19].

Les avancées les plus spectaculaires concernant la compréhension des phénomènes à l'origine de la désorption compétitive ont été réalisées par l'observation directe des interfaces par AFM<sup>2</sup>. L'analyse de profils d'interfaces protéiques, préalablement déposées

---

<sup>2</sup>AFM : Atomic Force Microscopy

sur des substrats de mica par la méthode de Langmuir-Blodgett [24], a mis en évidence l'adsorption des tensio-actifs dans les défauts de la couche de protéines. Les tensio-actifs formeraient des domaines compacts et appliqueraient de ce fait une pression de surface sur les protéines environnantes. Dans un premier temps, le film protéique comprimé se densifie. Lorsque la pression de surface exercée augmente, par ajout de tensio-actifs, la couche de protéines s'épaissit. Les protéines s'accumuleraient pour former des amas épais accrochés à la surface par un mécanisme appelé "orogénique" de par sa similitude avec l'orogénèse montagnaise [24–26]. A pression de surface suffisamment importante, le réseau protéique s'effondre et les protéines sont désorbées de l'interface.



**FIG. 1.7** – Schéma des mécanismes de stabilisation des films interfaciaux : (a) l'effet Marangoni dans les films de tensio-actifs ; (b) déformation visco-élastique dans les films de protéines ; (c) instabilité dans les films mixtes.

Le déplacement des protéines par les tensio-actifs, surtout s'il n'est que partiel, va entraîner une déstabilisation du film interfacial séparant deux gouttes d'émulsion [27] ou deux bulles d'air. L'origine de cette instabilité dans les systèmes mixtes (figure 1.7(c)) réside dans l'incompatibilité des deux mécanismes de stabilisation présents dans les systèmes purs : l'effet Marangoni pour les tensio-actifs (figure 1.7(a)) et la déformation visco-élastique pour les protéines (figure 1.7(b)). D'une part, la présence des protéines à l'interface empêche les tensio-actifs de diffuser rapidement ; d'autre part, les tensio-actifs diminuent les interactions latérales entre protéines à l'origine de la visco-élasticité du film. Le contrôle de la déstabilisation des films, initialement protégés par des couches protéiques, par ajout de tensio-actifs est mis à profit dans la formulation de produits, en particuliers dans l'agro-alimentaire (crèmes glacées, mousses).

### 1.2 Evolution cinétique des émulsions.

L'équilibre thermodynamique d'un système composé de deux phases non miscibles correspond à la séparation macroscopique de phase, état dans lequel la surface de contact est minimale. Les émulsions sont donc des systèmes métastables qui évoluent irrémédiablement vers cette séparation macroscopique. Il est cependant possible de retarder ce déphasage par l'incorporation d'agents de surface.

La métastabilité des émulsions met en jeu des forces colloïdales ainsi que les propriétés d'interface. La déstabilisation d'une émulsion peut survenir *via* des phénomènes uniquement ségrégatifs (*i.e.* sans diminution de la quantité d'interface entre les deux phases) ou *via* des phénomènes destructeurs (*i.e.* avec réduction d'interface).

Nous nous intéresserons dans un premier temps aux forces colloïdales à l'origine de l'état d'agrégation du système ; puis nous étudierons une à une les instabilités rencontrées dans les émulsions.

#### 1.2.1 Les forces colloïdales.

Les gouttes dispersées vont interagir *via* la phase continue. Les interactions attractives de van der Waals et de déplétion vont concourir à l'agrégation des gouttes tandis que les interactions répulsives, de types électrostatiques ou stériques vont contribuer à maintenir les gouttes dans un état dispersé en limitant leur rapprochement.

##### 1.2.1.a Les forces attractives de van der Waals.

Les interactions de van der Waals regroupent toutes les interactions moléculaires d'origine dipolaire :

- les interactions *de Keesom* qui s'exercent entre dipôles permanents (molécules polaires) et qui dépendent de l'orientation des dipôles,
- les interactions *de Debye* qui s'exercent entre le dipôle induit d'une molécule non-polaire et un dipôle permanent,
- les interactions *de London* qui s'exercent entre dipôles induits et qui sont toujours présentes, quelle que soit la nature chimique des espèces.

Le potentiel d'interaction entre deux sphères de rayon  $R$  et de densité  $\rho$ , distantes de  $r$  (centre à centre), c'est-à-dire le travail à fournir pour amener les deux objets de l'infini à une distance  $r$  l'un de l'autre, peut être calculé par intégration :

$$U_{vdW}(r) = -A \frac{R}{12(r - 2R)} \quad (1.8)$$

où  $A = \pi^2 C \rho^2$  est la *constante de Hamaker* ( $10^{-21} J \leq A \leq 10^{-19} J$ );  $C$  est une constante représentative des propriétés moléculaires du matériau, pouvant être exprimée en fonction des constantes diélectriques et des indices de réfraction. L'interaction de van der Waals est généralement d'une portée effective de quelques dizaines de nanomètres et présente une évolution divergente au contact ( $r = 2R$ ).

### 1.2.1.b Les interactions de déplétion.

L'interaction attractive de déplétion est induite par la présence en très grand nombre, dans la suspension de gouttes de rayon  $R$ , d'une autre population de particules de rayon  $a$  (des micelles de tensio-actifs ou de protéines par exemple). Les particules de rayon  $a$  ( $R \gg a$ ) constituent un gaz et exercent en conséquence une pression osmotique sur les gouttes de rayon  $R$ . Tant que les gouttes sont suffisamment éloignées les unes des autres, la pression est isotrope. Si celles-ci s'approchent d'une distance inférieure à  $2a$ , il se crée une zone dite *de volume exclu*, dans laquelle les petites particules ne peuvent plus pénétrer (figure 1.8). La pression osmotique devient anisotrope et conduit à une agrégation des gouttes. Le potentiel attractif, au contact, dépend du rapport des tailles entre les deux populations et s'écrit :

$$U_{déplétion} = -\frac{3}{2} kT \phi_p \frac{R}{a} \quad (1.9)$$

où  $\phi_p$  représente la fraction volumique en petites particules. Cette expression est valable dans la limite  $R \gg a$ .

Ces interactions attractives (van der Waals et déplétion) vont concourir à l'agrégation des objets à moins que des interactions répulsives à longue portée ne s'y opposent.

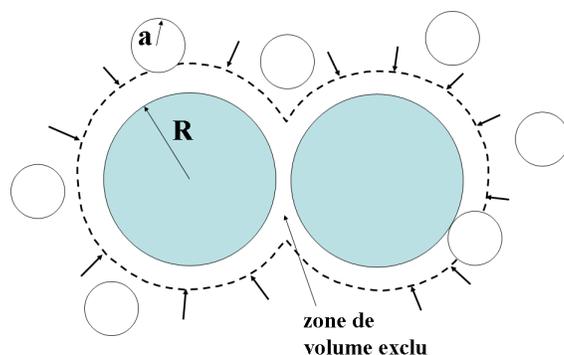


FIG. 1.8 – Interaction de déplétion (pour des raisons de clarté, la représentation n'est pas à l'échelle)

### 1.2.1.c Stabilisation stérique.

Une catégorie d'interactions répulsives concerne les systèmes stabilisés par des polymères (donc aussi valable pour les protéines). Les forces répulsives sont alors d'origine entropique et dépendent du degré de couverture de la surface et de la qualité du solvant.

A taux de couverture assez faible, les chaînes polymériques sont isolées les unes des autres et prennent une conformation de type "champignon" (figure 1.9 (a)). Lorsque la densité en chaînes devient élevée, les interactions latérales modifient l'extension des chaînes ; elles s'interpénètrent et prennent une conformation de type "brosse" (figure 1.9 (b)). L'état d'étirement des chaînes a une influence sur l'amplitude et la portée des répulsions stériques (portée plus longue dans le cas (b) que dans le cas (a)).

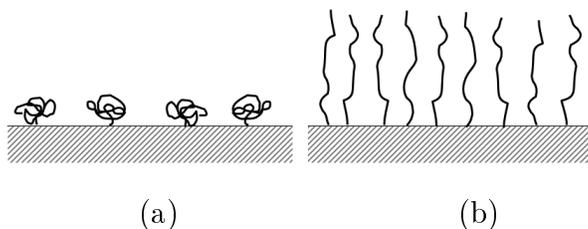
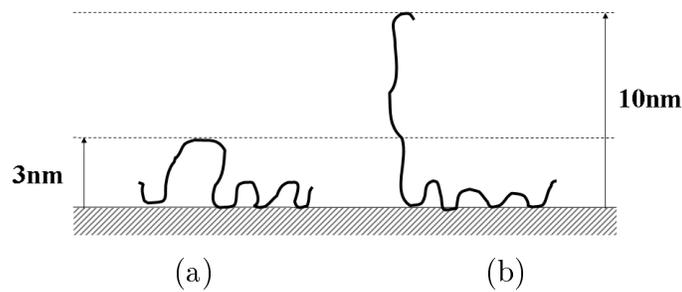


FIG. 1.9 – Conformations des polymères adsorbés aux surfaces ; (a) Type "champignon" ; (b) Type "brosse".

Prenons par exemple le cas des caséines, protéines qui vont nous intéresser pour la suite ; quatre types de caséines ont été identifiés :  $\alpha_{s1}$ ,  $\alpha_{s2}$ ,  $\beta$  et  $\kappa$ . Les caséines de type  $\alpha$  établissent des boucles en s'adsorbant aux interfaces [9]. La couche adsorbée est donc mince ( $< 3nm$ )

et contribue faiblement à la stabilisation stérique (figure 1.10). En revanche, les caséines de types  $\beta$  et  $\kappa$  déploient une partie de leur chaîne dans la phase aqueuse. Cette couche externe lâche, pouvant atteindre  $10nm$ , engendre une stabilisation stérique efficace [28].

La qualité du solvant affecte également les interactions répulsives : en bon solvant, les contacts polymère-solvant sont favorables ; lorsque deux surfaces sont proches, les chaînes polymériques sont comprimées et perdent en partie leur liberté de mouvement. Il en résulte une répulsion d'origine entropique. A l'inverse, en mauvais solvant et dans une certaine gamme de compression, ces interactions peuvent être attractives.



**FIG. 1.10** – Représentation schématique des caséines (a)  $\alpha$  et (b)  $\beta$  adsorbées sur une surface hydrophobe.

#### 1.2.1.d Stabilisation électrostatique.

Des répulsions d'origine électrostatiques apparaissent lorsque, en solution aqueuse, les gouttes sont stabilisées par un tensio-actif ionique (ceci est donc aussi valable pour les protéines). Les gouttes sont alors partiellement chargées en raison de l'ionisation partielle des fonctions polaires. La présence de cette charge de surface crée une organisation spatiale des ions (présents dans la phase continue) au voisinage de la surface. Les ions de même signe que la surface (co-ions) s'en écartent tandis que les ions de signe contraire (contre-ions) sont attirés. Cette distribution spatiale est communément appelée *double couche électrique* et son extension caractéristique correspond à la longueur de Debye notée  $\kappa^{-1}$  :

$$\kappa = \left( \sum_i \frac{\rho_{\infty i} e^2 Z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 k T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.10)$$

où la somme est effectuée sur l'ensemble des espèces ioniques  $i$  présentes dans le système ;  $\rho_{\infty i}$  est la concentration en ions  $i$  à une distance "infinie" de la surface,  $e$  la charge de

l'électron et  $Z_i$  est la valence de l'espèce ionique  $i$ . Le potentiel électrostatique de répulsion  $U_{el}$  entre deux gouttes sphériques chargées de rayon  $R$  et distantes de  $r$  est obtenu par la résolution de l'équation de Poisson-Boltzman [2] :

$$U_{el}(r) = \left( \frac{64\pi kT R \rho_\infty \xi^2}{\kappa^2} \right) e^{-\kappa(r-2R)} \quad (1.11)$$

avec  $\xi = \tanh \frac{ze\psi_o}{4kT}$ ,  $\rho_\infty$  la concentration en électrolyte loin des surfaces,  $z$  la valence de l'électrolyte et  $\psi_o$  le potentiel de surface des objets. Ce dernier paramètre dépend de la densité des molécules chargées à l'interface. L'équation 1.11 est obtenue en supposant que le potentiel de surface est indépendant de  $r$ .

La longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  est caractéristique de la portée des répulsions électrostatiques. Elle varie typiquement de quelques centaines de nanomètres à quelques nanomètres en fonction de la concentration en électrolytes dans la phase continue. Faire varier la force ionique *via* la concentration d'un électrolyte présent dans la phase continue (équation 1.10) est un moyen très simple de contrôler la portée de la répulsion électrostatique et donc de modifier l'état d'agrégation d'une dispersion colloïdale.

Les interactions colloïdales dans une émulsion déterminent donc l'état d'agrégation des gouttes ainsi que l'épaisseur des films lorsque les surfaces entrent en contact (sous l'effet de l'agitation thermique par exemple). La destruction des émulsions qui conduit à une séparation complète de phase est en partie contrôlée par les interactions colloïdales mais d'autres facteurs contribuent à accélérer ou ralentir ce phénomène.

### 1.2.2 Mécanismes d'évolution ou de destruction des émulsions.

Deux types d'instabilités peuvent être distingués, selon leur nature réversible ou irréversible. La floculation et la pesanteur entraînent une répartition non homogène des gouttes de phase dispersée sans réduire la quantité d'interface entre les deux phases. L'agitation permet alors généralement de redisperser les gouttes. La destruction de l'émulsion est quant à elle attribuée à deux mécanismes distincts : le *mûrissement d'Ostwald* et la *coalescence*, les deux pouvant se produire simultanément. Nous verrons aussi qu'un mécanisme particulier, la *coalescence partielle*, peut intervenir dans le cas où les gouttes d'émulsion sont partiellement cristallisées.

### 1.2.2.a Le crémage.

Dans le cas d'une émulsion directe, huile-dans-eau, la phase dispersée est en général moins dense que la phase continue. Cette différence de densité entraîne la migration des gouttes d'huile vers le haut. D'après Archimède, la force de poussée  $F_g$ , dirigée du bas vers le haut, exercée sur une sphère immergée de rayon  $R$  est donnée par :

$$F_g = \frac{4}{3}g\pi R^3(\rho_C - \rho_D) \quad (1.12)$$

où les indices  $D$  et  $C$  font références aux phases dispersée et continue respectivement,  $\rho$  est la masse volumique et où  $g$  est l'accélération gravitationnelle ( $g \simeq 9,81m.s^{-2}$ ).

En se déplaçant à la vitesse relative  $v$  dans le liquide, une goutte isolée va subir une force de friction  $F_v$  qui d'après Stokes prend la forme :

$$F_v = 6\pi\eta_C Rv \quad (1.13)$$

A l'équilibre, les deux forces sont égales et opposées. La vitesse de migration de la goutte est alors donnée par :

$$v = \frac{2g(\rho_C - \rho_D)R^2}{9\eta_C} \quad (1.14)$$

La différence de densité entre l'huile et l'eau entraîne nécessairement le phénomène de crémage. Sa vitesse peut être diminuée en réduisant la taille des gouttes, en diminuant la différence de masse volumique entre les deux phases et en augmentant la viscosité de la phase continue (équation 1.14).

### 1.2.2.b La floculation.

Le terme floculation traduit une transition entre un système dispersé et un état non dispersé où apparaissent des agrégats appelés floccs. Cette transition intervient lorsque l'interaction de paire entre gouttes devient significativement attractive avec un puits de potentiel  $U_{min}$  (figure 1.11 (a)). Trois cas de figures sont alors envisageables :

- si  $U_{min} \ll kT$ , l'agitation thermique permet aux gouttes de sortir spontanément du puits. Il n'y a pas d'agrégation.

## 22. Concepts généraux.

- si  $U_{min} \simeq kT$ , les gouttes forment des agrégats qui coexistent durablement avec les gouttes libres. L'énergie thermique permet d'atteindre un état d'équilibre avec échange permanent entre gouttes libres et floes.
- si  $U_{min} \gg kT$ , les gouttes s'agrègent dans tout le volume et ne peuvent être redispersées par la seule énergie thermique.

Cette vision thermodynamique du phénomène de floculation doit être complétée par une approche cinétique. En effet, le rapprochement entre gouttes peut être ralenti par la présence d'une barrière de potentiel (figure 1.11 (b)).

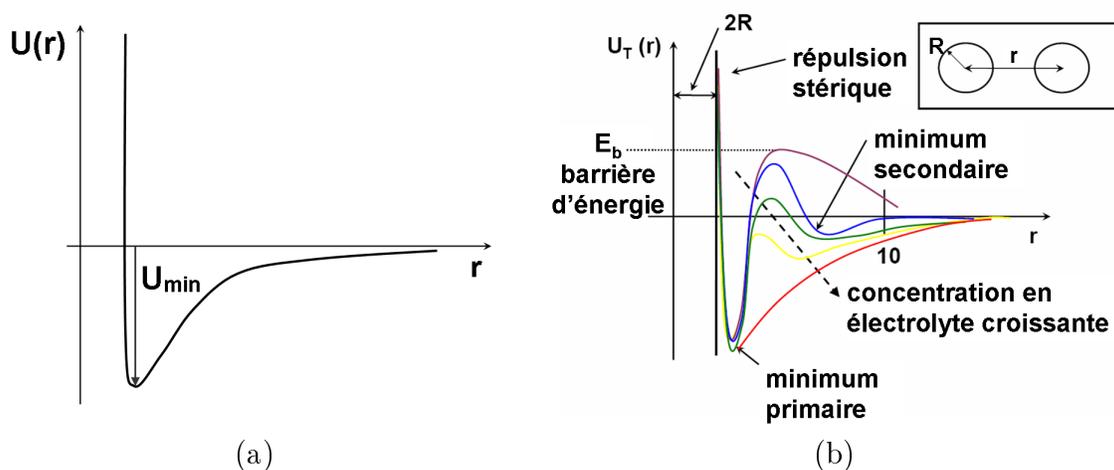


FIG. 1.11 – a) Puits de potentiel; b) Contrôle de la barrière de potentiel.

Le modèle DLVO est un exemple de modèle permettant d'expliquer la cinétique d'agrégation lorsque les colloïdes sont chargés. Ce modèle, d'abord calculé par Derjaguin et Landau [29] puis par Verwey et Overbeek [30], permet de calculer le potentiel d'interaction entre deux colloïdes chargés, en tenant compte des interactions de van der Waals et des forces de répulsion électrostatiques. Le puits de potentiel primaire est toujours profond ( $U_{min} \gg kT$ ). La répulsion électrostatique engendre une barrière d'énergie susceptible d'empêcher les colloïdes de se rapprocher à une distance où les interactions attractives de van der Waals dominant. Le modèle prend aussi en considération l'interaction stérique qui éventuellement s'exerce à très courte portée, lorsque les nuages électroniques des atomes ou molécules constitutifs des surfaces entrent en contact (interaction de type *sphères dures*). Trois cas limites se présentent pour l'amplitude  $E_b$  de la barrière de potentiel :

- $E_b \gg kT$ ; l'agrégation est impossible.

- $E_b \approx kT$  ; l'agrégation est lente.
- $E_b \ll kT$  ; l'agrégation est rapide et limitée par la diffusion.

La barrière de potentiel peut être modulée en modifiant la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  (équation 1.10). Expérimentalement, les colloïdes chargés sont en général dispersés à faible salinité ( $E_b > kT$ ). L'agrégation rapide et irréversible se produit au delà d'une concentration seuil en électrolyte. Cette concentration critique de coagulation (CCC) correspond à la situation où l'amplitude de la barrière  $E_b$  devient faible devant  $kT$  (figure 1.11(b)).

### 1.2.2.c Le mûrissement d'Ostwald.

Le mûrissement d'Ostwald [31] est une conséquence de la tension interfaciale  $\gamma_{int}$  existant entre deux milieux non miscibles. La différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur d'une goutte de rayon  $R$ , appelée pression de Laplace  $P_l$ , est donnée par  $P_l = \frac{2\gamma_{int}}{R}$ . La pression étant supérieure dans les gouttes de faible rayon, la matière va donc spontanément diffuser des plus petites gouttes vers les plus grosses. Le transfert de matière entre les gouttes de la phase dispersée s'effectue par diffusion moléculaire à travers la phase continue. Ce mécanisme se produit dès qu'il existe une légère solubilité (à l'échelle moléculaire) de la phase dispersée dans la phase continue.

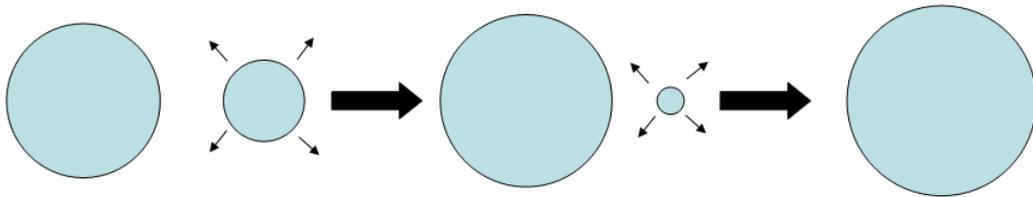


FIG. 1.12 – *Mûrissement d'Ostwald*

Le mûrissement d'Ostwald se traduit donc par la diminution du diamètre des petites gouttes jusqu'à leur disparition complète et par l'augmentation du diamètre des plus grosses (figure 1.12). Le diamètre moyen des gouttes ayant une croissance du type  $D = t^\alpha$ , avec  $\alpha < 1$ , le processus s'auto-ralentit. En pratique, le mûrissement d'Ostwald devient très lent dès que le diamètre moyen des gouttes dépasse  $1\mu m$ . Lors de ce processus, la distribution de taille des gouttes est étroite et autosimilaire [32, 33].

### 1.2.2.d La coalescence.

La coalescence est un mécanisme qui consiste en une fusion irréversible de deux gouttes adjacentes de phase dispersée. Elle implique donc la rupture du film séparant ces deux gouttes. La destruction macroscopique met en jeu un nombre considérable d'événements de rupture de films qui transforment peu à peu le système jusqu'à la séparation macroscopique des deux phases non miscibles. La destruction des films liquides peut être décomposée en trois étapes (figure 1.13) :

1. Les deux interfaces couvertes de tensioactifs se mettent au contact l'une de l'autre et forment un film plat par drainage du liquide séparant les deux phases [34]. Cette étape n'est à considérer que pour une émulsion dont la fraction de gouttes est inférieure à environ 64 %. En effet, en régime très concentré les gouttes sont intrinsèquement au contact et séparées par des films localement plats.
2. Un trou ou canal se forme entre les gouttes.
3. Le diamètre du trou croît et la goutte issue de la fusion adopte une forme sphérique (relaxation de forme gouvernée par la tension interfaciale).

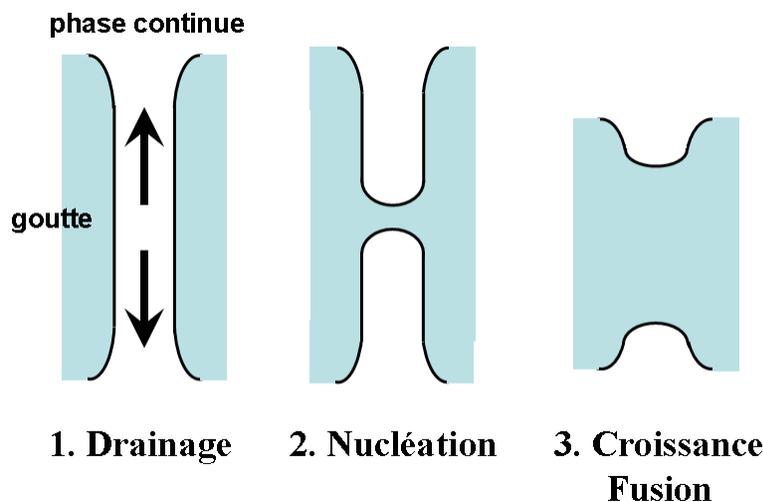
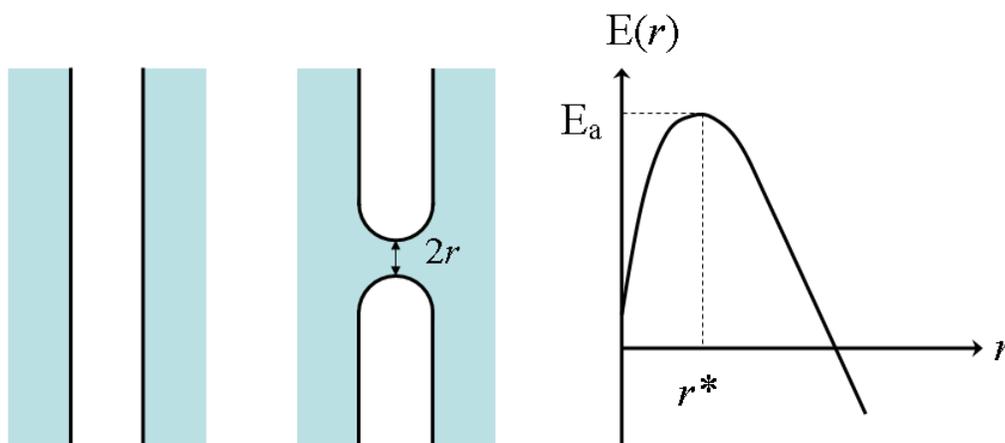


FIG. 1.13 – *Etapes du processus de coalescence*

La durée de vie du film liquide est liée à ces trois étapes et dépend essentiellement des propriétés des interfaces mises en jeu. Dans la situation où le film est instable, par exemple en raison d'une quantité très faible de tensio-actif, le temps de vie du film est alors gouverné par la vitesse de drainage (étape 1, figure 1.13).

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la rupture d'un tel film. Vrij et Schedulko [35, 36] relient l'instabilité d'un film aux fluctuations d'épaisseur induites par l'agitation thermique. Ce modèle est essentiellement adapté à la description de films appauvris en tensio-actifs et relativement instables [37] mais ne permet pas de rendre compte de la métastabilité à long terme d'un grand nombre d'émulsions.

Les modèles plus récents considèrent la coalescence comme un phénomène thermiquement activé. Si le canal atteint une taille critique  $r^*$ , il devient instable et croît jusqu'à la fusion complète des gouttes. L'énergie  $E(r)$  nécessaire pour former un canal de rayon  $r$  est une fonction qui passe par un maximum  $E(r^*) = E_a$  pour un rayon critique  $r^*$  (figure 1.14) ; l'énergie  $E_a$  associée à  $r^*$  est appelée *énergie d'activation de coalescence*. L'existence d'un maximum est due à deux effets antagonistes : la nucléation d'un trou de rayon  $r$  entraîne la réduction de la surface plane du film, mais le bord du trou représente de la surface supplémentaire. De Vries relie l'énergie d'activation à l'énergie de création de cette surface supplémentaire [38].



**FIG. 1.14** – *Processus de nucléation d'un canal. Evolution de l'énergie du canal en fonction de son rayon. Adapté de [39].*

Wennerström et Kabalnov proposent un modèle où l'énergie d'activation est déterminée par l'énergie de courbure de la monocouche de tensio-actifs [40]. Dans un film séparant deux gouttes d'huile, si le tensio-actif est essentiellement soluble dans l'eau, il possède une tête polaire volumineuse et une petite chaîne aliphatique. La courbure spontanée de la monocouche, qui correspond à l'empilement le plus compact possible des molécules, se fait

alors vers l'huile (figure 1.15). Pour qu'un pore s'ouvre dans le film, la monocouche de tensio-actif doit alors se courber dans le sens opposé à sa courbure spontanée. Pour que la rupture du film ait lieu (*i.e.* que les gouttes coalescent), il faut donc passer la barrière d'énergie imposée par la courbure de la monocouche. Si au contraire le tensio-actif est essentiellement liposoluble, la formation du pore se fera sans passage de barrière d'énergie car elle permettra à la monocouche de retrouver sa courbure spontanée vers l'huile.

Cette explication permet de comprendre la règle empirique proposée par Bancroft [41] qui peut s'énoncer : "la phase continue de l'émulsion sera celle qui solubilise préférentiellement le tensio-actif".

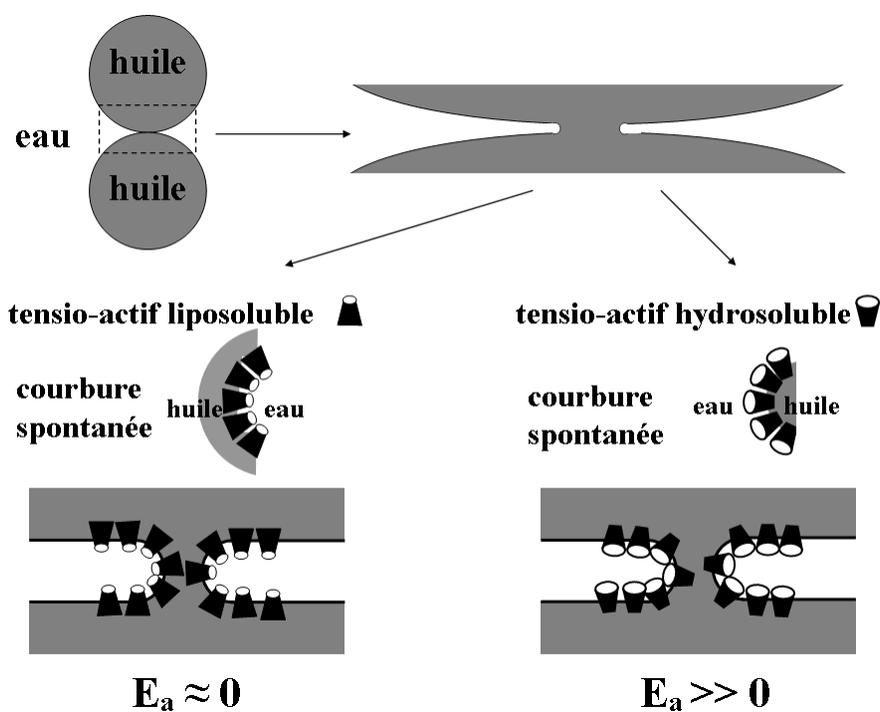


FIG. 1.15 – Influence de la courbure spontanée de la monocouche de tensio-actif sur l'énergie d'activation lors de la formation d'un pore dans un film huile-eau-huile. Adapté de [42].

### 1.2.3 La coalescence partielle.

Dans le cas particulier des émulsions à base d'huile cristallisable, un mécanisme de destruction supplémentaire a été observé : *la coalescence partielle* [43–45]. En présence de cristaux, les surfaces des gouttes peuvent présenter des irrégularités ou des pointes. En effet,

lors de la croissance des cristaux, l'énergie du réseau cristallin (réticulaire) peut largement dépasser la tension de surface et conduire à la formation de cristaux non sphériques. Lorsque l'extrémité d'un cristal protubérant approche la surface d'une autre goutte, l'intégralité de la pression de contact est concentrée sur une zone de faible extension (la "pointe" du cristal). Cette pression est souvent suffisante pour percer l'interface. La coalescence est partielle car le taux de cristaux présent dans la phase dispersée est généralement suffisant pour empêcher la relaxation de forme et préserver la forme initiale des gouttes (figure 1.16).

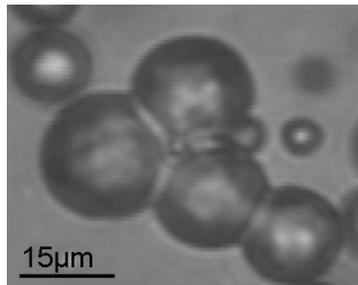


FIG. 1.16 – *Gouttes partiellement coalescées.*

De nombreux auteurs [46–52] ont étudié ce phénomène et ses conséquences sur l'évolution des émulsions. La majorité de ces études a été menée dans le domaine de l'industrie laitière. En effet, les émulsions laitières possèdent une phase dispersée partiellement cristallisée aux températures de conservation usuelles ( $T \approx 4^\circ C$ ).

Le phénomène de coalescence partielle est souvent décrit comme un mécanisme à trois étapes [48, 52] (figure 1.17) :

1. Le rapprochement entre deux gouttes favorisé par l'agitation thermique, le crémage ou par l'application d'un cisaillement.
2. Le perçage de l'interface. Les cristaux percent le film qui sépare deux gouttes. Il est nécessaire que la distance entre les gouttes soit assez petite pour permettre cette perforation.
3. Le mouillage du cristal par l'huile liquide permettant un élargissement du lien qui vient de se former entre les gouttes. Dès qu'un cristal atteint la phase huile d'une autre goutte, la coalescence partielle est inévitable car le cristal est préférentiellement mouillé par l'huile plutôt que par l'eau. Cependant, malgré ce flux d'huile, la

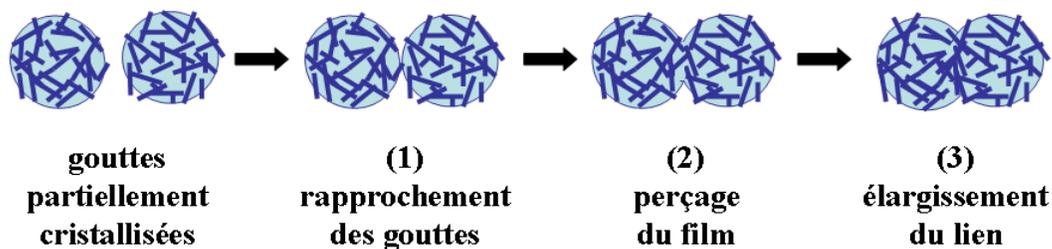


FIG. 1.17 – *Etapes du processus de coalescence partielle.*

résistance mécanique du réseau cristallin de la goutte limite le mélange de l'huile et garantit le maintien de la forme des gouttes.

La coalescence partielle est donc un phénomène irréversible et qui conduira au déphasage total si la matière cristallisée est amenée à une température où elle est totalement fondue ; les gouttes partiellement coalescées relaxent alors leur forme pour constituer une goutte plus volumineuse [53, 54].

**Paramètres influençant la coalescence partielle.** La coalescence partielle, et par extension la stabilité des émulsions partiellement cristallisées, est influencée par de nombreux facteurs [55]. Walstra [56] a observé que ce phénomène se produisait préférentiellement pour des taux de solide compris entre 10 et 50 %.

La microstructure du réseau cristallin va déterminer la couverture en cristaux de la goutte et les angles de contact du cristal à l'interface huile/eau. Des cristaux rigides seront moins aptes à prendre la forme de la courbure imposée par la surface et seront plus saillants [57]. Le polymorphisme des triglycérides (voir paragraphe 1.3) aura ainsi une influence sur la coalescence partielle en raison des différences de rigidité et de stabilité des différentes formes cristallines. La tension de surface qui se crée entre les trois phases cristaux/huile/eau va déterminer la mouillabilité des cristaux à l'interface, c'est-à-dire leur localisation et leur orientation vers la surface. Si les cristaux sont complètement mouillés par l'huile, ils sont alors totalement dispersés dans le volume de la goutte et n'ont aucun impact sur la coalescence partielle [52].

Comme dans le processus de coalescence, la nature des agents de surface va avoir un rôle prépondérant. Dans le cas d'émulsions stabilisées par des protéines, deux facteurs peuvent influencer la coalescence partielle. D'une part, la concentration surfacique : d'une manière

générale, moins la surface est couverte par les protéines, plus la coalescence est rapide [58]. D'autre part, l'épaisseur de la couche protéique adsorbée à l'interface : les protéines formant des couches épaisses à la surface des gouttes sont plus efficaces pour prévenir la coalescence partielle [54, 59]. Ainsi, les émulsions stabilisées par des caséines sont moins sensibles à la coalescence partielle que celles stabilisées par des protéines du lactosérum.

La présence de tensio-actifs de faible poids moléculaires va contribuer à fragiliser l'interface et donc à accentuer le phénomène de coalescence partielle [60–62]. En effet, comme indiqué dans le paragraphe 1.1.3, les tensio-actifs sont capables de déplacer les protéines de la surface des gouttes ou de réduire l'interaction latérale des protéines, modifiant ainsi les propriétés visco-élastiques de l'interface. L'interface plus fluide résistera moins bien à la pression exercée par un cristal.

## **1.3 Cristallisation de la phase huile.**

Dans les émulsions qui seront étudiées, l'huile employée possède la particularité d'être cristallisable à la température d'étude. La cristallisation dans les gouttes d'émulsion a des conséquences sur la stabilité des matériaux, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent. Nombreux sont les secteurs industriels confrontés aux problématiques de cristallisation à l'échelle colloïdale : la pharmacie, l'agrochimie, la cosmétique, l'agroalimentaire... La cristallisation à l'échelle des gouttes de taille colloïdale est un phénomène complexe. Dans un premier temps, nous proposons d'étudier les mécanismes qui régissent la cristallisation dans une phase volumique. Puis nous nous intéresserons à la croissance de cristaux dans les gouttes d'émulsion. Enfin, nous étudierons la cristallisation d'une famille particulière de molécules lipophiles : les triglycérides.

### **1.3.1 Cristallisation en phase volumique.**

Le premier stade de la cristallisation est la formation d'un nucleus tridimensionnel, c'est-à-dire un groupe de molécules présentant une structure ordonnée, dans la phase liquide. La seconde étape correspond à l'accroissement des faces du cristal.

Avant qu'un système ne commence à cristalliser, la présence dans la solution initiale d'un nombre suffisant de corps solides appelés germes ou nuclei est nécessaire. Ces corps agiront

alors comme des centres de cristallisation. La nucléation peut se produire spontanément ou peut être induite artificiellement. Il n'est pas toujours possible de déterminer si un système a nucléé par lui-même ou s'il a nécessité l'intervention de stimuli extérieurs. Le phénomène de nucléation est typiquement décomposé en deux mécanismes : *primaire* (lorsqu'il n'y a aucun cristal présent dans la solution mère) et *secondaire* (lorsque des cristaux sont déjà présents dans la solution). La nucléation primaire peut avoir lieu *via* la voie *homogène* ou la voie *hétérogène*. On parle de nucléation homogène lorsque la structuration du cristal repose sur l'accrétion spontanée et aléatoire de molécules. La nucléation hétérogène implique la présence d'impuretés qui vont promouvoir la formation du nucleus [63,64] (figure 1.18).

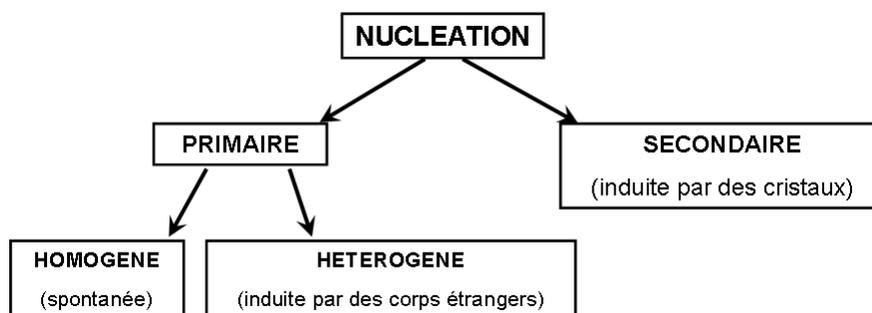


FIG. 1.18 – Les différents mécanismes de nucléation. Adapté de [64].

**Nucléation homogène.** On peut considérer la nucléation d'un germe de cristallisation comme une réaction où  $n$  molécules passent de l'état liquide à l'état solide :



où  $A_l$  représente les molécules à l'état liquide et  $A_s$  les molécules à l'état solide. Le germe se forme dans un milieu continu et sa composition (densité) est nécessairement différente de la phase continue. La variation d'enthalpie libre associée à la transformation (1.15) peut donc être vue comme la somme de deux contributions de signe opposé :

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (1.16)$$

où  $\Delta G_v$  est la variation d'enthalpie libre liée au changement d'état et  $\Delta G_s$  représente l'énergie de surface du germe. Lors d'un refroidissement, l'enthalpie libre d'une phase solide est plus basse que celle d'un liquide, d'où  $\Delta G_v < 0$ . Mais la transition de phase est limitée par la difficulté à former un petit cristal qui servira de germe au processus de cristallisation. En effet, la création d'un nucleus implique la formation d'une interface entre les deux phases liquide et cristalline. Cette création de surface coûte de l'énergie :  $\Delta G_s > 0$ . Si l'on considère la transformation de  $n$  molécules d'un soluté passant de l'état liquide à l'état solide pour former un germe assimilé à une sphère de rayon  $r$ , la relation (1.16) devient alors :

$$\Delta G = n\Delta\mu_{sl}^o + \gamma_{int}4\pi r^2 \quad (1.17)$$

où  $\Delta\mu_{sl}^o$  est la variation de potentiel chimique lors du passage à l'état solide et  $\gamma_{int}$  la tension interfaciale entre le solide et le liquide. Par ailleurs le volume du germe  $V$  est tel que :  $V = n\mathcal{V}_m$  où  $\mathcal{V}_m$  est le volume moléculaire. A partir de la relation (1.17), on peut alors écrire :

$$\Delta G = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{\mathcal{V}_m} \Delta\mu_{sl}^o + \gamma_{int}4\pi r^2 \quad (1.18)$$

Le terme  $\frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{\mathcal{V}_m} \Delta\mu_{sl}^o$  est négatif et dominera pour les grandes valeurs de  $r$  alors que le terme  $\gamma_{int}4\pi r^2$  est positif et dominera pour les petites valeurs de  $r$ . On peut donc définir un rayon critique  $r^*$ , en dessous duquel les germes formés ne sont pas assez grands pour compenser l'excès d'énergie imposé par la tension interfaciale. Les germes ne sont donc pas stables et disparaissent rapidement. Pour des rayons supérieurs à  $r^*$ , le volume du germe est suffisant pour compenser la tension interfaciale ; le germe peut alors croître indéfiniment (figure 1.19). La représentation de l'enthalpie libre de nucléation fait apparaître une énergie d'activation. Il est nécessaire de dépasser cette barrière pour que la cristallisation d'un système ait lieu. Cette énergie d'activation permet d'expliquer le phénomène de *superfusion* correspondant à un retard à la cristallisation. Bien souvent, lorsque l'on refroidit un système, il est nécessaire d'attendre un long délai pour commencer à observer la formation des cristaux. Il est possible de limiter ce délai en abaissant la température à une valeur bien plus basse que la température de cristallisation. La barrière d'activation est ainsi franchie plus facilement.

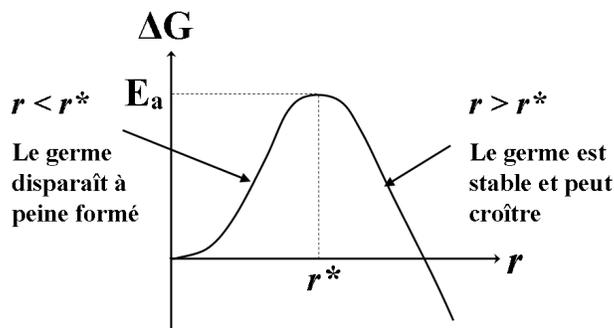


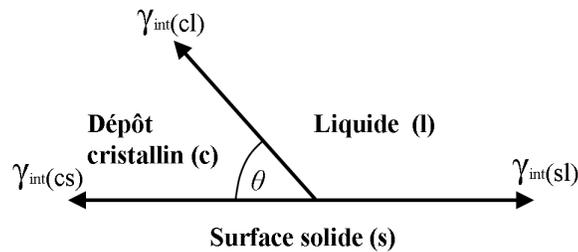
FIG. 1.19 – Diagramme de l'enthalpie libre de nucléation faisant apparaître l'existence d'un rayon critique  $r^*$ .

### 1.3.1.a Nucléation hétérogène.

La nucléation homogène demeure un phénomène assez rare. En effet, la majorité des produits utilisés expérimentalement ou industriellement ne sont jamais complètement purs (présence de particules, de poussières, de parois du récipient...). Les impuretés vont jouer un rôle important dans le mécanisme de nucléation. Il est assez fréquent d'observer que des grands volumes d'une même substance cristallisent plus rapidement que des faibles volumes. La raison est que, plus le volume est grand, plus il y a de chances qu'il soit contaminé par des particules actives, ou *hétéronuclei*. La taille de ces corps étrangers est un paramètre important, et généralement les hétéronuclei les plus actifs auront une taille comprise entre 0,1 et  $1\mu m$  [64]. Comme la présence de particules actives ou de surfaces peut accélérer le phénomène de nucléation, la variation d'enthalpie libre associée à la formation d'un nucleus dans des conditions hétérogènes  $\Delta G'_{crit}$ , doit être inférieure à la variation d'enthalpie libre pour la nucléation homogène  $\Delta G_{crit}$  :

$$\Delta G'_{crit} = \phi \Delta G_{crit} \quad (1.19)$$

où  $\phi$  est un facteur sans unité inférieur à 1. La figure 1.20 montre un diagramme d'énergie interfaciale pour trois phases au contact. Les trois tensions interfaciales sont notées  $\gamma_{int}(cl)$  (entre le dépôt cristallin  $c$  et le liquide  $l$ ),  $\gamma_{int}(sl)$  (entre une surface solide étrangère  $s$  et le liquide) et  $\gamma_{int}(cs)$  (entre le solide cristallin et le corps solide étranger). Si l'on projette



**FIG. 1.20** – Tensions interfaciales aux limites de trois phases (deux solides et une liquide)

les forces de tension dans la direction horizontale, on obtient :

$$\gamma_{int}(sl) = \gamma_{int}(cs) + \gamma_{int}(cl) \cos \theta \quad (1.20)$$

L'angle de contact  $\theta$  entre le dépôt cristallin et la surface solide étrangère correspond à l'angle de mouillage dans les systèmes liquide–solide. Le facteur  $\phi$  dans l'équation 1.19 ne dépend que de l'angle  $\theta$ , selon la relation [65] :

$$\phi = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (1.21)$$

Dans le cas d'une incompatibilité totale entre le solide cristallin et la surface solide étrangère,  $\theta = 180^\circ$  et  $\phi = 1$ . L'enthalpie libre totale de nucléation est la même que celle requise pour la nucléation homogène. Dans le cas d'une affinité partielle,  $0 < \theta < 180^\circ$  et  $\phi < 1$ , ce qui indique que la nucléation hétérogène est plus facile à accomplir que la nucléation homogène. Dans le cas d'une affinité complète,  $\theta = 0^\circ$  et l'enthalpie libre de nucléation hétérogène est nulle. La cristallisation se fait alors facilement et la formation de nuclei dans la solution n'est pas nécessaire.

### 1.3.1.b Nucléation secondaire.

Un système cristallisera plus rapidement, ou à des niveaux de surfusion plus faibles (*i.e.* à des températures plus proches de la température de cristallisation théorique), si des cristaux déjà formés sont présents ou délibérément ajoutés. Le terme de nucléation secondaire est employé pour ce type particulier de comportement afin de le distinguer de la nucléation primaire décrite précédemment. La nucléation secondaire peut se mettre en

place suivant plusieurs mécanismes [63, 64] :

- la nucléation secondaire *vraie*, correspondant à la formation de nuclei sous l'effet d'interactions entre les cristaux et la phase liquide ;
- la nucléation secondaire *apparente* où les cristaux d'ensemencement sont eux-mêmes la source de nuclei ; ces derniers sont en effet constitués par des débris cristallins formés au cours de la préparation des germes ;
- la nucléation secondaire *de contact* par laquelle les nuclei résultent des chocs de cristaux entre eux ou avec les parois solides du récipient ou des éléments d'agitation (hélice par exemple). Ce mécanisme est probablement le plus important.

### 1.3.2 Cristallisation en émulsion.

La dispersion d'une huile cristallisable en gouttes dans une émulsion directe va modifier les propriétés de cristallisation de l'huile [66, 67]. Dans une phase volumique, les impuretés activent la nucléation de germes et la cristallisation se produit alors rapidement. En revanche, lorsque le système est divisé en gouttes, le nombre d'impuretés catalytiques est en général inférieur au nombre de gouttes de sorte que seule une petite partie des gouttes contient des impuretés. Dans ces gouttes, la cristallisation s'effectue alors suivant un mécanisme de nucléation hétérogène comme dans le cas d'une phase volumique [68]. Cependant, pour la forte proportion de gouttes dépourvue d'impuretés, la cristallisation a lieu, en apparence, selon un mécanisme de nucléation homogène [69]. Ceci peut expliquer les hauts niveaux de surfusion observés dans les émulsions. A titre d'exemple, une émulsion de *n*-hexadécane stabilisée par du SDS avec un diamètre de goutte de  $0,8\mu m$ , ne cristallise totalement qu'après un mois à une température de  $3,5^{\circ}C$  alors que le point de fusion de cet alcane est de l'ordre de  $18,2^{\circ}C$  [70]. On observe généralement que la cristallisation est d'autant plus lente que le diamètre des gouttes est faible [57, 68].

Le mécanisme de cristallisation dans les émulsions se révèle toutefois bien plus complexe que ne le laisse sous-entendre cette vision probabiliste de la cristallisation. D'autres mécanismes vont effectivement intervenir dans le cas particulier où la matière cristallisable est finement divisée. Ainsi, la nucléation à l'interface entre la matière cristallisable dispersée et la phase continue est souvent favorisée. Les molécules tensio-actives adsorbées à l'interface vont pouvoir servir de point de nucléation pour la cristallisation [69, 71]. Si

la partie hydrophobe du tensio-actif a une structure similaire à celle de l'huile, elle peut augmenter le taux de nucléation. Le Tween 20, possédant une chaîne laurique (12 motifs méthyles), pourra ainsi favoriser la cristallisation de la trilaurine (triglycéride comportant trois chaînes lauriques ; voir paragraphe suivant) à partir de la surface. Ceci est aussi vérifié pour des tensio-actifs tels que les monoglycérides ou les diglycérides qui peuvent eux aussi cristalliser à l'interface constituant ainsi des germes de cristallisation [60].

La cristallisation en émulsion peut aussi être accélérée par les collisions entre gouttes, particulièrement pour celles de diamètre inférieur à  $1\mu\text{m}$  soumises au mouvement Brownien. Des chocs peuvent se produire entre des gouttes cristallisées et des gouttes à l'état liquide. Si les cristaux présents dans les gouttes sont protubérants, ils peuvent activer la cristallisation dans une autre goutte lors du choc par un mécanisme de nucléation secondaire [57, 72].

Indépendamment du mécanisme de nucléation, le confinement du réseau cristallin dans une goutte peut modifier son arrangement [73]. Une analyse par diffraction des rayons X révèle que, bien que la structure des cristaux soit la même en phase volumique et en émulsion, le réseau cristallin obtenu par refroidissement rapide en émulsion est plus désordonné. Ce comportement est attribué à la présence de contraintes physiques dues à la courbure de l'interface dans les gouttes de faible diamètre ( $< 1\mu\text{m}$ ).

Après cet aperçu des différents modes de nucléation et de l'impact du confinement sur la cristallisation, intéressons-nous au comportement cristallin d'une famille particulière de molécules lipidiques, les triglycérides.

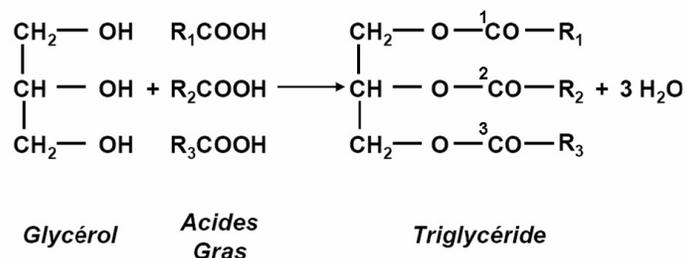
### 1.3.3 Les triglycérides.

#### 1.3.3.a Structure des triglycérides.

Les triglycérides, également appelés triacylglycérols ou triacylglycérides, sont des esters de glycérol ; ils sont formés par condensation de trois molécules d'acides gras sur une molécule de glycérol (figure 1.21). Les triglycérides sont le constituant principal des huiles végétales et des graisses animales.

Les triglycérides sont dits *homogènes* si les trois acides gras sont identiques et *mixtes* si au moins un des acides gras est différent.

Il existe une très grande variété d'acides gras. Leur longueur de chaîne peut varier de 2 à 26 atomes de carbone. Presque sans exception, les acides gras naturels comportent un



**FIG. 1.21** – Réaction d'estérification amenant à la formation des triglycérides.  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  représentent des chaînes hydrocarbonées. Les carbones notés 1, 2 ou 3 permettent de repérer la position des trois chaînes.

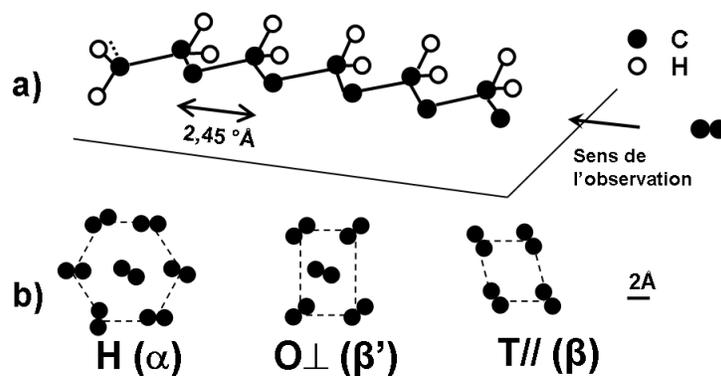
nombre pair d'atomes de carbone car ils sont bio-synthétisés à partir de l'acide acétique ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ). La chaîne aliphatique peut être ramifiée ou non, saturée ou insaturée (de 0 à 6 doubles liaisons pouvant donner des isomères cis ou trans).

Les propriétés des triglycérides varient suivant la composition en acides gras et la position de ces derniers sur la molécule. Deux caractéristiques importantes des acides gras influent sur leurs propriétés physicochimiques : le nombre d'atomes de carbone et la présence de doubles liaisons entre les atomes de carbone. Ces deux paramètres font varier le point de fusion des acides gras, typiquement de  $-40^\circ\text{C}$  à  $+70^\circ\text{C}$ .

### 1.3.3.b Comportement thermique et polymorphisme.

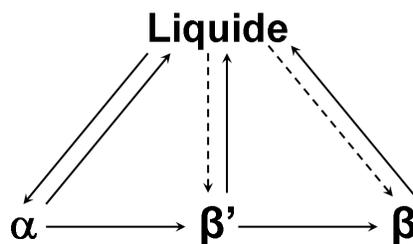
Les triglycérides, comme la plupart des composés à longues chaînes, peuvent exister sous différentes formes cristallines. Ce polymorphisme va se traduire par l'existence de plusieurs points de fusion pour un triglycéride donné. Beaucoup de triglycérides cristallisent sous trois variétés cristallines principales. Toutefois, dans le cas des triglycérides mixtes saturés/insaturés, ce polymorphisme est particulièrement riche puisqu'à une même température, certains d'entre eux peuvent exister sous 6 à 7 formes différentes [74].

L'existence de ce polymorphisme complexe résulte directement des différentes possibilités d'empilement des chaînes hydrocarbonées. Dans leur état de plus basse énergie, ces dernières sont sous forme de zig-zag plan, tous les groupements  $-\text{CH}_2$  étant en position trans les uns par rapport aux autres (figure 1.22(a)). Les interactions entre chaînes qui résultent des forces de dispersion s'exerçant à petite distance (van der Waals) provoquent leur empilement sous forme parallèle.



**FIG. 1.22** – *Cristallisation des triglycérides. Conformation à l'état de repos en zig-zag plan (a) et différentes possibilités d'arrangement latéral (b). D'après Lopez et al. [75].*

L'arrangement latéral des triglycérides dans un plan perpendiculaire au sens des chaînes aliphatiques correspond à une unité de répétition appelée sous-cellule. La figure 1.22(b) montre les principales sous-cellules rencontrées qui décrivent l'organisation transversale des chaînes aliphatiques. Les sous-cellules les plus compactes correspondent à des chaînes dont les zig-zag plans sont soit perpendiculaires (sous-cellule orthorhombique, notée  $O_{\perp}$ ) soit parallèles (sous-cellule triclinique, notée  $T_{//}$ ). La sous-cellule hexagonale (notée  $H$ ) fréquemment rencontrée est moins compacte et correspond à un désordre statistique autour des chaînes, proche de l'état de cristal liquide. Les différences de compacité de l'empilement des chaînes induisent des différences de stabilité, les variétés les plus compactes étant les plus stables. Pour les triglycérides, ces sous-cellules  $H$ ,  $O_{\perp}$ ,  $T_{//}$  correspondent respectivement à des variétés cristallines notées  $\alpha$ ,  $\beta'$  et  $\beta$ , dans leur ordre de stabilité croissante.

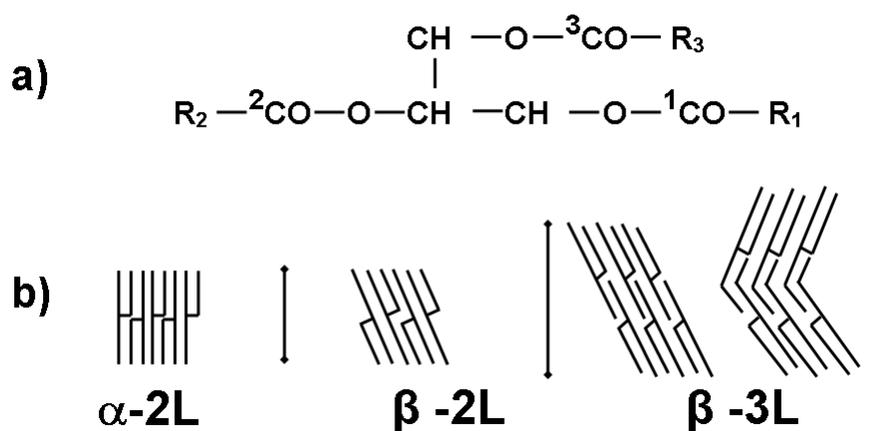


**FIG. 1.23** – *Transitions polymorphiques des triglycérides. Les pointillés indiquent la possibilité d'une cristallisation directe, mais plus lente en une autre forme que la forme  $\alpha$ . D'après [76].*

### 38. Concepts généraux.

La variété  $\alpha$  est obtenue généralement à la suite d'un refroidissement rapide alors que les formes  $\beta'$  et  $\beta$  seront obtenues par des refroidissements lents ou au réchauffement après fusion de la forme  $\alpha$ . Les triglycérides présentent un polymorphisme de type monotropique, ce qui signifie que les transitions entre variétés polymorphiques sont irréversibles et qu'elles se font toujours d'une variété moins stable vers une variété plus stable (figure 1.23). Les variétés qui se forment au refroidissement sont celles qui ont le temps de cristalliser dans les conditions opératoires. En général, plus une variété cristallise rapidement, moins elle est dense, moins son point de fusion est élevé, moins elle est stable.

A ces empilements latéraux de chaînes, viennent s'ajouter des arrangements sous forme de strates dont l'épaisseur reflète le nombre de chaînes empilées dans une couche. Quelle que soit la forme cristalline, les molécules adoptent une conformation caractéristique en forme de chaise (figure 1.24(a)). Les chaînes d'acides gras associées aux carbones 1 et 3 (voir figure 1.21) sont orientés dans la direction opposée à la chaîne associée au carbone 2. Les triglycérides s'empilent en strates d'épaisseur correspondant à 2, 3 ou 6 longueurs de chaînes (notées 2L, 3L ou 6L). Si la longueur d'un des acides gras dépasse de plus de 2 carbones (ou 4 selon sa position sur le squelette glycérol) la longueur de ses voisins, ou si l'une des chaînes possède une ou plusieurs insaturations, les triglycérides présentent un empilement de type 3L ou 6L. Dans ces strates, les chaînes sont perpendiculaires aux plans des couches (forme  $\alpha$ ) ou inclinées (formes  $\beta'$  et  $\beta$ ) (figure 1.24(b)).



**FIG. 1.24** – (a) Conformation caractéristique en forme de chaise des triglycérides sous forme cristalline. (b) Différentes possibilités d'arrangement longitudinal. D'après [76].

## 1.4 Les systèmes gélifiés.

A température et pression fixées, la matière peut exister sous trois états thermodynamiques : solide, liquide et gaz. Ces états ont été parfaitement définis et leurs propriétés physiques déterminées. Les systèmes colloïdaux offrent pourtant une grande variété de matériaux qualifiés de *gels*. Cette notion est alors plus complexe à décrire.

### 1.4.1 Description des gels.

Une première approche consiste à définir un gel comme un *liquide semi-solide*. Cette définition traduit le fait qu'un gel est constitué d'au moins deux composants :

- le gélifiant, présentant une mobilité réduite (comme un solide) ;
- le solvant, se comportant comme un liquide.

Les deux composants occupent tout le volume de la phase gel. Ils sont interconnectés sous forme d'un réseau tridimensionnel.

Ces matériaux présentent des propriétés originales [77]. Ils sont d'une part susceptibles de gonfler ou de se contracter pour absorber ou expulser du liquide. Leur structure leur permet, d'autre part, de résister à de faibles déformations ; ils possèdent un module élastique.

Les propriétés spécifiques des gels sont dues au gélifiant contenu dans le liquide. Les gels peuvent ainsi être classés en fonction de la nature de ce gélifiant :

- polymères (d'origine biologique ou synthétique) ;
- petites molécules auto-associatives initialement dissoutes dans le liquide ;
- particules (minérales ou organiques) ou gouttes d'émulsion.

Dans tous les cas, le gélifiant forme un réseau d'objets, c'est-à-dire que les positions des objets sont corrélées entre elles. C'est ce réseau qui est à l'origine de la résistance mécanique du matériau.

Le type de liens formés entre objets dans le réseau n'est pas directement lié à la nature du gélifiant. Il est tout d'abord important de comparer la durée de vie  $\tau_l$  des liens à l'échelle de temps  $\tau_e$  explorée lors de l'étude du matériau. Si  $\tau_l > \tau_e$ , le lien est considéré comme permanent. Si  $\tau_l < \tau_e$ , la liaison n'est que temporaire. Le type de lien mis en jeu dans la formation du réseau permet de distinguer trois catégories de gels.

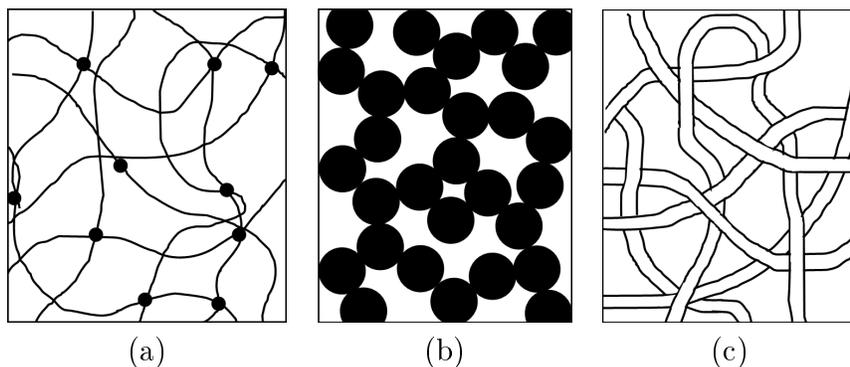
#### 1.4.1.a Les gels à liaisons permanentes.

Des liaisons fortes, de type liaisons covalentes assurent la connectivité au sein du géifiant ( figure 1.25 (a)). C'est le cas par exemple des gels de polymères réticulés [78, 79] ou des gels de protéines obtenus par catalyse enzymatique (transglutaminase) [80, 81]. Ces gels sont aussi appelés des *gels chimiques*. Pour casser le gel, il faut rompre les liaisons chimiques formées.

#### 1.4.1.b Les gels à liaisons temporaires.

Certains polymères, comme la gelatine, adoptent des configurations désordonnées à haute température et des configurations en hélices à basse température. Les hélices ont tendance à s'agréger et forment des points de réticulation. La solution fluide à haute température devient un gel en refroidissant [82]. Ce gel est réversible : les hélices disparaissent en chauffant et les pelotes de polymères se redispersent.

De même, dans une solution de particules de silice (particules chargées), l'ajout de sel écranter les répulsions électrostatiques qui maintenaient les particules dans un état dispersé. Les particules s'agrégent et forment un gel colloïdal [83] (figure 1.25 (b)).



**FIG. 1.25** – a) *Gel à liaisons permanentes*; b) *Gel à liaisons temporaires*; c) *Gel à interactions répulsives*.

#### 1.4.1.c Les gels à interactions répulsives.

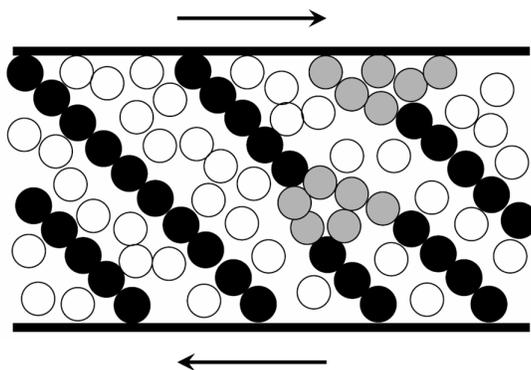
Il n'est pas nécessaire d'établir des liaisons entre objets pour former un gel : si les mouvements des objets sont inhibés par des interactions répulsives, la solution ne s'écoule

plus. Des chaînes de polymères comme le xanthane (polysaccharide ionisé et rigide) s'enchêvêtrent (figure 1.25 (c)). Leur désenchêvêtrement se fait par reptation (*i. e.* par diffusion curviligne le long d'un tube hypothétique) [84]. Sollicitées à haute fréquence, les molécules n'ont pas le temps de s'écouler ; les répulsions stériques leur confèrent les propriétés d'un gel.

### 1.4.2 Le concept de "jamming".

Soumis à un cisaillement suffisamment intense, un système concentré de sphères dures sans interactions attractives n'atteint jamais un état d'écoulement stationnaire : il se bloque [85]. Les films de lubrification entre particules ne peuvent pas empêcher le contact. Des simulations numériques et un modèle théorique [86] montrent qu'au delà d'une fraction volumique seuil en particules, des amas de taille infinie se forment parallèlement à l'axe de compression du système (figure 1.26), provoquant une transition de "jamming" ou d'encombrement.

Ces matériaux, comme les tas de sable par exemple, ont tout d'abord été considérés comme des solides fragiles : ils résistent à une contrainte appliquée dans la direction des chaînes de particules (figure 1.26) mais s'écroulent si la sollicitation se fait dans une direction différente [87]. Les amas se fragmentent et les particules se réarrangent. Le système peut alors se rebloquer en formant des amas selon le nouvel axe de la contrainte.

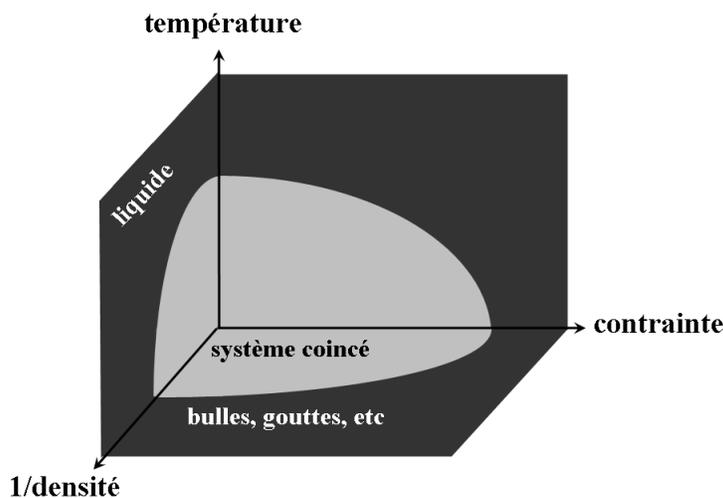


**FIG. 1.26** – Représentation schématique d'un système colloïdal encombré. Les chaînes de force (en noir) supportent une contrainte appliquée dans l'axe de formation des chaînes (flèches). D'autres particules (en gris) peuvent participer à la résistance du matériau. D'après [87].

## 42. Concepts généraux.

---

Le concept de "jamming" a d'abord été limité aux systèmes sans interactions attractives. Il a ensuite été étendu à des systèmes de particules déformables, comme les bulles d'une mousse, avec interactions attractives et où la contrainte n'est pas le seul paramètre contrôlant l'état du système. Si le système est composé de particules ne pouvant explorer qu'une petite partie de l'espace, soit parce qu'elles subissent une contrainte, soit parce qu'elles sont soumises à des interactions attractives, alors le système peut être considéré comme "encombré". Le système bloqué peut alors être refluidifié par l'application d'une contrainte dans une direction différente de celle des chaînes ou grâce à l'énergie thermique [88]. Un diagramme d'état système fluide/système encombré contrôlé par la contrainte, la densité en objets et la température est représenté sur la figure 1.27.



**FIG. 1.27** – Diagramme de phase proposé pour le "jamming" ; la contrainte, la température et la densité contrôle l'état du système. D'après [88].

Un lien a alors été proposé entre le concept de "jamming" et les transitions sol-gel (entre un état fluide et un état gel) dans les systèmes de particules colloïdales faiblement attractives [89]. Dans le diagramme d'état, la température  $T$  est remplacée par  $\frac{kT}{U}$ , où  $U$  est l'énergie d'interaction attractive entre particules, et la densité en objets est directement donnée par la fraction volumique  $\phi$  en particules.

Ce concept de "jamming" est donc assez général et semble pouvoir être utilisé pour décrire les transitions vitreuses, l'agrégation ou la gélification dans les systèmes colloïdaux [89, 90]. Nous ferons plus tard référence à ce concept pour décrire la transition de gélification dans les suspensions concentrées de particules rugueuses (figure 1.28). Les as-

pérités de surface empêchent les particules de se mouvoir les unes par rapport aux autres. Ces dernières se trouvent alors "bloquées" dans une position donnée, conférant au système des propriétés de gel.

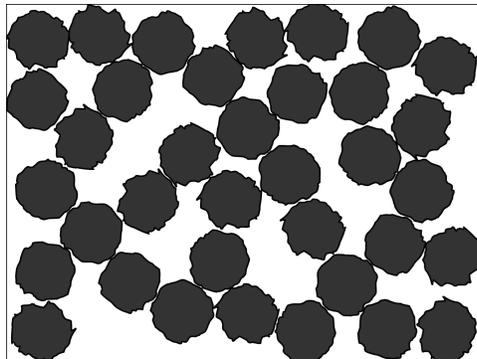


FIG. 1.28 – *Gel de particules rugueuses bloquées.*

### 1.4.3 Gels issus de la coalescence partielle dans une émulsion.

Nous avons vu qu'une instabilité particulière est observée dans les émulsions directes à base d'huile cristallisable : la coalescence partielle. Cette instabilité conduit à la formation d'amas de gouttes connectées. Si un réseau de gouttes connectées se forme à travers tout l'échantillon, l'émulsion initiale se transforme alors en gel. Ce type de gels se retrouvent dans des produits de consommation courante, en particulier dans le domaine de l'agroalimentaire.

Les connexions issues du processus de coalescence partielle peuvent se former spontanément au repos (mode péricinétique) ou peuvent être induites par l'application d'un écoulement (mode orthocinétique). De nombreux procédés dans l'industrie mettent en jeu un écoulement, de sorte que le mode de formation le plus courant est le mode orthocinétique.

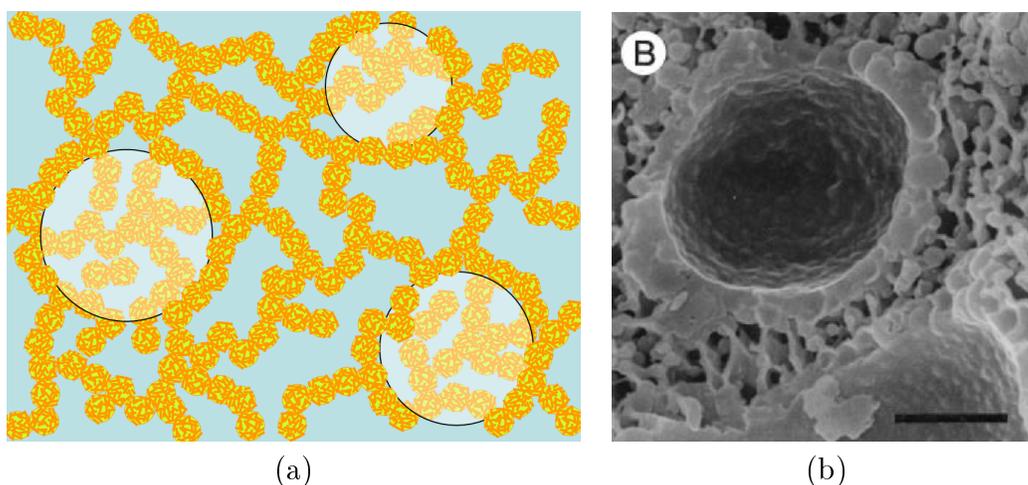
#### 1.4.3.a Gels obtenus sous contrainte mécanique.

La sensibilité des émulsions d'huile cristallisable à un écoulement est largement exploitée, et ce depuis longtemps, en agroalimentaire pour la fabrication de produits dérivés du lait [45,91]. Le lait est en effet une émulsion à base d'huile cristallisable (la matière grasse laitière anhydre - MGLA - mélange de triglycérides) et les procédés de fabrication des

produits tels que les glaces et les mousses laitières mettent en jeu des écoulements parfois intenses qui favorisent la coalescence partielle des globules de MGLA.

**Les émulsions laitières foisonnées.** Le foisonnement est un processus qui consiste à incorporer de l'air dans un système fluide par agitation mécanique. La mousse ainsi formée doit alors être stabilisée. Dans le cas des produits laitiers foisonnés (crème Chantilly ou crèmes glacées par exemple [59,92]), le fluide initial est la crème laitière, c'est-à-dire une émulsion directe de MGLA stabilisée par des protéines.

Lors de l'élaboration de la crème Chantilly, les bulles d'air incorporées sont d'abord stabilisées par les protéines du lait. Puis l'agitation mécanique va provoquer une destruction partielle de la membrane des globule gras, ce qui va permettre leur adsorption à l'interface air/eau [93]. Les bulles d'air ainsi stabilisées ne peuvent toutefois pas constituer à elles seules une structure mécaniquement rigide capable de donner au matériau final ses propriétés visco-élastiques. La fermeté de la mousse est due à la formation d'un réseau de gouttes de MGLA connectées par coalescence partielle [59,91] (figure 1.29). Le réseau de matière grasse (30 à 35% en masse) offre une résistance mécanique efficace contre les principaux mécanismes de destruction des mousses (migration, coalescence ou mûrissement d'Ostwald des bulles d'air).



**FIG. 1.29** – *a) Représentation schématique et b) image obtenue en microscopie électronique à balayage [59] de la structure colloïdale d'un système foisonné. Les bulles sont stabilisées par un réseau de gouttes d'huile semi-cristallisées formé par coalescence partielle (barre d'échelle 5 $\mu$ m).*

Dans les crèmes glacées, le réseau de matière grasse ne représente que 10% en masse du produit fini. Comme dans le cas de la crème Chantilly, il participe à la stabilisation des bulles d'air. La stabilité du système est toutefois améliorée par la présence des cristaux d'eau dans la phase continue [94].

**Emulsions doubles cristallisables.** Plus récemment, le comportement sous écoulement d'une émulsion à base d'huile cristallisable, composée d'un mélange de cires dont les points de fusion varient de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $+30^{\circ}\text{C}$  a été étudié [95]. L'émulsion est de type eau/huile/eau, c'est-à-dire que les gouttes d'huile dispersées renferment elles-mêmes des petites gouttes de phase aqueuse. Ce type d'émulsion trouve des applications dans le domaine pharmaceutique, en particulier pour l'encapsulation de principes actifs contenus dans les petites gouttes d'eau internes. La viscosité de l'émulsion soumise à une vitesse de déformation constante augmente de façon drastique après une période d'induction. A la température de l'expérience, la phase huile est partiellement cristallisée. Les auteurs ont montré que cette augmentation de viscosité était due à la formation d'amas de gouttes connectées par coalescence partielle. Ces amas croissent à travers l'échantillon et confèrent au matériaux les propriétés visco-élastiques caractéristiques d'un gel.

**Emulsions d'alcane cristallisables.** La formation de connexions par coalescence partielle dans une émulsion peut être induite par l'application d'une pression sur l'échantillon. Ainsi, la centrifugation d'émulsions à base d'hexadécane et de tétradécane provoque la formation de liens par coalescence partielle entre gouttes cristallisées au delà d'une pression critique [96].

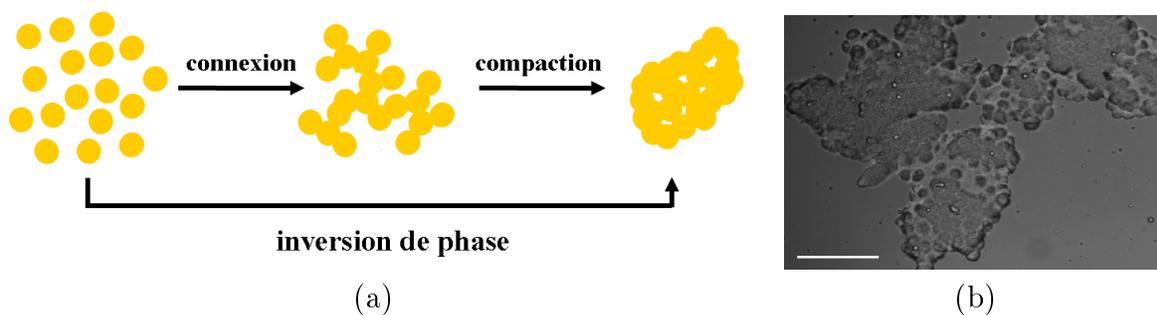
De même, des émulsions de type huile-dans-eau à base de paraffine, stabilisées par des particules solides (silice colloïdale), peuvent être conservées durant plusieurs mois au repos sans présenter de déstabilisation [97]. La coalescence partielle entre gouttes est toutefois induite sous cisaillement, entraînant l'augmentation de la viscosité des émulsions.

L'application d'un écoulement ou d'une pression sur les émulsions à base d'huile cristallisable entraîne donc généralement leur déstabilisation *via* le processus de coalescence partielle.

## 1.4.3.b Le barattage.

L'agitation mécanique ne permet pas seulement de connecter les gouttes partiellement cristallisées entre elles. Elle permet aussi de provoquer la séparation macroscopique des phases. Dans le domaine agroalimentaire, ce processus est appelé *barattage* [98, 99]. Il est employé pour obtenir le beurre à partir de l'émulsion laitière. L'émulsion initiale (de type huile dans eau) est brassée intensément avec de l'air à 10-15°C jusqu'à ce que des grains de beurre solide se séparent du sérum. Ces grains sont ensuite pétris en une masse solide de texture contrôlée [94].

Les grains de beurre se sont formés à partir d'amas de gouttes partiellement cristallisées et connectées par coalescence partielle. Ces amas, initialement bicontinus en eau et en huile, sont compactés sous l'effet de l'agitation. Ainsi, l'apport d'énergie mécanique provoque une inversion de phase qui mène à l'obtention de grains macroscopiques constitués d'une phase huileuse renfermant des poches de phase aqueuse (figure 1.30 a). Les gouttes initiales ne sont plus discernables individuellement dans les grains barattés (figure 1.30 b) [91, 100].



**FIG. 1.30** – a) Représentation schématique du processus de barattage : une émulsion directe évolue vers une émulsion indirecte sous cisaillement ; b) Photographie d'amas issus du barattage d'une émulsion à base de MGLA obtenue en microscopie optique (barre d'échelle 100µm). Photo F. Thivilliers.

Plusieurs facteurs susceptibles d'accélérer le barattage ont été identifiés [101] :

- l'air présent lors de l'agitation accélère l'agrégation en créant des vitesses de déformation localement plus élevées. De plus, les gouttes d'huile ayant une bonne affinité pour l'air, elles s'étalent à l'interface eau/air. Cette disposition favorise leur agrégation.
- l'existence d'une température optimale de barattage a été identifiée ; la température joue à la fois sur le taux de solide à l'intérieur des gouttes d'huile et sur la visco-élasticité des interfaces.

- la taille des gouttes est importante : les gouttes s'agrègent d'autant plus rapidement que leur rayon moyen  $R$  est élevé. La vitesse d'agrégation en mode orthocinétique évolue en effet comme  $R^3$  [101].

La coalescence partielle provoquée par un écoulement ou une agitation mécanique permet donc d'obtenir des structures variées : gels ou barattage.

#### 1.4.3.c Gels obtenus au repos.

Comme indiqué précédemment, la formation de connexions peut intervenir au repos (mode péricinétique). Il a été démontré en particulier que la coalescence partielle peut être activée par l'application d'un traitement thermique.

**Tempéragé des émulsions.** Le tempéragé consiste dans un premier temps à amener une émulsion d'une température à laquelle l'huile est totalement liquide à une température plus faible à laquelle tout ou partie de l'huile est cristallisée. Une fois la cristallisation achevée, l'émulsion est rechauffée à une température dite *de tempéragé* pendant un temps donné, puis refroidie de nouveau (figure 1.31).

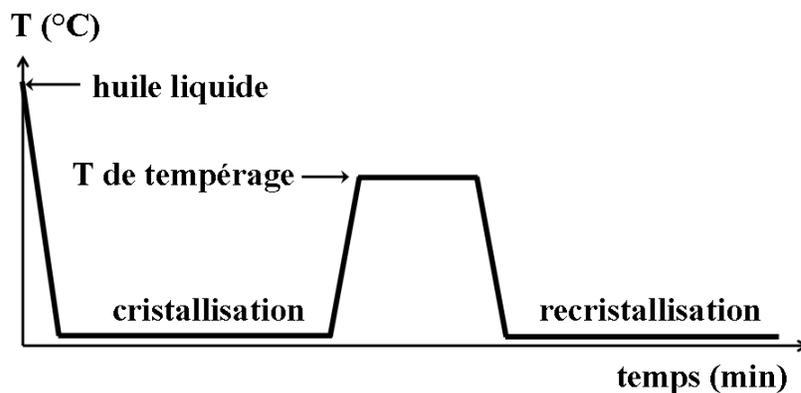


FIG. 1.31 – Principe du cycle de température ou tempéragé.

Il a été observé que l'application de ce traitement thermique pouvait entraîner des changements dans la texture de l'émulsion [102]. Une étude récente, portant sur des émulsions à base de mélanges de triglycérides ou de paraffine, a clairement démontré que l'évolution de la texture (épaississement de l'émulsion) était provoqué par le phénomène de coalescence partielle [47].

**Consolidation de gels.** Grâce au tempérage, il est possible de conserver une crème Chantilly pendant trois semaines à  $4^{\circ}\text{C}$  alors que la même crème non tempérée s'effondre au bout de seulement quelques heures [103]. A nouveau, la coalescence partielle a été identifiée comme le mécanisme principal de consolidation de la mousse. La connectivité du réseau de matière grasse se trouve en effet renforcée suite au tempérage.

### 1.5 Les enjeux de ce travail

Les matériaux issus de la gélification d'émulsions à base de gouttes partiellement ou totalement cristallisées sont largement utilisés en tant que produits de consommation courante, en particulier dans l'agroalimentaire. Bien que leur fabrication soit tout à fait maîtrisée empiriquement des questions demeurent quant aux mécanismes microscopiques impliqués dans le processus de gélification. Nous rechercherons à comprendre le rôle du taux de solide et l'influence de divers paramètres (température, taille des gouttes, composition de l'interface).

De plus, le comportement sous cisaillement de ces gels est complexe. Les gels peuvent se fragmenter en amas plus petits puis éventuellement récupérer leur élasticité initiale après une période de repos (figure 1.32, cas a)), ou bien former des grains macroscopiques par inversion de phase, c'est-à-dire baratter (figure 1.32, cas b)). L'objectif de cette thèse est donc de construire les diagrammes de comportement des gels d'émulsion à base d'huile cristallisable. Nous étudierons l'influence de paramètres tels que la taille des gouttes, le taux de solide dans l'huile, la fraction volumique ou la composition de l'interface sur l'évolution topologique de ces matériaux.

Pour atteindre ces objectifs, nous mettrons dans un premier temps en œuvre le tempérage pour former des gels. Ce procédé simple va nous permettre d'étudier le processus de coalescence partielle au repos de façon parfaitement maîtrisée et de rechercher les paramètres pertinents pour l'obtention de matériaux à texture contrôlée. Puis nous suivrons l'évolution de ces matériaux sous écoulement, tant du point de vue rhéologique (mesure des propriétés visco-élastiques) que de leur structure (système gélifié ou baratté).

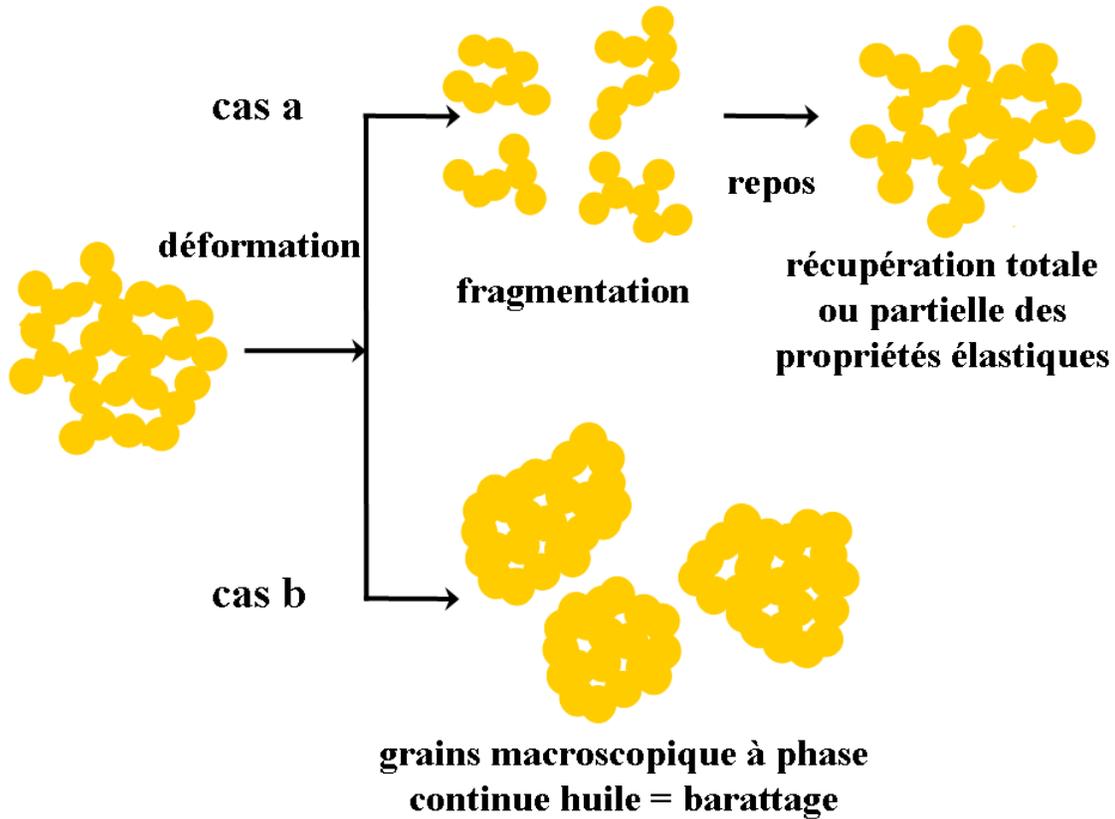


FIG. 1.32 – Evolution topologiques des gels sous cisaillement : fragmentation ou barattage.

## Bibliographie

- [1] Gibbs J., *The collected work of J.W. Gibbs* (Longmans, Green, 1931).
- [2] Israelachvili J., *Intermolecular and Surface Forces*, chap. 16 (Academic Press, Inc., San Diego, 1991), 2<sup>de</sup> éd.
- [3] Ewers W., Sutherland K., *Aust. J. Sci. Res. Ser. A5*, p. 697–710 (1952).
- [4] Linderstrom-Lang L., *Proteins and Enzymes* (Belin, Paris, 1952).
- [5] Dalgleish D., *Food emulsions and foams. Interfaces, interactions and stability* (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999).
- [6] Bos M.A., van Vliet T., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **91**, p. 437 (2001).
- [7] Miller R., Fainerman V., Leser M., Michel M., *Current Opinion in Colloid and Interf. Sci.*, **9**, p. 350 (2004).
- [8] Malmsten M., *J. Colloid Interface Sci.*, **207**, p. 186 (1998).

- [9] Dickinson E., *International Dairy Journal*, **9**, p. 305 (1999).
- [10] Graham D., Phillips M., *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, p. 403 (1979).
- [11] Mackievski A., Miller R., Fainerman V., Kräger J., Wüstneck R., *Food emulsions and foams. Interfaces, interactions and stability* (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999).
- [12] Castle J., *ACS Symposium Series*, **343**, p. 118 (1987).
- [13] Chen J., Dickinson E., *Food Hydrocolloids*, **9**, p. 35 (1995).
- [14] Krägel J., Wüstneck R., Husband F., Wilde P., Makievski A., Grigoriev D., Li J., *Colloids and Surfaces B*, **12**, p. 399 (1999).
- [15] Lucassen-Reyndner E., *Colloids and Surfaces A*, **91**, p. 79 (1994).
- [16] Mackie A., Wilde P., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **117**, p. 3 (2005).
- [17] Tomas A., Courthaudon J.L., Paquet D., Lorient D., *Food Hydrocolloids*, **8**, p. 543 (1994).
- [18] Girardet J., Humbert G., Creusot N., Chardot V., Campagna S., Courthaudon J., Gaillard J., *J. Colloid Interface Sci.*, **243**, p. 515 (2001).
- [19] de Freijter J., Benjamins J., Tamboer M., *Colloids and Surfaces*, **27**, p. 243 (1987).
- [20] Courthaudon J.L., Dickinson E., Dalgleish D., *J. Colloid Interface Sci.*, **145**, p. 390 (1991).
- [21] Courthaudon J.L., Dickinson E., Matsumura Y., Clark D., *Colloids and Surfaces*, **56**, p. 293 (1991).
- [22] Elwing H., Askendal A., Lunström I., *J. Colloid Interface Sci.*, **128**, p. 296 (1989).
- [23] McGuire J., Wahlgren M., Arnebrant T., *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, p. 182 (1995).
- [24] Mackie A., Gunning A., Wilde P., Morris V., *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, p. 157 (1999).
- [25] Mackie A., Gunning A., Wilde P., Morris V., *Langmuir*, **16**, p. 2242 (2000).
- [26] Mackie A., Gunning A., Pugnali L., Dickinson E., Wilde P., Morris V., *Langmuir*, **19**, p. 6023 (2003).
- [27] van Aken G., *Colloids and Surfaces A*, **213**, p. 209 (2003).

- [28] Kull T., Nylander T., Tiberg F., Wahlgren N., *Langmuir*, **13**, p. 5141 (1997).
- [29] Derjaguin B., Landau L., *Acta Physicochim. URSS*, **14**, p. 633 (1941).
- [30] Verwey E., Overbeek J., *Theory of Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier, Amsterdam, 1948).
- [31] Ostwald W., *Die Wissenschaftlichen grundlegen der analytischen Chemie.* (Wilhelm, Ingelmann, Leipzig, 1901), 3ème éd.
- [32] Kabalnov A., Pertzov A., Shchukin E., *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, p. 590 (1987).
- [33] A. S. Kabalnov K. N. Makarov A.V.P., Shchukin E.D., *J. Colloid Interface Sci.*, **138**, p. 98 (1990).
- [34] Ivanov I., *Thin liquid films : fundamentals and applications* (Marcel Dekker, N.Y., 1988).
- [35] Vrij A., *Discuss. Faraday Soc.*, **42**, p. 23 (1966).
- [36] Schedulko A., *Proc. K. Ned. Akad. Wet. B*, **65**, p. 76 (1962).
- [37] Perrot F., Guenoun P., Baumberger T., Beysend D., Garrabos Y., Le Neindre B., *Phys. Rev. Lett.*, **73**, p. 688 (1994).
- [38] de Vries A., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **77**, p. 383 (1958).
- [39] Schmitt V., Arditty S., Leal Calderon F., *Emulsions, Structure, Stability and Interactions.*, chap. 15 (Elsevier Academic Press, Paris, 2004).
- [40] Kabalnov A., Wennerstrom H., *Langmuir*, **12**, p. 276 (1996).
- [41] Bancroft W., *J. Phys. Chem*, **17**, p. 501 (1913).
- [42] Leal Calderon F., Schmitt V., Bibette J., *Emulsion Science. Basic Principles* (Springer, N.Y., 2007), 2nde éd.
- [43] van Boekel M., *Agr. Res. Reports Wageningen*, **901**, p. 1 (1980).
- [44] van Boekel M., Walstra P., *Colloids and Surfaces*, **3**, p. 109 (1981).
- [45] Darling D., *J. Dairy Research*, **49**, p. 695 (1982).
- [46] Walstra P., *Food structure and behavior*, chap. 6, p. 87–106 (Academic Press, New York, 1983).
- [47] Boode K., Bisperink C., Walstra P., *Colloids and Surfaces*, **61**, p. 55 (1991).

## 52. Concepts généraux.

---

- [48] Boode K., Walstra P., *Colloids and Surfaces A*, **81**, p. 121 (1993).
- [49] Boode K., Walstra P., de Groot-Mostert A., *Colloids and Surfaces A*, **81**, p. 139 (1993).
- [50] Boode K., Thèse de doctorat, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherland (1992).
- [51] Vanapalli S., Palanuwech J., Coupland J.N., *Colloids and Surfaces A*, **204**, p. 227 (2002).
- [52] Rousseau D., *Food Research International*, **33**, p. 3 (2000).
- [53] Vanapalli S., Coupland J.N., *Food Hydrocolloids*, **15**, p. 507 (2001).
- [54] Palanuwech J., Coupland J.N., *Colloids and Surfaces A*, **223**, p. 251 (2003).
- [55] Relkin P., Sourdet S., *Food Hydrocolloids*, **19**, p. 503 (2005).
- [56] Walstra P., *Food structure and behaviour : stability and mechanical properties* (Academic Press, London, 1987).
- [57] Coupland J.N., *Current Opinion in Colloid and Interf. Sci.*, **7**, p. 445 (2002).
- [58] Relkin P., Soudret S., Fosseux P., *Third International Symposium on Food Rheology and Structure*, p. 365 (2003).
- [59] Goff H., *J. Dairy Sci.*, **80**, p. 2620 (1997).
- [60] Davies E., Dickinson E., Bee R., *Food Hydrocolloids*, **14**, p. 145 (2000).
- [61] Segall K., Goff H., *International Dairy Journal*, **9**, p. 683 (1999).
- [62] Thanasukarn P., Pongsawatmanit R., McClements D., *Food Hydrocolloids*, **18**, p. 1033 (2004).
- [63] Hartel R., *Crystallization in Foods* (Aspen, Gaithersburg, 2001), 4th éd.
- [64] Mullin J., *Crystallization* (Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K., 2001), 4th éd.
- [65] Volmer M., *Kinetic des Phasenbildung* (Steinkopff, 1939).
- [66] Walstra P., *Neth. Milk Dairy J.*, **21**, p. 166 (1967).
- [67] Campbell S., Goff H., Rousseau D., *Relating bulk-fat properties to emulsified systems : characterization of emulsion destabilization by crystallizing fats*, chap. 16 (AOCS Press, Champaign, 2001).

- [68] Walstra P., van Beresteyn E.C., *Neth. Milk Dairy J.*, **29**, p. 35 (1975).
- [69] Skoda W., den Tempel M.V., *J. Colloid Sci.*, **18**, p. 568 (1963).
- [70] Povey M., *Crystallization processes in fats and lipid systems*, chap. 17 (Marcel Decker, N.Y., 2001).
- [71] Sonoda T., Takata Y., Ueno S., Sato K., *Cryst. Growth Des.*, **6**, p. 306 (2006).
- [72] Hindle S., Povey M.W., Smith K., *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, p. 370 (2000).
- [73] Lopez C., Bourgaux C., Lesieur P., Bernadou S., Keller G., Ollivon M., *J. Colloid Interface Sci.*, **254**, p. 64 (2002).
- [74] Ueno S., Minato A., Yano J., Sato K., *J. Cryst. Growth*, **198-199**, p. 1326 (1999).
- [75] Lopez C., Lesieur P., Keller G., Ollivon M., *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, p. 62 (2000).
- [76] Lavigne F., Thèse de doctorat, Université Paris VII, Université Paris XI, E.N.S.I.A (1995).
- [77] Cabane B., Hénon S., *Liquides - Solutions, dispersions, émulsions, gels.*, chap. 21, p. 411 (Belin, Paris, 2003).
- [78] Hartland R., Prudhomme R., *Polyelectrolyte gels. Properties, preparation and applications* (ACS, Washington DC, 1992).
- [79] Flory P., *J. Phys. Chem.*, **46**, p. 132 (1942).
- [80] Nio N., Motoki M., Takimani K., *Agric. Biol. Chem.*, **50**, p. 1409 (1986).
- [81] Traoré F., Meunier J., *J. Agric. Food Chem.*, **39**, p. 1892 (1991).
- [82] Djabourov M., Papon P., *Polymer*, **24**, p. 537 (1983).
- [83] Dietler G., Aubert C., Cannell D., Wiltzius P., *Phys. Rev. Lett.*, **57**, p. 3117 (1986).
- [84] de Gennes P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca and London, 1979).
- [85] Melrose J., Ball R., *Europhys. Lett.*, **32**, p. 535 (1995).
- [86] Farr R., Melrose J., Ball R., *Phys. Rev. E*, **55**, p. 7203 (1997).
- [87] Cates M.E., Wittmer J.P., Bouchaud J.P., Claudin P., *Phys. Rev. Lett.*, **81**, p. 1841 (1998).

- [88] Liu A., Nagel S., *Nature*, **396**, p. 21 (1998).
- [89] Trappe V., Prasad V., Cipelletti L., Segre P., Weitz D., *Nature*, **411**, p. 772 (2001).
- [90] Holmes C., Fuchs M., Cates M.E., *Europhys. Lett.*, **63**, p. 240 (2003).
- [91] Mulder H., Walstra P., *The Milk Fat Globule* (Commonwealth Agricultural Bureau of Dairy Science and Technology, Farnham Royal, England, 1974).
- [92] van Aken G., *Colloids and Surfaces A*, **190**, p. 333 (2001).
- [93] Schmidt D., van Hooydonk A., dans *Scanning Electron Microscopy Conference*, t. 3, p. 653–658 (U.S.A., 1980).
- [94] Dickinson E., *An Introduction to Food Colloids*, chap. 5, p. 123 (Oxford University Press, Oxford, 1992).
- [95] Guery J., Bertrand E., Rouzeau C., Levitz P., Weitz D.A., Bibette J., *Phys. Rev. Lett.*, **96**, p. 198301 (2006).
- [96] Golemanov K., Tcholakova S., Denkov N., Gurkov T., *Langmuir*, **22**, p. 3560 (2006).
- [97] Giermanska-Kahn J., Laine V., Arditty S., Schmitt V., Leal-Calderon F., *Langmuir*, **21**, p. 4316 (2005).
- [98] Rothwell J., *Journal of Dairy Research*, **33**, p. 245 (1966).
- [99] Labuschagne J., Thèse de doctorat, Wageningen Agricultural University, The Netherlands (1962).
- [100] van Boekel M., Thèse de doctorat, Wageningen Agricultural University, The Netherlands (1980).
- [101] Dickinson E., *An Introduction to Food Colloids*, chap. 4, p. 79 (Oxford University Press, Oxford, 1992).
- [102] Heming J., Dahlberg A., *Tech. Bull. N.Y. Agric. Exp. Station*, p. 197 (1932).
- [103] Drelon N., Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2006).

# Chapitre 2

## Matériels et Méthodes.

Dans ce chapitre seront présentées les différentes techniques utilisées lors de ce travail de thèse. Nous nous intéresserons dans un premier temps à la fabrication et à la caractérisation des émulsions. Puis nous aborderons la caractérisation des gels avant de décrire le système modèle étudié.

### 2.1 Techniques d'émulsification.

L'émulsification est le procédé de préparation des émulsions. Son but est de disperser un fluide sous forme de gouttelettes dans un autre fluide non miscible, *via* la création d'interface. Ceci implique la déformation puis la fragmentation d'une goutte en plusieurs autres gouttes (au moins deux) plus petites. Il existe de nombreuses techniques d'émulsifications [1] que l'on regroupe en fonction du régime d'écoulement imposé lors de la fragmentation. L'utilisation de différentes techniques d'émulsification permet d'adapter les protocoles aux différents systèmes utilisés afin de faire varier la taille des gouttes pour un système donné et d'avoir des distributions de tailles resserrées. Deux grandeurs seront utilisées pour caractériser ces distributions de tailles des gouttes :

- le diamètre moyen en volume, noté  $D(4, 3)$ , défini par :

$$D(4, 3) = \frac{\sum_i V_i d_i}{\sum_i V_i} = \frac{\sum_i N_i d_i^4}{\sum_i N_i d_i^3}$$

où  $V_i$  et  $N_i$  sont respectivement le volume et le nombre des gouttes de diamètre  $d_i$ .

- un indicateur de polydispersité de l'émulsion,  $P$ , défini par :

$$P = \frac{1}{\bar{d}} \frac{\sum_i V_i | \bar{d} - d_i |}{\sum_i V_i}$$

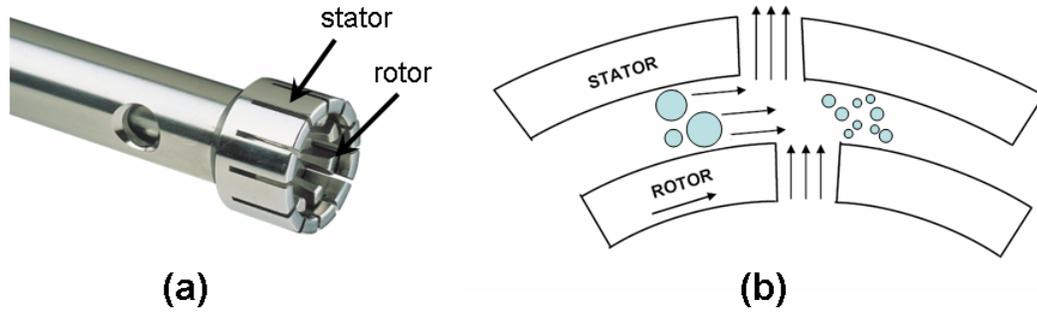
où  $\bar{d}$  est le diamètre médian de la distribution (50% de la distribution possède un diamètre inférieur ou égal à  $\bar{d}$ ). Nous considérerons qu'une émulsion est monodisperse lorsque son facteur de polydispersité est inférieur à 25%. Les émulsions concentrées ( $\phi > 64\%$ ) de polydispersité  $P < 25\%$  présentent en effet un arrangement cristallin lorsqu'elles sont confinées entre deux lames de verre et observées sous microscope.

Seules les techniques employées pour cette étude sont présentées.

### 2.1.1 Régime turbulent.

Les émulsions sont fabriquées à partir d'un mélange macroscopique de phase aqueuse et d'huile. La fragmentation des gouttes d'huile se fait à l'aide d'un Ultra-Turrax<sup>®</sup> T25 (JANKE& KUNKEL, IKA Labortechnik). Cet appareil est constitué d'un stator et d'un rotor entraîné par un moteur. Le rotor et le stator sont deux cylindres concentriques, respectivement de 18mm et 25mm de diamètre interne, séparés par un entrefer  $e$  de 0,5mm (modèle S25 KV-25F). L'extrémité de ces deux pièces est garnie de dentelures de forme carrée permettant la circulation du fluide (figure 2.1(a)). Par la haute vitesse du rotor, l'émulsion est aspirée automatiquement dans le sens axial, dans la tête de dispersion et comprimée ensuite, dans le sens radial, à travers les fentes du système rotor/stator. Les gouttes sont fragmentées dans le gradient de vitesse régnant dans l'entrefer (figure 2.1(b)). L'appareil est équipé d'un moteur permettant le mouvement du rotor à différents régimes : de 8000 à 24000 rotations par minute, ce qui correspond à des taux de cisaillement de l'ordre de  $42.10^3$  à  $125.10^3 s^{-1}$ .

L'écoulement turbulent mis en oeuvre permet de fragmenter les gouttes mais les collisions très énergétiques provoquent des phénomènes de recombinaison (coalescence). Après quelques minutes, un régime stationnaire s'instaure où la distribution des tailles de gouttes résulte d'un couplage complexe entre la fragmentation et la recombinaison. La distribution de taille des gouttes est alors généralement assez large ( $P > 25\%$ ).



**FIG. 2.1** – (a) Axe de l'Ultra-Turrax<sup>®</sup> constitué du rotor et du stator (photo IKA Labor-technik); (b) Principe de dispersion des gouttes.

### 2.1.2 Régime laminaire.

Il est également possible de fabriquer une émulsion en régime laminaire (c'est-à-dire que le déplacement se fait par couches qui ne se mélangent pas) à condition que l'environnement des gouttes soit un milieu suffisamment visqueux. L'application d'un cisaillement contrôlé permet l'obtention de systèmes monodisperses ( $P < 25\%$ ) [2, 3].

#### 2.1.2.a Principe général.

Considérons une goutte de rayon  $R$ , de viscosité  $\eta_d$ , dispersée dans un fluide de viscosité  $\eta_c$ . La déformabilité d'une goutte est gouvernée par sa pression de Laplace  $P_l$  :

$$P_l = \frac{2\gamma_{int}}{R} \quad (2.1)$$

où  $\gamma_{int}$  est la tension interfaciale entre les deux liquides.  $P_l$  représente la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte. Plus la pression de Laplace est élevée, moins la goutte est déformable. Sous l'effet d'une déformation quasi-statique, cette goutte est soumise à une contrainte visqueuse  $\tau$  définie par  $\tau = \eta_c \dot{\gamma}$ , où  $\dot{\gamma}$  est le gradient de vitesse appliqué. On définit alors une grandeur adimensionnelle, le *nombre de Weber*, par :

$$W_e = \frac{2\tau}{P_l} = \frac{\eta_c \dot{\gamma} R}{\gamma_{int}} \quad (2.2)$$

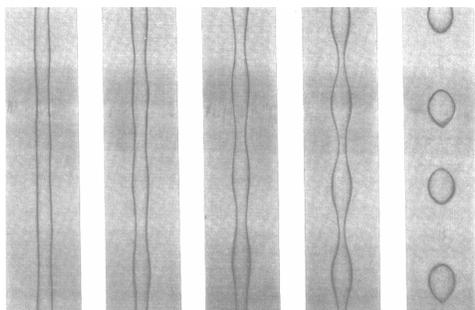
Ce nombre  $W_e$  quantifie la compétition entre le cisaillement, qui tend à déformer la goutte, et la pression de Laplace, qui tend à préserver sa forme sphérique. Les calculs théoriques,

tout comme les expériences [4–6], montrent qu’en régime d’écoulement laminaire quasi-statique, la fragmentation de la goutte a lieu lorsque  $W_e \geq W_e^{critique}$ , ce qui permet d’évaluer le plus faible rayon accessible :

$$R \geq W_e^{critique} \frac{\gamma_{int}}{\eta_c \dot{\gamma}} \quad (2.3)$$

$W_e^{critique}$  est un coefficient qui dépend à la fois du ratio  $\eta_d/\eta_c$  et du type d’écoulement mis en oeuvre (élongationnel, cisaillement pur ou combinaison des deux).

En régime non quasi-statique (non Q.S.), la fragmentation des émulsions a lieu si  $W_e \geq W_e^{critique \text{ non Q.S.}}$  (analogue au cas quasi-statique) où  $W_e^{critique \text{ non Q.S.}}$  dépend peu de  $\eta_d/\eta_c$  [3, 7]. De plus, la fragmentation est monodisperse si  $0,01 \leq \eta_d/\eta_c \leq 0,3$ . En pratique, un tel rapport de viscosité peut être obtenu en rajoutant un agent épaississant dans la phase continue. Une alternative est de concentrer les gouttes à des fractions supérieures ou égales à 70% et de tirer profit de la viscosité moyenne élevée de l’émulsion. Tout se passe alors comme si les gouttes se trouvaient dans un milieu *effectif* de viscosité  $\eta_e$  supérieure à  $\eta_c$ .



**FIG. 2.2** – *Instabilité de Rayleigh à l’origine de la fragmentation d’une goutte isolée.*

La fragmentation de la goutte en plusieurs gouttes intervient selon différents mécanismes. Si le ratio  $\eta_d/\eta_c$  est compris entre  $10^{-2}$  et 0,3 et si le système est soumis à un cisaillement pur de façon non quasi-statique, alors le mécanisme opérant est une instabilité capillaire dite *instabilité de Rayleigh* [8] et l’émulsion obtenue est quasi monodisperse [2, 7]. L’instabilité de Rayleigh tend à minimiser l’énergie de surface d’une goutte déformée et allongée en un long cylindre. Il se développe alors une ondulation sur le cylindre étiré, avec une longueur d’onde bien définie, entraînant sa fragmentation en petites gouttes (figure 2.2). Cette instabilité résulte du fait que la surface totale des gouttes issues de la fragmentation est inférieure à celle du cylindre étiré.

L'instabilité de Rayleigh sous écoulement est particulièrement efficace pour produire des émulsions monodisperses avec des cinétiques rapides (de l'ordre de la seconde). Dans la suite, nous nous placerons dans des conditions pour lesquelles cette instabilité est opérante.

### 2.1.2.b Préparation d'une émulsion de type huile-dans-eau quasi monodisperse.

En pratique, le cisaillement pur peut être appliqué, en régime non quasi-statique, à l'aide d'un émulsificateur de type *Couette* (ADEMTECH). Dans un premier temps, il convient de fabriquer par agitation manuelle une émulsion polydisperse grossière, appelée *pré-mélange*, afin d'obtenir un mélange macroscopiquement homogène. Celui-ci est ensuite introduit dans une chambre d'injection (figure 2.3). Le pré-mélange est injecté à l'aide d'une seringue dans l'entrefer de  $100\mu\text{m}$  formé par deux cylindres coaxiaux. Le cylindre extérieur est fixe et le cylindre interne, le rotor, est entraîné par un moteur à vitesse  $\omega$  contrôlée.

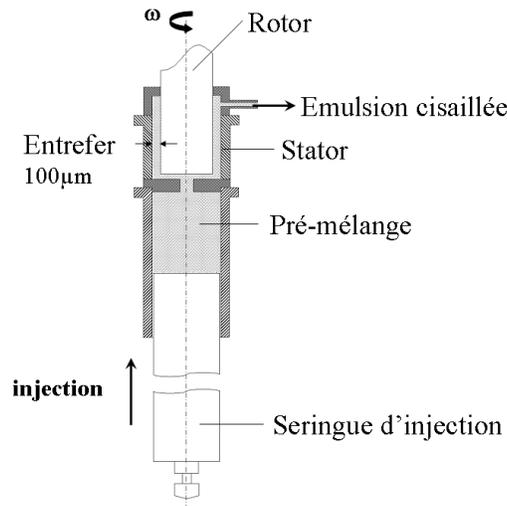


FIG. 2.3 – *Emulsificateur de type Couette.*

Cette géométrie permet d'appliquer un cisaillement spatialement homogène allant de 0 à  $12000\text{s}^{-1}$ . La vitesse d'injection est également contrôlée. Le temps de séjour de l'émulsion dans l'entrefer varie alors de 1 à 10s. Ce laps de temps est suffisant pour que l'instabilité de Rayleigh se produise. L'émulsion cisailée est alors récupérée dans la partie supérieure de l'émulsificateur grâce à un collecteur. La préparation des émulsions étudiées dans le cadre de cette thèse se fait à température contrôlée, au dessus de la température ambiante.

Tout l'appareillage décrit ci-dessus est donc placé dans une enceinte thermostatée, dont la température est contrôlée par une résistance chauffante. Le rotor est lui-même thermostaté par une circulation d'eau.

## 2.2 Caractérisation des émulsions.

Une fois les émulsions fabriquées, il est indispensable de bien les caractériser : le diamètre moyen des gouttes  $D(4,3)$ , la polydispersité  $P$  des émulsions et la présence de cristaux seront des paramètres fondamentaux pour la compréhension de leur comportement. Plusieurs techniques sont employées pour cela.

### 2.2.1 La microscopie optique.

La microscopie optique est une technique d'observation directe permettant de caractériser des systèmes colloïdaux. Elle permet d'obtenir des informations, certes qualitatives, mais souvent essentielles à la compréhension générale des systèmes. Dans le cas des émulsions contenant des substances cristallisées, la microscopie permet d'estimer la taille moyenne des gouttes, de visualiser la forme des gouttes, d'identifier certaines instabilités comme la floculation ou la coalescence partielle. La plupart des observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique inversé (AXIOVERT 100) relié à une caméra numérique (SONY) permettant la capture d'image à l'aide du logiciel Scion Image. La résolution du microscope est de 200 nm. Une platine à effet Peltier, permettant de contrôler l'échantillon en température, peut être installée (figure 2.4). Ce dispositif permettra l'observation des émulsions autour de  $4^{\circ}\text{C}$ .

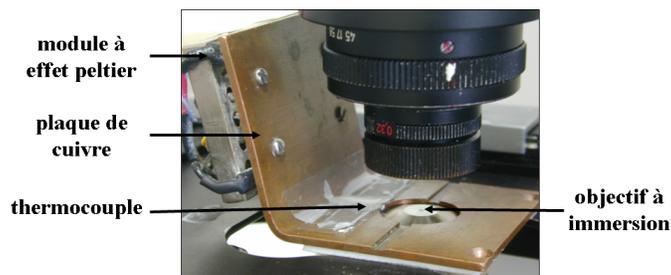


FIG. 2.4 – Platine à effet peltier adaptée au microscope ; fabrication : atelier du CRPP.

### 2.2.1.a Microscopie en lumière polarisée.

La présence de cristaux dans les gouttes d'émulsions peut être décelée en lumière polarisée grâce à leur biréfringence. La biréfringence est une propriété reposant sur une anisotropie de structure dans le cristal : la lumière se propage dans le cristal selon deux axes privilégiés, l'axe ordinaire et l'axe extraordinaire. Ainsi, placé entre polariseur et analyseur croisés, un milieu isotrope reste sombre (figure 2.5). En effet, un milieu isotrope ne modifie pas la polarisation de la lumière émergeant du polariseur. La projection de cette lumière est alors nulle sur l'axe de l'analyseur orienté à  $90^\circ$ . En revanche, si les cristaux sont biréfringents, la polarisation de la lumière va être modifiée. La composante de la lumière sur l'axe de l'analyseur devient non nulle et les cristaux apparaissent lumineux alors que les zones non cristallisées restent sombres.

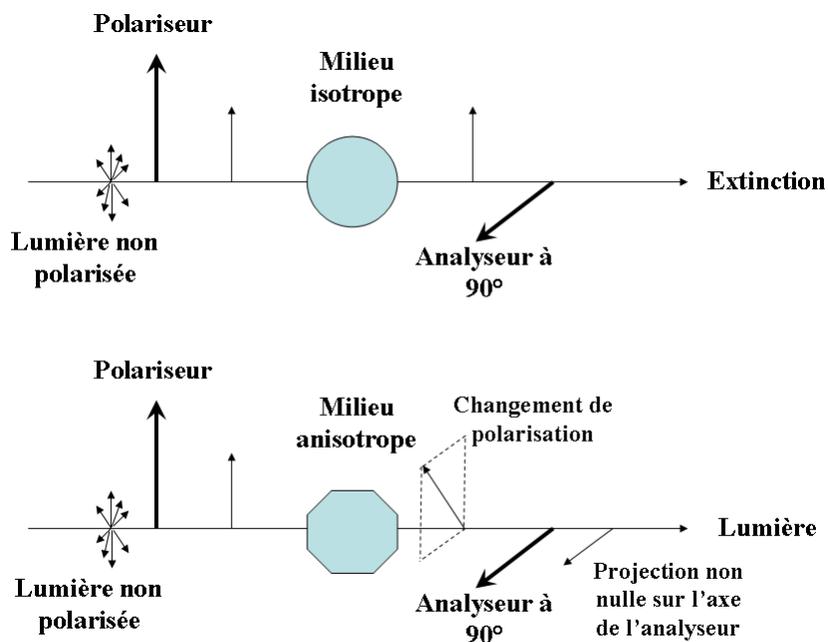


FIG. 2.5 – Principe d'observation en lumière polarisée.

### 2.2.1.b Microscopie de fluorescence.

Afin de visualiser le passage de l'huile liquide d'une goutte à l'autre lors du phénomène de coalescence partielle dans les émulsions, la microscopie de fluorescence a été employée. Le principe de cette technique est le suivant : un fluorochrome (molécule fluorescente) est

ajouté à l'échantillon. Cette molécule éclairée à sa longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{excitation}$  réémet un rayonnement à une longueur d'onde d'émission  $\lambda_{émission}$ . Pour fonctionner en mode fluorescence, un microscope comprend donc une source lumineuse constituée d'une lampe à vapeur de mercure dont le rayonnement passe à travers un filtre d'excitation dont la bande passante est étroite (figure 2.6). Ce faisceau est dévié vers l'échantillon, par un miroir dichroïque, qui possède un fort coefficient de réflexion vis à vis du faisceau incident et un fort coefficient de transmission vis à vis du rayonnement émis par l'échantillon. Ce rayonnement émis est ensuite sélectionné par un filtre barrière. Le filtre d'excitation, le miroir dichroïque et le filtre barrière, assemblés dans un seul bloc, peuvent être changés et choisis pour être spécifiques du fluorochrome utilisé.

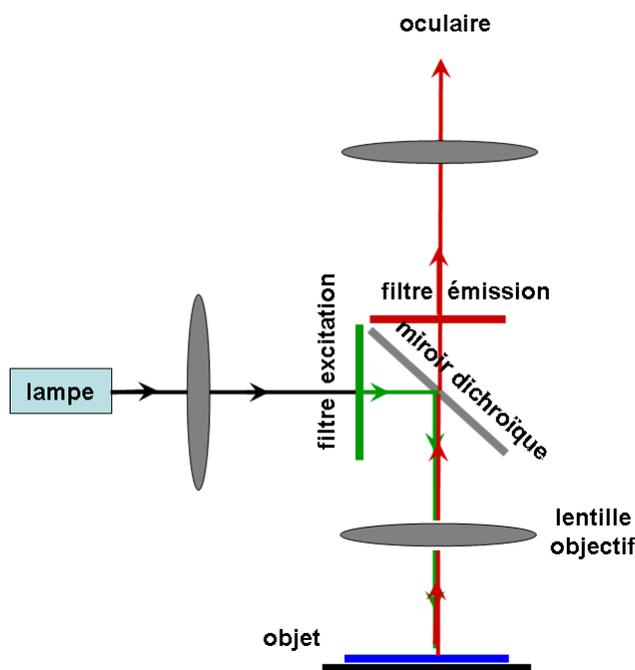


FIG. 2.6 – Schéma de principe d'un microscope à fluorescence

Les observations sont effectuées sur un microscope à fluorescence LEICA, équipé d'une caméra pour l'acquisition des images. Le fluorochrome utilisé pour la visualisation de nos émulsions est un marqueur liposoluble rouge, le FY131 SC. Le bloc de filtres employé est adapté à la rhodamine ( $\lambda_{excitation} = 560nm$  et  $\lambda_{émission} = 580nm$ ). La molécule fluorescente est introduite à 0,02% en masse dans l'huile avant de procéder à l'émulsification. Ce niveau de forte dilution est tel que les principales propriétés physico-chimiques de l'huile ne sont

pas modifiées par l'incorporation de la sonde. Nous suivons le phénomène de coalescence partielle entre gouttes marquées et gouttes non marquées.

### 2.2.2 La granulométrie laser.

Les observations microscopiques ne permettent d'obtenir qu'une estimation très grossière de la distribution de tailles des gouttes. Pour caractériser plus précisément nos émulsions, nous utilisons un appareil commercial (Mastersizer 2000 - Hydro SM, MALVERN) doté d'un système de mesure des diamètres par diffusion statique de la lumière.

#### 2.2.2.a Principe.

Lorsqu'un élément de matière est soumis à un rayonnement lumineux, certains rayons interagissent avec le moment dipolaire des molécules. Ces molécules sont alors excitées et répondent au champ électromagnétique par une oscillation de leur densité électronique. Chaque molécule se comporte alors comme un petit dipôle oscillant qui rayonne dans tout l'espace un champ électromagnétique diffusé : c'est le phénomène de diffusion du rayonnement (figure 2.7). Considérons alors un système modèle, constitué de gouttes de même taille. Dans la technique de diffusion statique de la lumière, la moyenne temporelle de l'intensité diffusée,  $I(\theta)$ , est mesurée en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ .

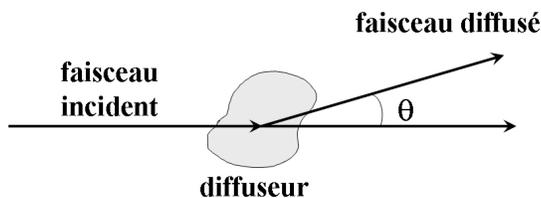


FIG. 2.7 – Schéma de principe d'une expérience de diffusion statique de la lumière.

La moyenne temporelle de l'intensité se décompose en un produit de trois termes :

$$I(\theta) = KP(\theta)S(\theta)$$

où  $P(\theta)$  est le facteur de forme,  $S(\theta)$  le facteur de structure, et  $K$  une constante de proportionnalité indépendante de  $\theta$ , proportionnelle à la fraction volumique et au contraste d'indices optiques  $\Delta n$ .

$P(\theta)$  est une fonction qui dépend de la forme, de la taille des objets diffusants et  $S(\theta)$  une fonction rendant compte des interférences qui résultent des interactions entre les gouttes. Dans le cas d'un échantillon très dilué ( $\phi \rightarrow 0$ ), il n'y a plus de corrélation spatiale entre les gouttes qui se comportent alors comme des émetteurs incohérents. Dans ce régime, le facteur de structure devient égal à 1 ( $S(\theta) \rightarrow 1$ ). La mesure de  $I(\theta)$  permet alors de déterminer, à une constante près, le facteur de forme  $P(\theta)$  des gouttes. En faisant coïncider le facteur de forme expérimental avec le facteur théorique, issu de la *théorie exacte de MIE*, le diamètre des gouttes peut être déterminé.

En général, les échantillons ne sont pas parfaitement monodisperses, mais sont constitués d'un mélange de gouttes de diamètres différents : chaque goutte diffuse la lumière, ce qui se traduit par un diagramme de diffusion  $P_i(\theta)$ , caractéristique de son diamètre  $d_i$ . L'intensité diffusée mesurée correspond à la somme des facteurs de forme, pondérée par la fraction volumique des gouttes de diamètre  $d_i$ . Une déconvolution mathématique de ce signal complexe est réalisée par l'appareil pour obtenir la distribution granulométrique de l'échantillon.

Par la suite, nous utiliserons principalement les deux grandeurs  $D(4,3)$  et  $P$  définies au début de ce chapitre pour caractériser la granulométrie des émulsions.

Dans la pratique, le granulomètre laser se décompose en (figure 2.8) :

- une source lumineuse (laser rouge He-Ne,  $\lambda = 632,8nm$  et diode electro-luminescente bleue<sup>1</sup>  $\lambda = 466nm$ ),
- la cellule de mesure où la dispersion à analyser est introduite sous agitation,
- une série de détecteurs disposés en arc de cercle afin de collecter, pendant un temps  $t$ , les valeurs de l'intensité  $I$  à différents angles  $\theta$ .

Pour le calcul, il est nécessaire de connaître les propriétés optiques des phases dispersante et dispersée et plus précisément :

- l'indice de réfraction  $n_r$  caractérisant la vitesse de propagation  $v$  de la lumière dans le milieu ( $c = vn_r$ , où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide). L'indice  $n_r$  est mesuré à l'aide d'un réfractomètre d'Abbé.
- l'indice d'absorption  $n_a$  caractérisant l'aptitude du milieu à absorber la lumière.  $n_a$  est mesuré par spectroscopie d'absorption dans le domaine visible (à la longueur

---

<sup>1</sup>L'utilisation d'une source de lumière bleue permet d'obtenir une meilleure précision dans le domaine des petites tailles ( $d < 1\mu m$ ).

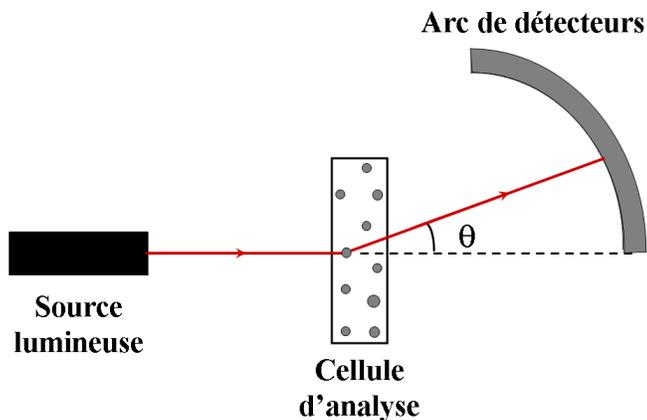


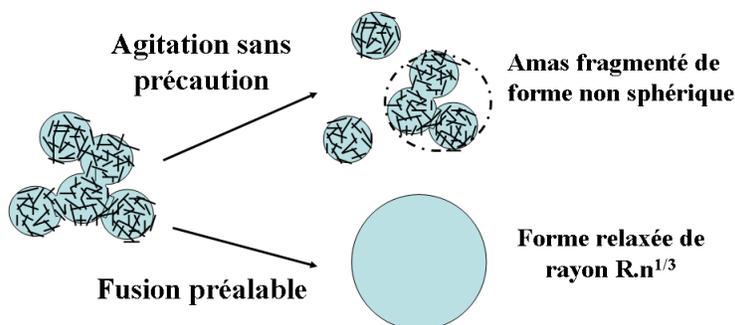
FIG. 2.8 – Schéma de principe d'un granulomètre laser.

d'onde du laser).

Pour toute mesure en granulométrie laser, il faut enfin s'assurer que l'échantillon analysé est bien sous forme dispersée et non agrégée. Une forte dilution ainsi qu'une agitation vigoureuse dans la cellule de mesure sont souvent nécessaires et recommandées. Cependant, il faut veiller à ce que ces deux opérations de dilution et d'agitation ne modifient pas les distributions de taille que l'on cherche à déterminer.

### 2.2.2.b Protocole spécifique de préparation des échantillons.

La granulométrie va permettre de caractériser les émulsions fraîchement préparées et de suivre le phénomène de coalescence partielle qui provoque la formation d'amas de gouttes irréversiblement connectées. Dans ce dernier cas, la simple dilution dans une solution de tensio-actif ne permet pas de rendre compte de la connectivité. D'une part, l'amas est un objet "fragile" qui peut être aisément fragmenté sous l'effet de l'agitation dans la cellule de mesure (figure 2.9). D'autre part, la méthode de traitement des données s'appuie sur l'hypothèse que les objets dispersés sont de forme sphérique. Pour ces deux raisons, un protocole spécifique doit être mis en oeuvre afin de déceler sans ambiguïté la formation de connexions irréversibles par coalescence partielle. L'échantillon est dilué dans une solution aqueuse de SDS à la CMC ( $8.10^{-3} mol.L^{-1}$ ) chauffée au delà de la température de fusion de l'huile. Les cristaux initialement présents fondent ; la relaxation de forme dans l'amas devient alors possible. Par conservation du volume, un amas contenant  $n$  gouttes de rayon  $R$  devient une goutte sphérique de rayon  $Rn^{1/3}$  (figure 2.9). L'échantillon peut



**FIG. 2.9** – *Protocole de préparation des échantillons pour la mesure de distribution de tailles ; la fusion des cristaux d’huile permet la relaxation de forme de l’amas contenant  $n$  gouttes.*

alors être analysé en granulométrie laser. Le SDS a été choisi pour ses propriétés d’agent dissociant [9] : le SDS permet en effet de casser les amas protéiques susceptibles de ponter les gouttes dans nos émulsions et de ne détecter que les amas obtenus par coalescence partielle.

### 2.2.3 Analyse calorimétrique différentielle.

L’analyse calorimétrique différentielle (ACD) est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu’il est soumis à un programme de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d’une chauffe ou d’un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d’un échange de chaleur : l’ACD permet de déterminer la température de cette transformation et d’en quantifier l’enthalpie. Dans la pratique l’appareil enregistre, en fonction du temps, la différence d’énergie fournie à un échantillon et à une référence (capsule vide), chauffés ou refroidis à la même vitesse. En l’absence d’événement thermique (fusion ou cristallisation de matière), les températures de la référence et de l’échantillon augmentent toutes deux linéairement en fonction du temps, leur différence restant quasiment nulle et constante. Lorsqu’un événement thermique affecte l’échantillon, l’appareil lui fournit une quantité de chaleur pour maintenir sa température égale à celle de la référence. C’est la différence entre les flux de chaleur fournis à l’échantillon et à la référence, considérée comme un excès de chaleur spécifique, qui est enregistrée en fonction de la température. Les aires des thermogrammes sont ainsi reliées aux enthalpies des pics des transitions. Une aire positive correspond à un

phénomène endothermique (fusion d'une variété cristalline, par exemple), une aire négative indique un événement exothermique (cristallisation ou transition polymorphique, par exemple).

L'appareil utilisé pour la réalisation des mesures calorimétriques de cette étude est un calorimètre Pyris 1 (PERKIN ELMER). Cet appareil permet de balayer une gamme de températures entre  $-80^{\circ}\text{C}$  et  $+1500^{\circ}\text{C}$  à des vitesses de 0,1 à  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### 2.2.4 Mesure du taux de solide par RMN du proton.

Les mesures de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton permettent de mesurer la proportion d'huile cristallisée  $S$  contenue dans les gouttes d'huile dispersées. Ces mesures se font à une température contrôlée. Pour réaliser cette mesure, on utilise un appareil (Minispec PC20, BRUCKER SPECTROSPIN) équipé de la technologie de RMN pulsée et opérant à  $20\text{MHz}$  pour les protons. Les mesures ont été réalisées par l'Institut Technique des Corps Gras (ITERG, 33600 Pessac) selon la méthode normalisée par l'IUPAC (1992).

La RMN est une méthode spectroscopique utilisant l'aptitude qu'ont les noyaux de certains atomes à interagir avec un champ magnétique. Les protons et les neutrons des atomes possèdent un moment magnétique. Au sein des noyaux, les différentes particules vont alors s'agencer de manière à minimiser le moment magnétique résultant, pour maintenir un niveau d'énergie nucléaire faible et le plus stable possible. Les moments magnétiques vont s'annuler deux à deux et seuls les noyaux ayant un nombre impair de nucléons auront un moment magnétique résultant. Le noyau de l'atome d'hydrogène ne possède qu'un seul proton ; il possède donc un moment magnétique.

Lorsqu'un échantillon est soumis à un champ magnétique continu, les protons s'orientent parallèlement au champ magnétique. En appliquant un deuxième champ magnétique perpendiculaire sous forme d'une impulsion radiofréquence (impulsion à  $90^{\circ}$ ), dont la durée est brève (de l'ordre de la microseconde), les dipôles nucléaires vont être excités et vont prendre une autre direction, perpendiculaire à la précédente. A la fin de l'impulsion, le phénomène de relaxation se produit : les noyaux retournent à leur position d'équilibre. Ce retour à l'équilibre induit un signal électrique décroissant, qui est capté par la bobine de mesure entourant l'échantillon. Ce signal est appelé courbe de décroissance de l'induction libre (ou FID, pour Free Induction Decay). Le temps nécessaire à la relaxation, noté  $T_2$ ,

dépend des conditions du milieu. Lorsque le champ magnétique est de faible fréquence (moins de  $25\text{MHz}$ ), comme c'est le cas ici, seul l'état physique, solide ou liquide, de la molécule à laquelle appartiennent les atomes d'hydrogène va influencer sur le comportement de leur noyau. Ce temps  $T_2$  est très court pour les protons dans la phase solide et après  $40\mu\text{s}$  ils ont tous relaxés. Le temps  $T_2$  est beaucoup plus long pour les protons de la phase liquide puisque la relaxation ne s'effectue de façon significative qu'après  $150\mu\text{s}$ . La forme de la décroissance peut donc être utilisée pour distinguer les composés solides et liquides dans un échantillon (voir figure 2.10).

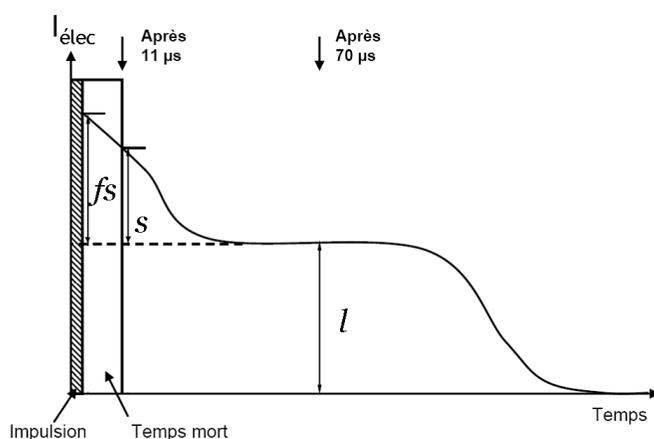


FIG. 2.10 – Schéma du signal FID permettant la détermination de la teneur en solide.

L'amplitude du déclin initial, mesurée  $11\mu\text{s}$  après l'impulsion, est proportionnelle à la quantité totale de protons de l'échantillon. L'amplitude du signal restant, mesurée lorsque la relaxation du solide est terminée ( $70\mu\text{s}$ ), est proportionnelle à la teneur en protons de la phase liquide. La mesure des amplitudes permet de calculer le rapport solide/liquide de l'échantillon à une température donnée.

Lorsque la mesure est réalisée sur des émulsions, il est nécessaire d'ajouter une correction à la mesure du taux de solide prenant en compte la fraction liquide représentée par la phase continue. On mesure l'amplitude des signaux à  $11\mu\text{s}$  et à  $70\mu\text{s}$  après la fin de l'application du champ magnétique. Ces mesures correspondent respectivement au signal des fractions liquide et solide ( $s + l$ ) et au signal de la fraction liquide ( $l$ ). Afin de compenser le temps de latence nécessaire à l'acquisition du signal, un facteur de correction  $f$  est utilisé pour obtenir le niveau de signal initial pour le solide ( $fs$ ).

Le niveau de signal correspondant à un échantillon d'eau pure ( $H_2O$ ) est soustrait du niveau de signal total de l'émulsion pour obtenir une valeur plus juste du signal de l'huile liquide. Le niveau de signal du liquide est multiplié par un facteur  $k$  traduisant la fraction massique de matière grasse dans l'émulsion. La relation permettant de calculer le taux de solide est alors :

$$S = \frac{f_s \times 1000}{f_s + (l - k \times l_{H_2O})} \quad (2.4)$$

## 2.3 Caractérisation rhéologique.

### 2.3.1 Définitions des grandeurs rhéologiques.

Dans une expérience simple de cisaillement, l'échantillon d'épaisseur  $e$  est mis en mouvement entre deux surfaces planes (figure 2.11(a)), l'une au repos, l'autre déplacée tangentiellement à l'aide d'une force  $F$ . Sous l'effet de ce cisaillement, le matériau se déforme ou s'écoule en couches planes, parallèles entre elles (hypothèse de déformation laminaire). Dans l'hypothèse de non-glissement aux parois, le déplacement  $u$  de ces couches varie continûment entre zéro (pour la couche en contact avec la surface fixe) et  $u(e, t)$  (pour la couche en contact avec la surface mobile) (figure 2.11(b)). La *déformation*  $\gamma$  du matériau est définie par :

$$\gamma = \frac{u(y + dy, t) - u(y, t)}{dy} = \frac{du}{dy} = \tan(\alpha) \quad (2.5)$$

En dérivant par rapport au temps l'équation (2.5), on fait apparaître la *vitesse de déformation*  $\dot{\gamma}$  que l'on peut aussi écrire comme un gradient de vitesse, où  $v(y, t)$  est la vitesse de la couche positionnée en  $y$  :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{du}{dy} \right) = \frac{d}{dy} \left( \frac{du}{dt} \right) = \frac{dv}{dy} \quad (2.6)$$

Le déplacement relatif des couches entraîne l'apparition de forces de frottement entre les couches, forces qui s'exercent tangentiellement à la surface des couches. Rapporter ces forces à l'unité de surface permet de définir la *contrainte tangentielle de cisaillement*  $\sigma$  dans une couche, exprimée en Pascal (Pa). Ainsi, pour la couche supérieure du matériau  $\sigma = F/A$ , où  $A$  est l'aire de cette couche.

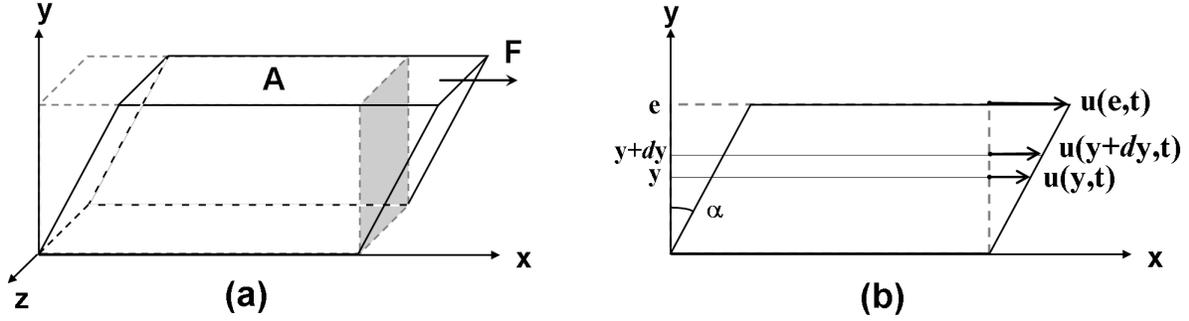


FIG. 2.11 – (a) Expérience de cisaillement; (b) Déplacement des couches hypothétiques.

Le comportement rhéologique d'un matériau est défini par son équation rhéologique qui relie la déformation  $\gamma$  ou la vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$  à la contrainte  $\sigma$ .

Dans le cadre de cette thèse, nous avons mesuré la réponse de systèmes soumis à une déformation. Deux régimes sont à considérer :

- Le régime linéaire caractérise la réponse à des sollicitations d'amplitude suffisamment faible pour ne pas modifier la structure du matériau. La réponse du matériau est une fonction linéaire de la déformation imposée en entrée qui caractérise uniquement le matériau.
- Le régime non linéaire caractérise la réponse du matériau à une sollicitation de forte amplitude, susceptible de produire un écoulement et/ou de modifier la structure de départ.

Pour de faibles déformations, la contrainte  $\sigma$  est proportionnelle à la déformation  $\gamma$  suivant la loi de Hooke :

$$\sigma = G\gamma \quad (2.7)$$

où  $G$  est le module de cisaillement. D'un point de vue thermodynamique, l'énergie libre  $F$  d'un solide incompressible, soumis à une déformation  $\gamma$  peut s'écrire :

$$F = F_0 + VG\frac{\gamma^2}{2} + \mathcal{O}(\gamma^4) \quad (2.8)$$

$F_0$  étant l'énergie libre du système à déformation nulle, et  $V$  le volume total du système. Cette relation n'est valable que pour les faibles déformations. Seules les puissances paires de  $\gamma$  interviennent dans l'expression (2.8) : la variation d'énergie libre ne dépend pas du

signe de  $\gamma$ . La loi de Hooke (2.7) est obtenue en dérivant la relation (2.8) par rapport à  $\gamma$  :

$$\sigma = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial F}{\partial \gamma} \right)_{\gamma=0} \quad (2.9)$$

En combinant les équations (2.7) et (2.8) , on obtient l'expression du module de cisaillement :

$$G = \frac{\partial \sigma}{\partial \gamma} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \gamma^2} \right)_{\gamma=0} \quad (2.10)$$

Si le matériau n'est pas un solide parfait et dissipe de l'énergie, il faut modifier la définition du module de cisaillement pour rendre compte des propriétés visco-élastiques. L'*analyse oscillatoire*, encore appelée *dynamique*, consiste à imposer à l'échantillon une sollicitation sinusoïdale (déformation ou contrainte) de pulsation  $\omega$  et de faible amplitude. La réponse du matériau, dans le régime linéaire, est alors une fonction sinusoïdale de même pulsation présentant un certain déphasage  $\delta$ . Par exemple, en imposant une déformation sinusoïdale d'amplitude  $\gamma_0$  :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (2.11)$$

la réponse du matériau sera de la forme :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta(\omega))] \quad (2.12)$$

On définit alors un module complexe de cisaillement,  $G^*$ , fonction de  $\omega$  comme :

$$G^* = \frac{\sigma(\omega)}{\gamma(\omega)} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \exp(i\delta(\omega)) \quad (2.13)$$

La composante en phase de  $G^*$  correspond à l'énergie stockée, tandis que la composante déphasée de  $\pi/2$  correspond à la dissipation visqueuse.

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (2.14a)$$

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta(\omega)) \quad (2.14b)$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta(\omega)) \quad (2.14c)$$

$G'$  est appelé le *module élastique* et  $G''$  le *module visqueux*. Ils caractérisent les propriétés

visco-élastiques des matériaux. Ils ont la dimension d'une contrainte et s'expriment en Pascal (Pa).

### 2.3.2 Géométries.

En pratique, les mesures rhéologiques sont effectuées dans un rhéomètre rotatif à déformation imposée ARES-LS (TA INSTRUMENTS). Cet appareil mesure la réponse de l'échantillon à l'application d'une sollicitation du même type que l'équation (2.11). Les grandeurs expérimentales imposées ou mesurées dans un rhéomètre rotatif sont le couple  $C$ , l'angle de rotation  $\theta$  et la vitesse angulaire  $\Omega = d\theta/dt$ . Les relations entre ces grandeurs et les grandeurs rhéologiques  $(\sigma, \gamma)$  dépendent de la géométrie utilisée. Dans le cadre de cette thèse, deux types de géométrie ont été employées :

- la géométrie *plan-plan* (figure 2.12(a)). L'échantillon est placé dans l'entrefer d'épaisseur  $h$  formé par un disque de rayon  $R$  et le plan inférieur. Le rhéomètre impose la rotation d'angle  $\theta$  de l'un des deux plans. Dans cette géométrie, les grandeurs rhéologiques s'expriment de la façon suivante :

$$\gamma(r) = \frac{r\theta}{h} \quad (2.15a)$$

$$\sigma(r) = \frac{2r}{\pi R^4} C \quad (2.15b)$$

Notons que  $\gamma$  et  $\sigma$  dépendent de la position radiale  $r$  alors que le rapport  $\sigma/\gamma$  n'en dépend pas. Dans cette géométrie, l'épaisseur de l'échantillon est constante sur tout le rayon. Ce paramètre sera important pour le processus de gélification.

- la géométrie *cône-plan* (figure 2.12(b)). La partie supérieure est constituée d'un cône d'angle  $\alpha$  dont le sommet est tronqué. La position relative des deux parties de la géométrie est fixée par cette troncature. Le rhéomètre impose la rotation d'angle  $\theta$  de l'un des deux plans. Dans cette géométrie, les grandeurs rhéologiques s'expriment de la façon suivante :

$$\gamma(r) = \frac{\theta}{\tan \alpha} \quad (2.16a)$$

$$\sigma(r) = \frac{3}{2\pi R^3} C \quad (2.16b)$$

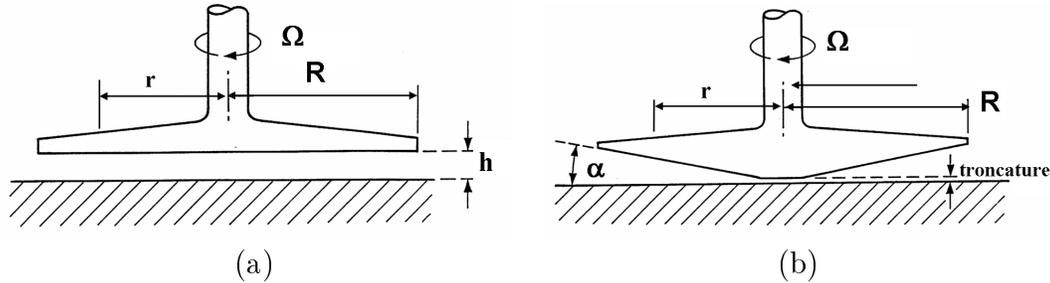


FIG. 2.12 – (a) Géométrie plan-plan; (b) Géométrie cône-plan.

L'avantage de cette géométrie est que la déformation imposée ne dépend pas de la position radiale (équation (2.16a)). Cependant l'épaisseur de cet échantillon n'est pas constante ce qui peut engendrer des problèmes d'homogénéités dans l'échantillon.

Afin de minimiser le glissement aux parois, les surfaces des géométries sont rendues aléatoirement rugueuses par abrasion. Le rhéomètre est de plus équipé d'un module à effet Peltier intégré dans le plan inférieur des géométries, ce qui permet un contrôle de la température à  $0,1^{\circ}\text{C}$  près.

## 2.4 Système modèle.

Les émulsions utilisées dans cette étude sont des émulsions de type huile-dans-eau dont l'huile est cristallisable à la température d'étude. Après avoir décrit les matières premières employées, nous détaillerons la formulation des émulsions ainsi que les précautions prises pour leur stockage.

### 2.4.1 Produits utilisés.

#### 2.4.1.a Les huiles cristallisables.

Les problématiques soulevées dans cette thèse sont relatives au phénomène de coalescence partielle. Nous cherchons à formuler des émulsions dont les gouttes présentent une coexistence entre huile liquide et huile solide. De plus, pour éviter une ségrégation entre huile liquide et huile solide à l'intérieur des gouttes, les natures chimiques des composantes liquide et solide de l'huile doivent être assez proches.

## 74. Matériels et Méthodes.

Deux huiles répondant à ces deux critères ont été testées : la Matière Grasse Laitière Anhydre (MGLA) et le Beurre de Cacao (BC). Ces deux huiles sont des mélanges de triglycérides (voir section 1.3.3). Leur composition complexe entraîne une large gamme de points de fusion donc une coexistence liquide/solide gouvernée par la température.

**La MGLA.** Cette huile est majoritairement composée de triglycérides. Ces derniers représentent en effet 96 à 97 % de sa composition totale. Elle contient aussi 2 à 3% de diglycérides, moins de 0,1% de monoglycérides, 0,6 % de phospholipides et des traces de composés liposolubles variés tels que le cholestérol, des vitamines liposolubles, des hydrocarbures... [10].

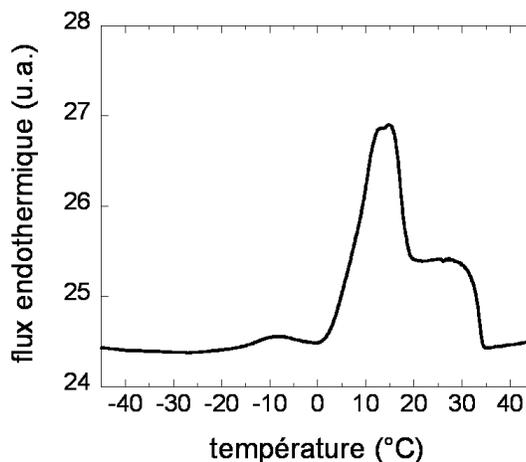
Acides gras	Formule <sup>a</sup>	Proportion (%)	Point de fusion (°C)
Saturés			
butyrique (Bu)	C4 :0	2 - 4,5	-7,9
caproïque (Ca)	C6 :0	1, - 2,5	-3,4
caprylique (Cy)	C8 :0	1 - 2,5	16,7
caprique (C)	C10 :0	3- 4,5	31,6
laurique (La)	C12 :0	4 - 5	44,2
myristique (My)	C14 :0	10 - 14	54,4
palmitique (P)	C16 :0	30 - 34	62,9
stéarique (S)	C18 :0	9 - 12	69,6
Insaturés			
palmitoléique (Po)	C16 :1	1 - 3	61
oléique (O)	C18 :1	20 - 25	14
linoléique (L)	C18 :2	1 - 3	-5
linoléinique (Ln)	C18 :3	0 - 1	-11

(a)  $Cx :y$  signifie que la chaîne comporte  $x$  atomes de carbone et  $y$  insaturations

**TAB. 2.1** – Principaux acides gras présents dans les triglycérides du lait. Adapté de [11–13].

On dénombre dans le lait plus de 400 acides gras différents. On peut toutefois simplifier cette composition en ne retenant que les acides gras majoritaires. Le tableau 2.1 donne les proportions relatives typiques de ces acides gras. La combinaison de ces acides gras est responsable de la grande variété de triglycérides présents dans la MGLA. Sa plage de fusion s'étend ainsi de  $-40^{\circ}C$  à  $+40^{\circ}C$ . A une température donnée dans cette plage, il existe alors une coexistence entre des triglycérides à l'état liquide et à l'état solide.

La composition complexe de la MGLA engendre des comportements thermique et polymorphique très riches [14–17]. La figure 2.13 représente le thermogramme de la MGLA utilisée lors de cette thèse, obtenu après un palier isotherme de 30 minutes à  $-50^{\circ}\text{C}$  et un réchauffement à  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



**FIG. 2.13** – Thermogramme de fusion de la MGLA obtenu en Analyse Calorimétrique Différentielle (paragraphe 2.2.3), après réchauffement à  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Il est important de noter que la composition d’une MGLA varie selon la saison (*i.e.* selon l’alimentation des vaches) et selon la race bovine [11]. Pour garantir la reproductibilité des résultats, un seul et même lot fourni par LACTALIS a été utilisé lors de cette thèse. Le lot initial a été entièrement fondu et congelé en conditionnements de 250mL qui ont été décongelés au fur et à mesure de l’avancement des travaux.

Malgré la complexité de sa composition, il est possible de réunir quelques caractéristiques générales sur la MGLA (tableau 2.2).

Masse volumique	0,93 - 0,95 g/mL
Plage de fusion	$-40$ à $+40^{\circ}\text{C}$
Point de solidification	$25$ à $30^{\circ}\text{C}$
Indice de réfraction	1,453 - 1,455

**TAB. 2.2** – Principales caractéristiques de la MGLA.

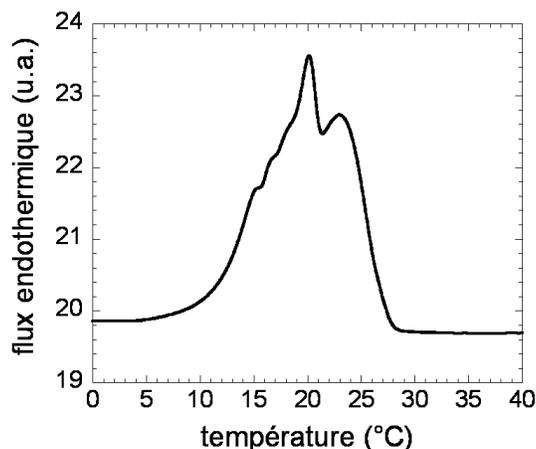
**Le Beurre de Cacao.** Le beurre de cacao est une huile extraite des fèves de cacao. Il est composé essentiellement de cinq acides gras combinés en sept triglycérides (tableau 2.3).

Sa plage de fusion est donc plus étroite que celle de la MGLA : le beurre de cacao fond entre  $5^{\circ}\text{C}$  et  $30^{\circ}\text{C}$  (figure 2.14). Sa complexité résulte d'un polymorphisme très riche. On dénombre en effet au moins six variétés cristallines [18]. La composition du beurre de cacao varie selon son origine géographique. Le lot utilisé dans cette thèse a été fourni par FDL France.

Acides gras					
Formule <sup>1</sup>	C16 :0 (P)	C18 :0 (S)	C18 :1 (O)	C18 :2 (L)	C20 :0 (A)
Proportion (%)	24 - 29	32 - 37	31 - 37	2 - 5	1 - 2

Triglycérides							
Formule <sup>2</sup>	POO	PLS	POP	SOO	SLS	POS	SOS
Proportion (%)	2 - 7	2 - 3	14 - 21	2 - 9	2 - 3	32 - 41	20 - 30

**TAB. 2.3** – Composition caractéristique du beurre de cacao (<sup>1</sup>Formule :  $Cx :y (Z)$  le nom de la chaîne comportant  $x$  atomes de carbone et  $y$  insaturations est symbolisé par la lettre  $Z$ . <sup>2</sup>Formule : enchaînement des trois acides gras)



**FIG. 2.14** – Thermogramme de fusion du beurre de cacao obtenu en ACD, après réchauffement à  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$

#### 2.4.1.b Les émulsifiants et stabilisants.

La formulation d'émulsions d'huiles cristallisables requiert l'ajout de divers additifs. Certains additifs ont un impact sur la stabilité cinétique ; ils jouent un rôle à l'interface huile/eau. D'autres additifs modifient les propriétés de la phase continue, en particulier sa viscosité, et ont un impact sur l'efficacité des procédés d'émulsification (voir section 2.1).

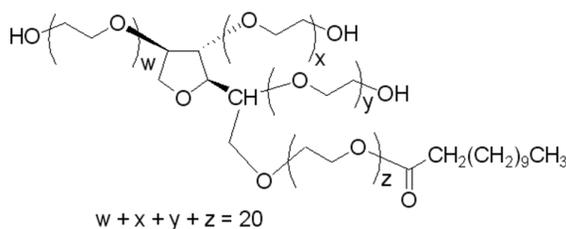
**Le caséinate de sodium.** Les poudres de caséinate sont obtenues par précipitation du lait à  $\text{pH}=4,6$ . La caséine acide ainsi obtenue a perdu sa structure micellaire par élimination des minéraux et en particulier du calcium stabilisant cette structure. La neutralisation de ces caséines par des bases diverses permet d'obtenir des caséinates solubles qui sont ensuite séchés et mis en poudre.

Le caséinate de sodium (SIGMA-ALDRICH) est un mélange des caséines  $\alpha_{s1}$ ,  $\alpha_{s2}$ ,  $\beta$  et  $\kappa$  (tableau 2.4). Sa masse molaire moyenne est de  $23,3 \text{ kDa}$ . Il jouera à la fois le rôle d'émulsifiant (propriétés tensio-actives) et d'épaississant (il augmente la viscosité de la phase aqueuse).

caséine	masse molaire (kDa)	proportion (%)
$\alpha_{s1}$	22 - 23,7	40 - 50
$\alpha_{s2}$	25	10 - 13
$\beta$	24	30 - 37
$\kappa$	19	7 - 13

**TAB. 2.4** – Composition du caséinate de sodium (données Sigma).

**Le Tween<sup>®</sup>20.** Les propriétés tensio-actives de cette molécule hydrophile de faible poids moléculaire ( $M = 1228 \text{ g/mol}$ ) (FLUKA), représentée figure 2.15, seront mises à profit pour la stabilisation des émulsions et pour la modification des propriétés des interfaces initialement stabilisées par le caséinate de sodium (voir paragraphe 1.1.3).



**FIG. 2.15** – Formule développée du Tween<sup>®</sup>20.

**Le tetradecyl ether d'octaéthylène glycol (C14E8).** Le tensio-actif non-ionique noté C14E8 (NIKKO CHEMICALS) appartient à la famille des monoalkyl ether de polyéthylène glycol, de formule générale  $C_m H_{2m+1} - (OCH_2CH_2)_n - OH$  avec  $m = 14$  et  $n = 8$ . Il sera utilisé pour généraliser les résultats obtenus en présence du Tween<sup>®</sup>20.

**L'alginate de sodium.** L'alginate est un polymère naturel (polysaccharide extrait des algues marines) sans propriété tensio-active ; il ne s'adsorbe donc pas aux interfaces huile/eau. L'alginate de sodium, de masse molaire  $M \simeq 54000g.mol^{-1}$  (Protanal HF120L de PRONOVA BIOPOLYMERS) sera utilisé comme agent épaississant dans la phase aqueuse.

### 2.4.2 Formulation des émulsions.

Deux méthodes d'émulsification ont été utilisées pour la formulation des émulsions. Le choix de la technique est guidé par la taille de goutte recherchée. Dans les deux cas, l'émulsification se fait à une température supérieure à  $40^{\circ}C$  afin que l'huile (MGLA ou BC) soit totalement liquide.

#### 2.4.2.a Le système huile/caséinate.

Le caséinate de sodium est dissout en phase aqueuse à 10% ou 12% en masse. Un agent anti-bactérien, l'azidure de sodium ( $N_aN_3$ ) est ajouté à 0,3% en masse. Les solutions de caséinate sont conservées à  $4^{\circ}C$  pendant au moins 10 jours avant d'être utilisées, pour permettre aux protéines d'être complètement hydratées.

La préparation des émulsions se fait en 3 étapes :

1. **Formulation du pré-mélange :** une émulsion grossière, appelée pré-mélange, est préparée manuellement en incorporant progressivement à la spatule une quantité donnée d'huile dans la phase aqueuse. Les deux phases ont été préalablement portées à  $60^{\circ}C$ . La fraction massique du pré-mélange  $\phi$  ( $\geq 70\%$ ) est choisie en fonction de la taille finale désirée (voir tableau 2.5).
2. **Cisaillement en cellule de Couette :** le pré-mélange est placé dans la seringue de l'émulsificateur *Couette* thermostaté à  $40^{\circ}C$ . Après thermostatisation pendant 30 min, le pré-mélange est injecté dans la chambre de cisaillement. La vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$  et le temps  $\tau$  de séjour dans l'entrefer sont définis selon la taille désirée (voir tableau 2.5). Les facteurs de polydispersité  $P$  atteints par cette technique sont compris entre 20 et 25%.
3. **Stockage :** l'émulsion concentrée ainsi obtenue ( $\phi \geq 70\%$ ) risque de coalescer au stockage. Elle est donc préalablement diluée à chaud jusqu'à  $\phi = 50\%$ , en fixant la

concentration massique en caséinate de sodium à 4,3%. L'émulsion est alors conservée dans une étuve à 40°C pour éviter la formation de cristaux dans l'huile qui pourraient induire la coalescence. L'émulsion est conservée 15 jours maximum.

<b>D(4,3)</b> ( $\mu m$ )	2	5	7	8	9	10	11	12	15	18	20	25	35	50
<b>[protéine]</b> (%m)	12	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
$\phi$ pré-mélange (%m)	85	85	85	85	85	85	80	80	70	70	70	70	70	70
$\dot{\gamma}$ ( $10^3 s^{-1}$ )	7	12	10,5	8,7	7	5,2	7	5,2	12	8,7	7	5,2	3,5	3,5
$\tau$ (s)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	1

**TAB. 2.5** – Paramètres de formulation et d'émulsification du système huile/caséinate en cellule de Couette (même conditions pour la MGLA et le beurre de cacao).

#### 2.4.2.b Le système huile/Tween 20.

Le protocole de fabrication des émulsions à base de tensio-actif est adapté de celui des émulsions contenant le caséinate de sodium. Les modifications sont :

1. **Formulation du pré-mélange** : la phase aqueuse contient 5%*m* de tensio-actif et est épaissie avec 1%*m* d'alginate de sodium.
2. **Cisaillement en cellule de Couette** : les paramètres d'émulsification sont adaptés au système (voir tableau 2.6)
3. **Stockage** : l'émulsion ainsi obtenue est diluée à chaud jusqu'à  $\phi = 50\%$ , en fixant la concentration massique en tensio-actif à 5% et en alginate à 0,5%. L'émulsion peut être stockée à 40°C pendant 15 jours.

<b>D(4,3)</b> ( $\mu m$ )	5	7	10	14	18	21
<b>polydispersité P</b> (%)	29	28	26	25	24	24
$\phi$ pré-mélange (%m)	85	70	70	70	70	60
$\dot{\gamma}$ ( $10^3 s^{-1}$ )	8,7	12	8,7	3,5	2,1	2,1
<b>temps de séjour</b> (s)	10	1	10	10	10	10

**TAB. 2.6** – Paramètres de formulation et d'émulsification du système huile/tensio-actif en cellule de Couette.

Pour obtenir des tailles inférieures à  $5\mu m$ , le cisaillement laminaire en cellule de Couette ne suffit pas ; l'émulsification se fait à l'aide d'un Ultra-Turrax<sup>®</sup> T25 (voir paragraphe 2.1.1). Le mélange huile/phase aqueuse (Tween 20 à  $5\%m$ , alginate  $0,5\%m$ ) à  $\phi = 45\%$  est dispersé à  $13500\ tr/min$  pendant  $50s$ . Ce protocole permet l'obtention d'une émulsion de diamètre moyen égal à  $2,5\mu m$  ( $P=35\%$ ).

### 2.4.3 Induction de la cristallisation.

L'étude développée dans ce travail de thèse nécessite la cristallisation à  $4^{\circ}C$  d'une partie de l'huile dispersée. Nous avons vu que la cristallisation en émulsion peut être plus lente qu'en phase microscopique (paragraphe 1.3.2). Un stockage d'au moins 15 heures à  $4^{\circ}C$  est nécessaire afin d'assurer la cristallisation totale des gouttes, quelle que soit leur taille [19]. Compte tenu du risque de coalescence partielle à  $4^{\circ}C$ , les échantillons ne sont jamais conservés plus de 48 heures à cette température.

Divers paramètres tels que la fraction massique en huile ou la composition de la phase aqueuse pourront être modifiés au cours de l'étude pour en mesurer l'influence sur le comportement des systèmes. Ces paramètres sont ajustés juste avant de placer les échantillons à  $4^{\circ}C$ .

**le système huile/caséinate.** La fraction massique en huile est fixée à  $\phi_{ech}$  (comprise entre 30 et 50%) en diluant à chaud l'émulsion stockée à  $40^{\circ}C$  avec une phase aqueuse contenant éventuellement du tensio-actif. La concentration finale du tensio-actif en phase aqueuse est fixée à  $x\%$  massique ( $0 \leq x \leq 5$ ). Le rôle du tensio-actif est de modifier les interactions entre protéines et ainsi de moduler les propriétés des interfaces. Les échantillons sont ensuite stockés à  $4^{\circ}C$ .

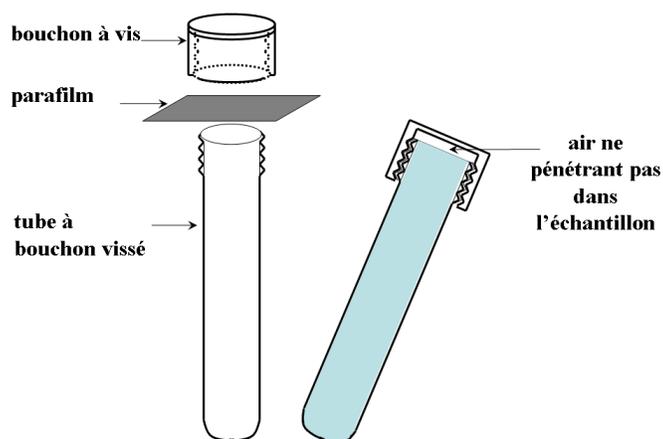
**le système huile/Tween 20.** Ce système permettra de généraliser le comportement du système observé avec le caséinate de sodium. Sa composition est fixée à  $\phi = 45\%$ , avec une phase aqueuse contenant  $5\%m$  de tensio-actif et  $0,5\%m$  d'alginate.

Lors de la phase de cristallisation, la stabilité de l'émulsion doit être préservée. Tout d'abord, le crémage dans les échantillons doit être évité car il force le contact entre gouttes

cristallisées qui de ce fait risquent de coalescer. Les échantillons sont donc placés sur un agitateur rotatif à  $15 \text{ tr}/\text{min}$ .

Une précaution supplémentaire doit être prise afin de préserver les échantillons : il est impératif de conditionner les échantillons dans des tubes totalement remplis. En effet, l'existence d'un volume libre entraînerait l'écoulement et donc le cisaillement de l'échantillon lors des rotations du tube. Or le cisaillement est aussi un facteur favorisant la coalescence partielle.

Les émulsions sont donc placées à  $4^\circ\text{C}$  dans des tubes de  $6\text{mL}$ , remplis à ras-bord, sur lesquels un film plastique est déposé avant de visser le bouchon. Ainsi, l'air est emprisonné entre le film et le bouchon et ne pénètre par dans le tube (figure 2.16).



**FIG. 2.16** – *Conditionnement sans air des échantillons stockés sur roue à  $4^\circ\text{C}$ .*

Ce protocole expérimental nous permet donc de contrôler :

- la composition de la phase aqueuse,
- la proportion d'huile liquide et d'huile solide à l'intérieur des gouttes,
- la composition de l'interface,
- la taille des gouttes.

Ceci nous permet d'étudier l'influence de chacun de ces paramètres sur les propriétés visco-élastiques des matériaux.

## Bibliographie

- [1] Leal Calderon F., Schmitt V., Bibette J., *Emulsion Science*, chap. 1 (Springer, N.Y., 2007), 2<sup>de</sup> éd.
- [2] Mason T., Bibette J., *Phys. Rev. Lett.*, **77**, p. 3481 (1996).
- [3] Mabille C., Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2000).
- [4] Taylor G., *Proc. R. Soc.*, **A146**, p. 501 (2000).
- [5] Rumscheidt F., Mason S., *J. Colloid Sci.*, **17**, p. 260 (1962).
- [6] H.P.Grace, *Chem. Eng. Commun.*, **14**, p. 225 (1982).
- [7] Mabille C., Leal Calderon F., Bibette J., Schmitt V., *Europhys. Lett*, **61**, p. 708 (2003).
- [8] Rayleigh J., *Proc. London Math. Soc.*, **10**, p. 4 (1878).
- [9] Tomas A., Paquet D., J.L.Courthaudon, Lorient D., *J. Dairy Sci.*, **77**, p. 413 (1994).
- [10] Lavigne F., Thèse de doctorat, Université Paris VII, Université Paris XI, E.N.S.I.A (1995).
- [11] Guyonnet J.P., *OCL*, **4**, p. 61 (1997).
- [12] Jenkins T., *J. Dairy Sci.*, **81**, p. 794 (1998).
- [13] Formo M., *Bailey's industrial oil and fat products*, p. 177–232 (Wiley-Interscience, N.Y., 1979), 4<sup>ème</sup> éd.
- [14] Lavigne F., Ollivon M., *OCL*, **4**, p. 212 (1997).
- [15] Lopez C., Lavigne F., Lesieur P., Bourgaux C., Ollivon M., *J. Dairy Sci.*, **84**, p. 756 (2001).
- [16] Lopez C., Lavigne F., Lesieur P., Bourgaux C., Ollivon M., *J. Dairy Sci.*, **84**, p. 2402 (2001).
- [17] Lopez C., Bourgaux C., Lesieur P., Bernadou S., Keller G., Ollivon M., *J. Colloid Interface Sci.*, **254**, p. 64 (2002).
- [18] Loisel C., Keller G., Lecq G., Bourgaux C., Ollivon M., *JAOCs*, **75**, p. 425 (1998).
- [19] Walstra P., van Beresteyn E.C., *Neth. Milk Dairy J.*, **29**, p. 35 (1975).

# Chapitre 3

## Gélification au Repos d'Emulsions à base d'Huile Cristallisable.

Dans une émulsion de type huile-dans-eau dont l'huile est liquide, la tension interfaciale  $\gamma_{int}$  impose une forme sphérique aux gouttes. Dans une émulsion dont l'huile est partiellement ou totalement solide, l'apparition de cristaux dans les gouttes rend généralement leur surface rugueuse et froissée.

Les irrégularités de surface peuvent entraîner la gélification des émulsions selon deux mécanismes [1]. Dans certains cas, la gélification est due au phénomène de coalescence partielle. Les cristaux localisés à l'interface et protubérant dans la phase aqueuse, percent le film interfacial qui sépare les gouttes, entraînant la formation d'un pont huileux irréversible entre elles. La présence de solide empêche la relaxation de forme, c'est pourquoi la coalescence est dite partielle. Dans d'autres cas, la gélification a lieu sans rupture du film interfacial et provient du blocage des gouttes induit par les aspérités de surface (processus de "jamming" ou "encombrement").

Dans une première partie, nous étudierons le processus de gélification par coalescence partielle dans des émulsions stabilisées par une protéine, le caséinate de sodium. Nous nous attacherons à comprendre l'influence de paramètres de procédés tels que l'histoire thermique ou de formulation tels que la fraction massique en huile, la composition de l'interface et la taille des gouttes, sur les mécanismes microscopiques impliqués dans la coalescence partielle. Nous verrons ensuite comment le type d'agent de surface permet de changer le mode de gélification impliqué (coalescence partielle/"jamming").

L'étude des mécanismes de gélification est motivée par l'objectif de mieux maîtriser la texture du matériau final, caractéristique importante dans la plupart des applications technologiques des émulsions. Dans ce chapitre, la gélification sera étudiée au repos, c'est-à-dire en l'absence de tout type d'écoulement.

### 3.1 Gélification par coalescence partielle.

#### 3.1.1 Phénoménologie.

Le système est une émulsion de MGLA dans l'eau, stabilisée par du caséinate de sodium, obtenue selon le protocole décrit au chapitre 2 (§ 2.4.2) et ayant les caractéristiques suivantes :

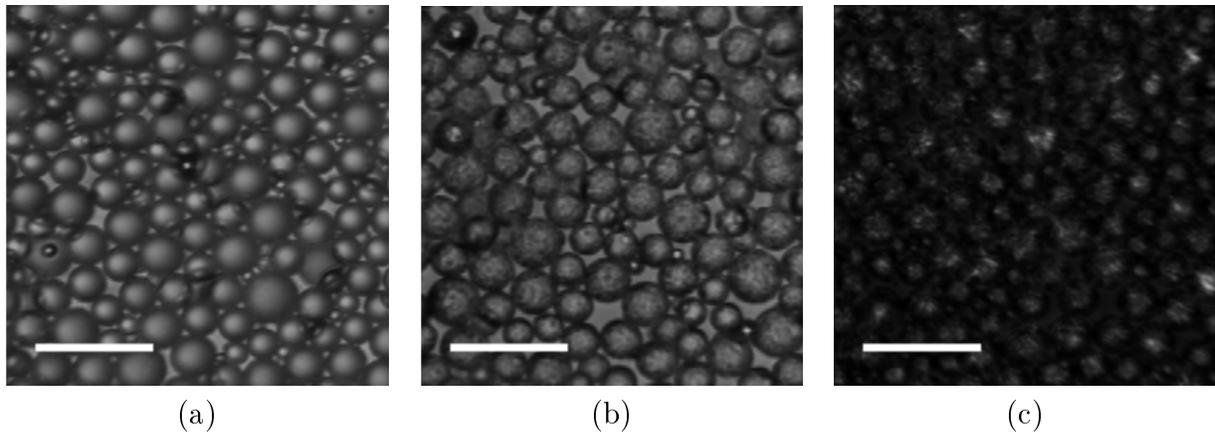
- la fraction massique en huile est de 45%,
- la concentration en tensio-actif (Tween 20) est fixée à 0,5% en masse dans la phase aqueuse,
- le diamètre moyen en volume  $D(4,3)$  est de  $15\mu m$ ,
- la polydispersité est de 24%.

##### 3.1.1.a Observations macroscopiques.

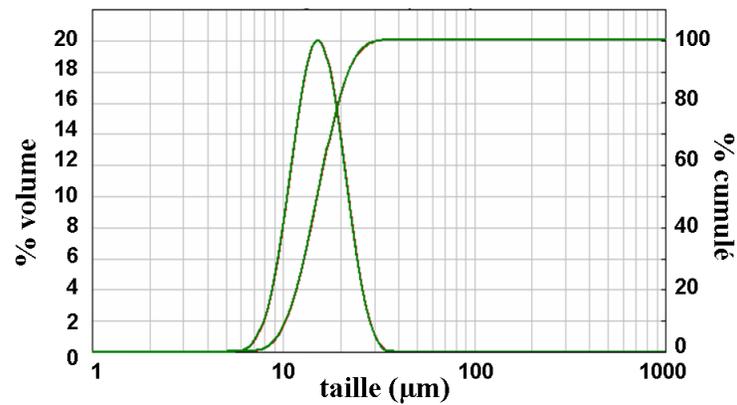
L'émulsion, stable à  $40^{\circ}C$  (température à laquelle l'huile est totalement liquide), est refroidie rapidement en étant placée sur roue dans une étuve à  $4^{\circ}C$ . Après un stockage de 15 heures à cette température, les gouttes, initialement sphériques (figure 3.1 (a)), présentent une légère rugosité de surface (figure 3.1 (b)). L'observation en lumière polarisée confirme la présence de cristaux biréfringents à l'intérieur des gouttes d'huile (figure 3.1 (c)).

Malgré la cristallisation d'une partie de l'huile, l'émulsion reste fluide et stable à  $4^{\circ}C$ . Aucun phénomène de coalescence partielle n'est observé, comme le montrent les distributions de tailles des gouttes avant et après le processus de cristallisation de la figure 3.2.

Cependant, un échantillon préalablement refroidi à  $4^{\circ}C$  pendant 15 heures et laissé à température ambiante évolue en quelques dizaines de minutes vers un état visiblement gélifié. Replacé à  $4^{\circ}C$  après un séjour de 60 minutes à température ambiante, l'échantillon ne coule plus sous son propre poids (figure 3.3 (b)). L'émulsion est devenue solide.



**FIG. 3.1** – Photographies de l'émulsion de MGLA dans l'eau : (a) à  $40^{\circ}\text{C}$ , lumière blanche; (b) à  $4^{\circ}\text{C}$ , lumière blanche; (c) à  $4^{\circ}\text{C}$ , lumière polarisée; (barre d'échelle  $50\mu\text{m}$ ).



**FIG. 3.2** – Distribution de tailles des gouttes avant (rouge) et après (vert) la cristallisation à  $4^{\circ}\text{C}$  - les deux distributions se superposent exactement.



**FIG. 3.3** – Photographies à  $4^{\circ}\text{C}$  de l'émulsion fluide de MGLA dans l'eau (a) et de l'émulsion devenue solide après passage à température ambiante (b).

Le traitement thermique ainsi effectué, qui consiste à porter l'échantillon d'une température initiale  $T_i$  à une température plus élevée  $T_p$  pendant une durée  $t_p$ , puis de revenir à la température  $T_i$ , s'appelle le *tempérage* (figure 3.4). Ce traitement thermique engendre des changements de propriétés mécaniques dans notre système, le faisant passer d'un état fluide à un état de gel. Afin de mieux comprendre et de quantifier cette évolution, le comportement de l'émulsion est suivi en rhéologie.

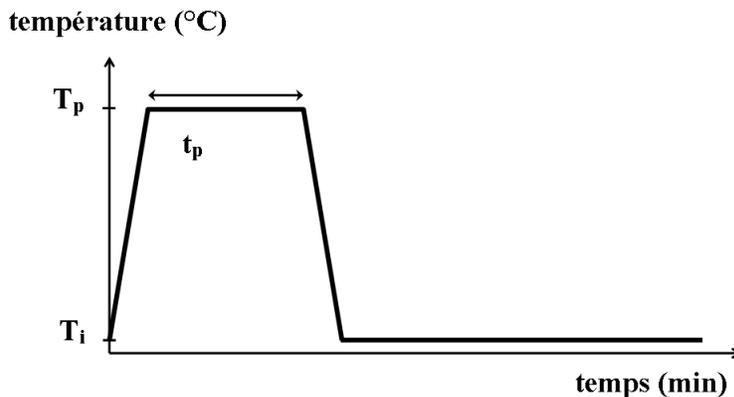


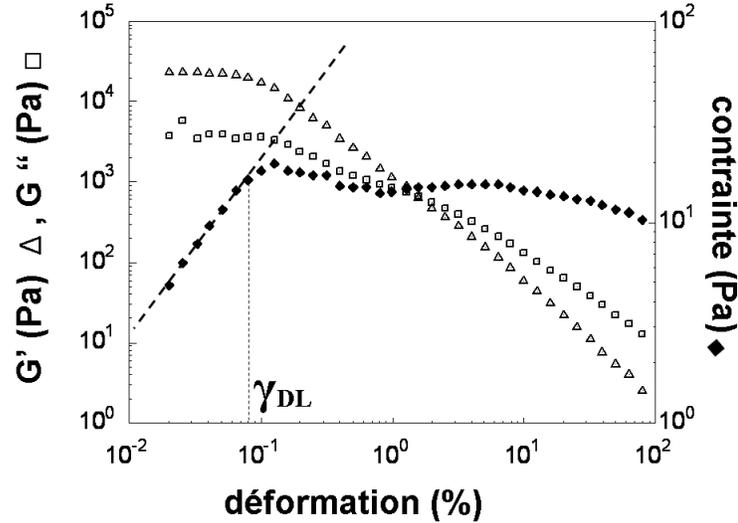
FIG. 3.4 – Principe du tempérage.

### 3.1.1.b Caractérisation rhéologique.

Le comportement visco-élastique de l'échantillon est enregistré dans un rhéomètre à déformation imposée, en géométrie plan-plan (diamètre  $50\text{mm}$ , entrefer  $1\text{mm} \gg$  diamètre des gouttes) et en mode dynamique (voir chapitre 2, § 2.3). La température est contrôlée par un module à effet Peltier incorporé dans le plan inférieur. Un système anti-évaporation évite à l'échantillon de sécher au cours du test.

**Domaines linéaires.** En mode dynamique, une déformation sinusoïdale d'amplitude  $\gamma_0$  est appliquée. Notre but étant de caractériser nos échantillons au repos, il faut d'abord s'assurer que cette déformation est assez faible pour ne pas engendrer de changement de structure au sein de l'échantillon. Il est donc nécessaire de déterminer la limite  $\gamma_{DL}$  du domaine linéaire du matériau, c'est-à-dire la déformation maximale qu'il peut supporter sans que sa structure ne soit modifiée. Au delà de  $\gamma_{DL}$ , la linéarité de la relation *contrainte=f(déformation)* est perdue et les modules élastique et visqueux deviennent dé-

pendants de l'amplitude de déformation. Pour déterminer  $\gamma_{DL}$ , un balayage en déformation, de  $10^{-2}$  à  $10^2\%$ , est appliqué (figure 3.5).



**FIG. 3.5** – Détermination du domaine linéaire de l'émulsion gélifiée, à  $4^{\circ}C$ , pulsation  $\omega = 1\text{rad.s}^{-1}$ . La limite du domaine linéaire est  $\gamma_{DL} = 0,08\%$  à  $4^{\circ}C$ .

La structure de l'échantillon étant susceptible d'évoluer au cours du cycle de tempéage, la limite du domaine linéaire peut aussi évoluer. Le domaine linéaire est donc déterminé à  $4^{\circ}C$  sur l'émulsion fluide, à  $25^{\circ}C$  lors du plateau de tempéage, et au retour à  $4^{\circ}C$ . L'amplitude de déformation  $\gamma_o$  choisie doit alors être commune aux trois domaines linéaires. Sa valeur sera fixée à  $\gamma_o = 0,015\%$ .

Les propriétés visco-élastiques de l'échantillon dépendant peu de la pulsation  $\omega$  de la déformation imposée, toutes les mesures seront effectuées à  $\omega = 1\text{rad.s}^{-1}$ .

**Evolution des propriétés visco-élastiques.** L'émulsion partiellement cristallisée est déposée à  $4^{\circ}C$  dans l'entrefer du rhéomètre pour être soumise au cycle de tempéage. La température du plateau est fixée à  $25^{\circ}C$  et sa durée à 15 minutes. Les vitesses des rampes de température lors du chauffage et du refroidissement sont respectivement de  $+5^{\circ}C/min$  et  $-5^{\circ}C/min$ , valeurs permettant de passer rapidement de la température initiale à la température de plateau tout en s'assurant que la température au sein de l'échantillon suit correctement la consigne.

Les évolutions des modules élastique et visqueux au cours de ce tempéage sont représentées sur la figure 3.6. Les valeurs initiales à  $4^{\circ}C$  sont faibles, autour de  $5\text{ Pa}$ , et

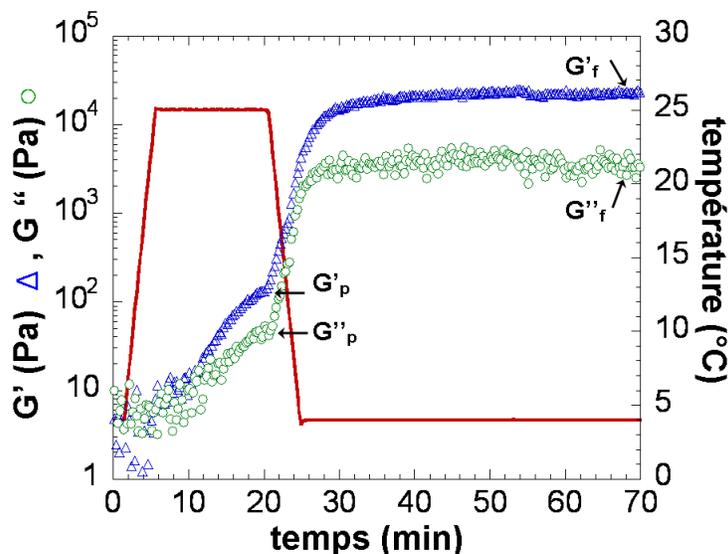


FIG. 3.6 – Evolution caractéristique des modules visqueux et élastique du matériau lors du chauffage.

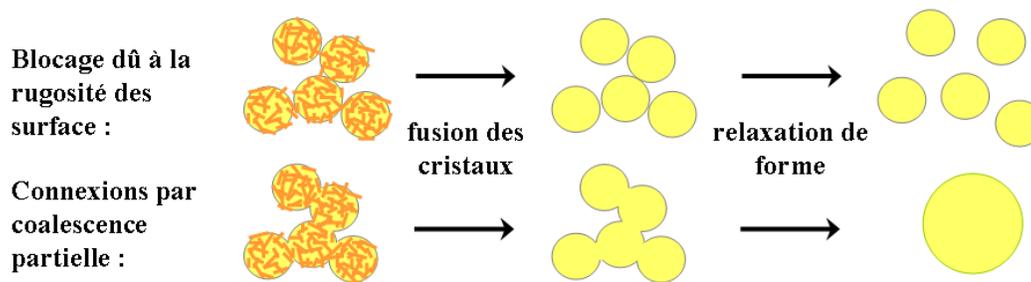
difficilement mesurables dans les conditions choisies (à la limite de détection du capteur avec la géométrie choisie). L'existence d'un module élastique mesurable dans l'émulsion initiale est probablement liée à l'état légèrement floculé des gouttes, induit par l'interaction de déplétion des protéines en excès dans la phase aqueuse. Lors du passage à  $25^{\circ}\text{C}$ , une première augmentation des valeurs des modules est observée. On note qu'à la fin du plateau, le module élastique  $G'_p$  ( $150\text{Pa}$ ) est environ 3 fois plus élevé que le module visqueux  $G''_p$  ( $50\text{Pa}$ ). Le caractère élastique du matériau est donc prédominant. Une seconde augmentation des modules se produit lors du retour à  $4^{\circ}\text{C}$  pour atteindre des valeurs finales très élevées de  $G'_f \simeq 20.10^3\text{Pa}$  et  $G''_f \simeq 4.10^3\text{Pa}$ . La prédominance du caractère élastique est donc préservée après refroidissement.

Pour comprendre cette évolution, il est important de caractériser les modifications de structure qui se sont produites au sein du matériau, au cours de ce traitement.

### 3.1.1.c Evolution structurale.

L'évolution très franche des modules élastiques et visqueux lors de l'application du traitement thermique traduit la transformation de l'émulsion fluide en un gel fort. L'augmentation du module  $G'$  reflète en particulier l'apparition des corrélations longue portée entre les gouttes.

**Evolution de la structure au plateau de tempérage.** Etant donné le caractère semi-solide des gouttes et la rugosité des interfaces, ces corrélations peuvent *a priori* être attribuées au phénomène de coalescence partielle ou au phénomène de jamming. Dans le premier cas, les gouttes sont connectées par un pont d'huile, dans le second, elles sont bloquées par la rugosité des surfaces. Pour discriminer les deux hypothèses, il suffit de chauffer l'échantillon au delà du domaine de fusion de l'huile ( $T > 40^{\circ}\text{C}$ ). Si la gélification résulte du jamming, la fusion des cristaux entraîne la relaxation de forme des gouttes et la distribution granulométrique de l'émulsion ne subit aucune modification. En revanche, si la gélification est induite par coalescence partielle, la relaxation de forme des amas entraîne l'apparition de gouttes de diamètre plus grand (figure 3.7).



**FIG. 3.7** – *Discrimination entre les mécanismes de jamming et de coalescence partielle.*

Afin de suivre l'évolution de la distribution granulométrique, une série d'échantillons (de volume  $0,3\text{mL}$ ) tous issus de la même émulsion mère est chauffée de  $4^{\circ}\text{C}$  à  $25^{\circ}\text{C}$  dans une étuve. A intervalles de temps réguliers, un tube est prélevé et la distribution de tailles de gouttes est analysée par granulométrie laser selon le protocole décrit au chapitre 2 (§2.2.2.b). Ce suivi dans le temps (figure 3.8) permet de révéler que la population initiale de diamètre moyen  $15\mu\text{m}$  disparaît progressivement (en quelques minutes) au profit de gouttes de diamètre plus élevé, jusqu'à l'obtention de gouttes macroscopiques d'huile. L'évolution de  $G'$  au plateau de tempérage est donc due à la formation de connexions entre gouttes d'huile par coalescence partielle.

La formation de ces connexions a pu être confirmée par des observations au microscope optique. Deux émulsions grossières de MGLA stabilisées par le mélange caséinate-Tween 20 sont préparées à  $40^{\circ}\text{C}$  par agitation manuelle. Dans l'une de ces émulsions, l'huile est marquée par un fluorochrome liposoluble (voir chapitre 2, §2.2.1.b). Ces deux émulsions

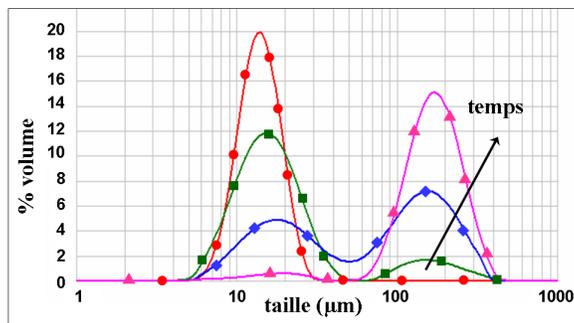
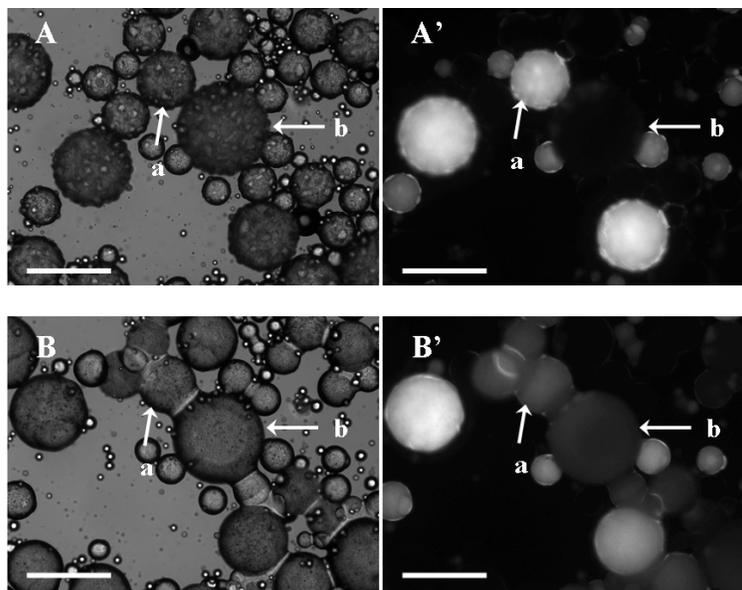


FIG. 3.8 – Disparition progressive de la population initiale au profit d'amas.

sont mélangées à chaud puis refroidies à  $4^{\circ}\text{C}$ . Le mélange reste stable à  $4^{\circ}\text{C}$  (figure 3.9 A). Lorsque l'on place les filtres de fluorescence (figure 3.9 A'), on distingue nettement les gouttes marquées (par exemple la goutte notée *a*) des gouttes non marquées (par exemple la goutte notée *b*). Maintenu à  $4^{\circ}\text{C}$ , l'échantillon ne présente pas d'évolution et le fluorochrome reste confiné dans les gouttes. Le mélange est ensuite placé à température ambiante ( $T \simeq 23^{\circ}\text{C}$ ). Des connexions se forment alors entre les gouttes (figure 3.9 B), comme le révèle la diffusion du fluorochrome (en particulier de la goutte marquée (*a*) à la goutte non marquée (*b*)). Le processus de gélification implique donc la mise en commun de l'huile liquide entre les gouttes, ce qui permet de confirmer que le phénomène de coalescence partielle a bien lieu.

**Evolution de la structure au retour à  $4^{\circ}\text{C}$ .** Le refroidissement de l'échantillon à la suite du plateau de tempérage entraîne une augmentation encore plus marquée des modules  $G'$  et  $G''$ . Cette augmentation peut être attribuée à plusieurs phénomènes dont il est difficile de déterminer la contribution relative :

- **le renforcement des connexions** : l'huile recristallise à basse température, en particulier au niveau des ponts d'huile formés. La cristallisation confère aux liens une rigidité plus importante. Le réseau de cristaux de MGLA participe ainsi à l'élasticité globale ;
- **la création de nouvelles connexions** : la recristallisation de l'huile peut se produire à l'interface huile/eau. Les nouveaux cristaux interfaciaux peuvent induire des événements de coalescence partielle supplémentaires augmentant ainsi la connectivité du réseau ;



**FIG. 3.9** – Photographies obtenues en microscopie de fluorescence sans filtre (A, B) et avec filtre (A', B'). Les gouttes initialement isolées (A) se connectent par coalescence partielle (B) à température ambiante ( $T \simeq 23^{\circ}\text{C}$ ). Le marqueur fluorescent (A') présente initialement dans la goutte (a) diffuse dans une goutte initialement non marquée (b) lors du processus de formation du lien (B') (barre d'échelle  $50\mu\text{m}$ ).

- **le blocage lié aux amas formés** : les amas étant fortement anisotropes et rugueux, ils peuvent se bloquer mutuellement (phénomène de jamming à l'échelle des amas).

**Caractérisation du matériau final à  $4^{\circ}\text{C}$ .** Nous pouvons affirmer que la connectivité du réseau augmente au cours du tempérage. En effet, si le gel obtenu à  $4^{\circ}\text{C}$  après un passage à température ambiante de 60 minutes est rapidement chauffé à une température  $T$  supérieure à  $40^{\circ}\text{C}$ , la séparation complète des phases huile et eau se produit (figure 3.10 (a)). Ce déphasage reflète le caractère continu du réseau de goutte d'huile. De plus, si un colorant hydrophile (bleu de méthylène) est déposé à la surface du gel, la couleur diffuse et envahit tout le volume, suggérant l'existence d'un réseau continu de phase aqueuse (figure 3.10 (b)). Nous pouvons déduire des expériences précédentes que le matériau final gélifié possède une structure bicontinue constituée de deux sous réseaux (huile et eau) enchevêtrés.

Lors du cycle de tempérage, la connectivité de l'émulsion évolue donc continûment (figure 3.11). Les premières connexions se forment au plateau ( $T_p = 25^{\circ}\text{C}$ ) et le processus

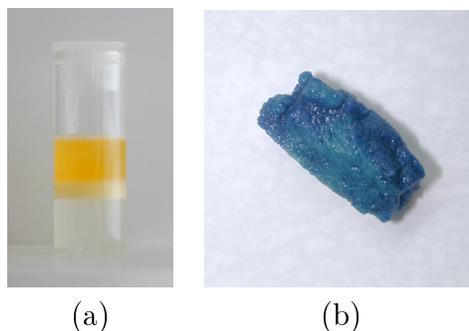


FIG. 3.10 – (a) Relargage d'huile traduisant l'existence d'un réseau continu de gouttes d'huile ; (b) Colorant bleu hydrophile ayant diffusé dans toute la phase aqueuse traduisant la continuité en eau.

se poursuit jusqu'au retour à 4°C. Le module élastique  $G'$  final est une fonction à la fois de la concentration et de la rigidité des liens.

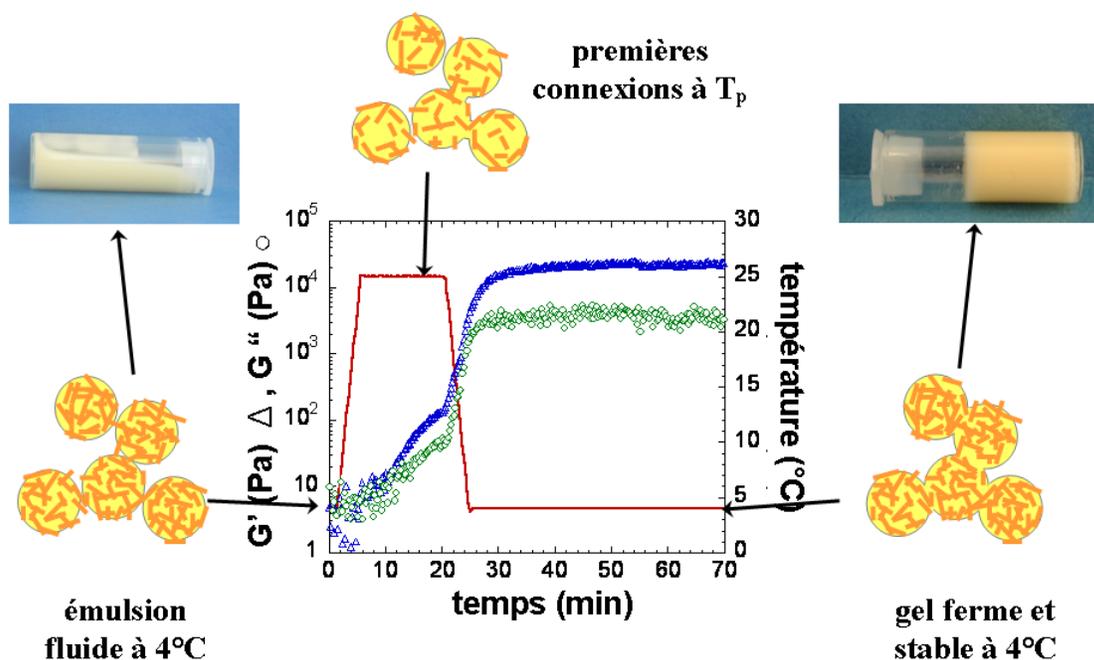


FIG. 3.11 – Evolution de la structure de l'émulsion au cours d'un cycle de tempéage ( $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15\text{min}$ ).

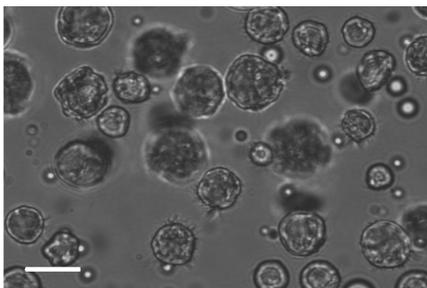
### 3.1.1.d Généralisation du phénomène.

Afin de généraliser le comportement observé avec le système MGLA/caséinate de sodium-Tween 20, le tempéage est appliqué à deux autres systèmes dans lesquels l'huile ou la

nature de l'émulsifiant a été changée :

- MGLA/Tween 20 seul,  $D(4, 3) = 15\mu m$ ,  $P = 23\%$ .
- beurre de cacao (BC)/caséinate,  $D(4, 3) = 8\mu m$ ,  $P = 23\%$ .

Ces systèmes sont obtenus selon le protocole décrit au chapitre 2. Notons que les émulsions à base de BC sont plus instables à  $4^{\circ}C$  que les émulsions à base de MGLA, probablement en raison de cristaux plus saillants (figure 3.12). La stabilité de l'émulsion à base de BC à  $4^{\circ}C$  a pu être assurée en réduisant la taille des gouttes à  $8\mu m$  et en supprimant le tensio-actif de faible poids moléculaire (Tween 20).



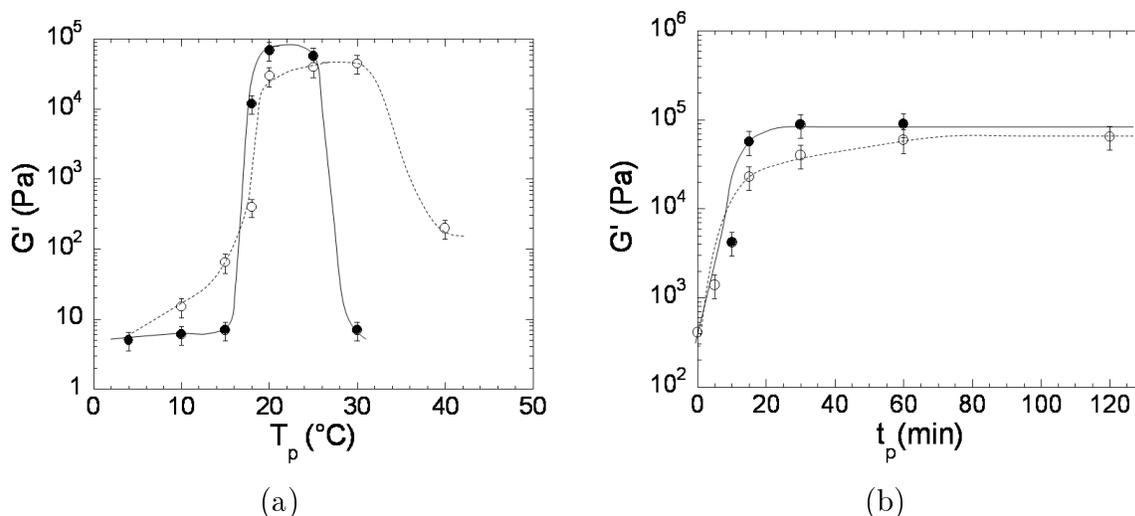
**FIG. 3.12** – Photographie obtenue en microscopie optique d'une émulsion de BC dans l'eau, à  $4^{\circ}C$ , stabilisée par le caséinate de sodium - barre d'échelle  $10\mu m$ .

Un plateau de tempéage de 30 minutes à  $25^{\circ}C$  est appliqué à des émulsions ayant séjourné au moins 15 heures à  $4^{\circ}C$ . La température au plateau se situe dans le domaine de fusion du BC ( $10$  à  $30^{\circ}C$ ). Pour les deux systèmes, l'application du cycle thermique entraîne la formation d'un gel ferme. La coalescence partielle est bien à l'origine de cette gélification, comme en atteste l'huile relarguée après fusion des cristaux à  $T > 40^{\circ}C$ .

### 3.1.1.e Influence des paramètres du tempéage.

La température  $T_p$  et la durée  $t_p$  du plateau de tempéage sont les variables d'ajustement de l'élasticité finale du gel. Le module élastique  $G'_f$  (mesuré à  $4^{\circ}C$  après le cycle de tempéage) est étudié pour l'émulsion à base de MGLA ( $D(4, 3) = 15\mu m$ ) et pour l'émulsion à base de BC ( $D(4, 3) = 8\mu m$ ). Dans les deux cas, les vitesses de chauffe et de refroidissement du cycle thermique sont fixées à  $+5$  et  $-5^{\circ}C/min$ .

A durée de plateau constante ( $t_p = 30min$  pour la MGLA et  $15min$  pour le BC), le module élastique final  $G'_f$  présente une évolution non monotone en fonction de  $T_p$  (figure 3.13



**FIG. 3.13** – Evolution de l'élasticité finale des gels à base de MGLA ( $\circ$ ) et de BC ( $\bullet$ ) : a) en fonction de  $T_p$  à  $t_p$  fixée ( $t_p = 30$  min pour la MGLA et 15 min pour le BC) ; b) en fonction de  $t_p$  à  $T_p$  fixée ( $T_p = 25^\circ\text{C}$  pour la MGLA et le BC) - Les lignes sont des guides visuels.

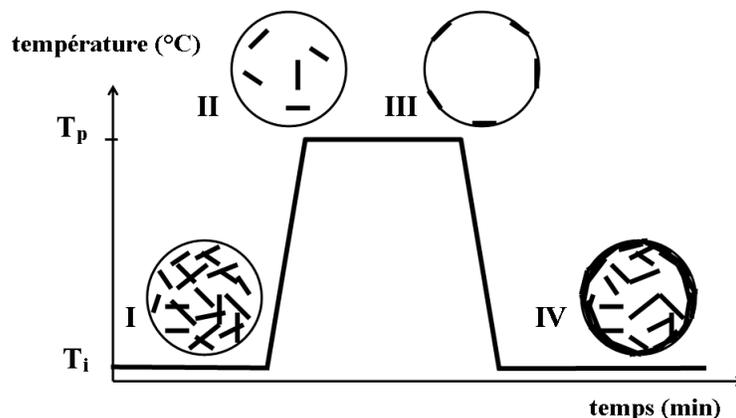
a)). Un maximum d'élasticité est obtenu autour de  $25\text{-}30^\circ\text{C}$  pour les gels à base de MGLA et de  $20^\circ\text{C}$  pour les gels à base de BC.

A température de plateau constante ( $T_p = 25^\circ\text{C}$  dans les deux cas), la durée  $t_p$  a été balayée de 0 (le système est porté à  $25^\circ\text{C}$  puis refroidi immédiatement) à 300 minutes. L'élasticité finale augmente régulièrement avec  $t_p$  jusqu'à atteindre une valeur asymptotique au delà de 90 minutes pour les gels à base de MGLA et de 30 minutes pour les gels à base de BC (figure 3.13 b)).

### 3.1.2 Discussion.

L'épaississement d'émulsions à base d'huile cristallisable, caractérisé par la difficulté des matériaux à couler après un tempérage, a déjà été observé et reporté dans la littérature en 1932 [2]. En 1991, Boode et collaborateurs [3] ont observé la même phénoménologie dans des émulsions à base de mélange de triglycérides et paraffine et ont attribué l'épaississement au phénomène de coalescence partielle. Selon ces auteurs, le tempérage influe sur la nature et la répartition des cristaux à l'intérieur des gouttes (diamètre =  $2,5\mu\text{m}$ ). Lors de la première cristallisation (à  $T_i = 5^\circ\text{C}$ ), les cristaux d'huile sont piégés au sein d'un réseau par des interactions de type van der Waals (figure 3.14 I). La fusion d'une

partie du réseau cristallin au plateau de tempéragé ( $T_p = 35^\circ C$ ) conférerait une mobilité aux cristaux (figure 3.14 II) qui leur permettrait de migrer à l'interface (figure 3.14 III). Lors du refroidissement à  $T_i$ , les nouveaux cristaux seraient nucléés préférentiellement à partir de l'interface, entraînant le processus de coalescence partielle (figure 3.14 IV). Cette interprétation est fondée uniquement sur l'observation des cristaux par biréfringence (les auteurs n'ont reporté aucune photographie dans leur article).



**FIG. 3.14** – Influence du tempéragé d'une émulsion directe sur le nombre, la taille et l'orientation des cristaux à l'intérieur des gouttes d'huile. D'après [3].

Nos expériences révèlent cependant un scénario plus complexe puisque la connectivité augmente non seulement lors du retour à la température initiale mais aussi au plateau de tempéragé.

La coalescence partielle nécessite la présence simultanée d'huile liquide (à plus de 50%) et d'huile solide à l'intérieur des gouttes. Les émulsions étudiées peuvent en effet être stockées pendant dix jours sans présenter d'instabilité à la fois à  $40^\circ C$  où la MGLA est totalement liquide et à  $4^\circ C$  où environ 50% de l'huile est cristallisée. Le phénomène de coalescence partielle ne se produit que pour des températures comprises entre ces deux limites. Ces observations suggèrent donc l'existence d'une température optimale, c'est-à-dire une proportion de solide optimale à l'intérieur des gouttes, pour laquelle la vitesse de coalescence partielle est maximale. Il en est de même avec les émulsions à base de BC.

Pour comprendre l'origine de cet optimum, nous nous intéressons à la cinétique d'évolution du module élastique  $G'$  en fonction de la température au plateau de tempéragé  $T_p$ . Le paramétrage des courbes expérimentales à partir d'un modèle de percolation permettra de

déterminer la vitesse caractéristique de coalescence à différentes températures. Par ailleurs, la proportion d'huile à l'état cristallisé en fonction de la température a été mesurée dans la littérature pour une grande variété d'huiles dont la MGLA. Cela nous permettra de corréliser la vitesse de coalescence à la proportion de cristaux dans les gouttes et de comprendre pourquoi le phénomène de coalescence partielle requiert la présence simultanée d'huile à l'état liquide et solide et pourquoi il existe une fraction optimale de cristaux.

### 3.1.2.a Paramétrage de $G'(t)$ au plateau par un modèle de percolation.

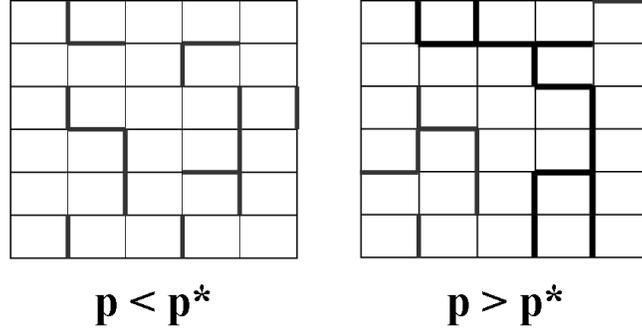
La théorie de la percolation permet d'étudier la propagation d'une *information* entre sites actifs répartis dans un milieu. Elle a tout d'abord été développée pour l'étude de l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux [4]. Elle a ensuite été étendue à des domaines divers comme la propagation de la conductivité dans des matériaux hybrides, d'un feu de forêt ou d'une épidémie. L'analogie entre le processus de gélification et la percolation a été suggérée par Stauffer [5] et de Gennes [6].

Dans notre système, l'assemblée de gouttes composant l'émulsion initiale constitue un réseau quasi-statique d'objets agrégés mais non coalescés (figure 3.15). Pendant le processus de gélification, des liens irréversibles sont créés par coalescence partielle des gouttes au contact. Par la suite, nous désignerons par  $p$  la concentration des liens dans le milieu. Des amas de gouttes croissent et au-delà d'une valeur critique  $p^*$ , appelée *seuil de percolation*, un amas de taille "infinie" apparaît, c'est-à-dire un amas qui s'étend à travers tout l'échantillon. L'apparition d'un tel amas crée un chemin de contrainte à travers l'échantillon et définit la transition entre l'état liquide et l'état de gel.

La théorie prévoit qu'au delà du seuil de percolation, le module élastique  $G'$  évolue avec la concentration des liens selon une loi de puissance du type [7–9] :

$$G' \propto (p - p^*)^\alpha \quad (3.1)$$

La relation (3.1) est valable uniquement près du seuil de percolation. Le seuil de percolation  $p^*$  et l'exposant critique  $\alpha$  dépendent de la nature des liens formés entre les gouttes. En supposant que les liens formés par coalescence partielle résistent à la fois à des contraintes d'élongation et de torsion, les simulations numériques prévoient que  $\alpha = 3,8$  [10], en accord avec des observations expérimentales [11, 12].



**FIG. 3.15** – Schématisation du processus de percolation : formation de liens entre sites du réseau (sites symbolisant les gouttes d'émulsion) jusqu'à l'apparition d'un amas de taille infinie lorsque la concentration  $p$  en liens devient supérieure au seuil de percolation  $p^*$ .

Parce que les gouttes sont initialement au contact, nous faisons l'hypothèse que la formation des liens par coalescence partielle est régie par une loi de cinétique du premier ordre avec une constante de vitesse  $k$  :

$$\frac{dp}{dt} = k(p_{max} - p) \quad (3.2)$$

où  $p_{max}$  est la concentration maximale de liens qui dépend de la fraction volumique des gouttes d'huile. La relation (3.2) exprime l'idée que le nombre d'événements de coalescence partielle par unité de temps est simplement proportionnel au nombre de contacts réversibles, c'est-à-dire n'ayant pas encore subi la coalescence partielle à l'instant  $t$ . En combinant les relations (3.1) et (3.2), nous obtenons l'expression suivante pour la cinétique d'évolution du module élastique  $G'$  :

$$G' \propto [p_{max} - (p_{max} - p_o) \exp(-kt) - p^*]^\alpha \quad (3.3)$$

où  $p_o$  est la concentration initiale de liens irréversibles. Cette expression peut être simplifiée en supposant que  $p_{max} \gg p_o$  et  $p_{max} \gg p^*$ . La relation (3.3) se réduit alors à :

$$G' \propto [1 - \exp(-kt)]^\alpha \quad (3.4)$$

En paramétrant les courbes expérimentales  $G' = f(t)$  par l'expression (3.4), il est

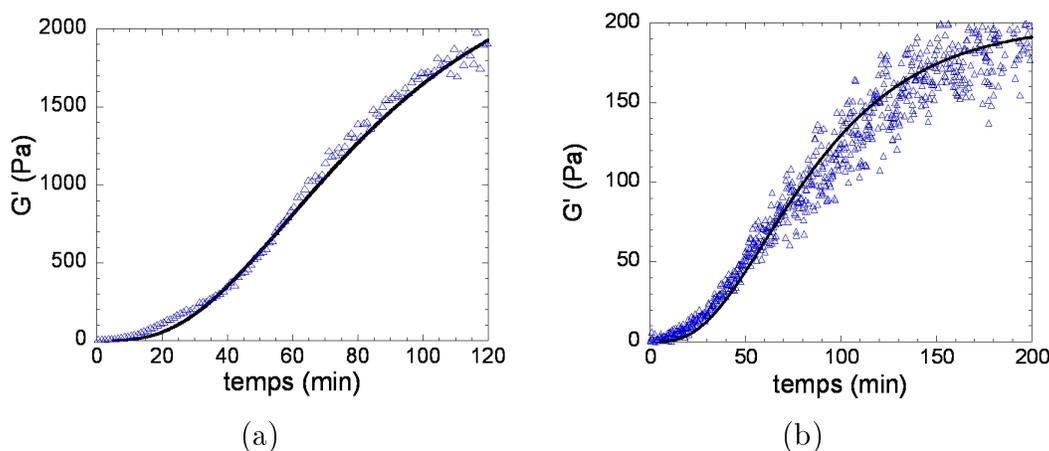
possible d'extraire les valeurs de la constante de vitesse  $k$  pour différentes températures au plateau de tempéragé  $T_p$ .

Pour être valable, la relation (3.1) nécessite l'existence d'amas percolés à travers l'échantillon. Des mesures par granulométrie laser révèlent la formation de gouttes de diamètre comparable à l'entrefer du rhéomètre après un temps caractéristique  $\tau$ . Ce temps  $\tau$  est choisi comme point de départ pour le paramétrage des courbes expérimentales (par exemple,  $\tau \approx 5min$  pour  $T_p = 25^\circ C$ ).

### 3.1.2.b Paramétrage des courbes expérimentales.

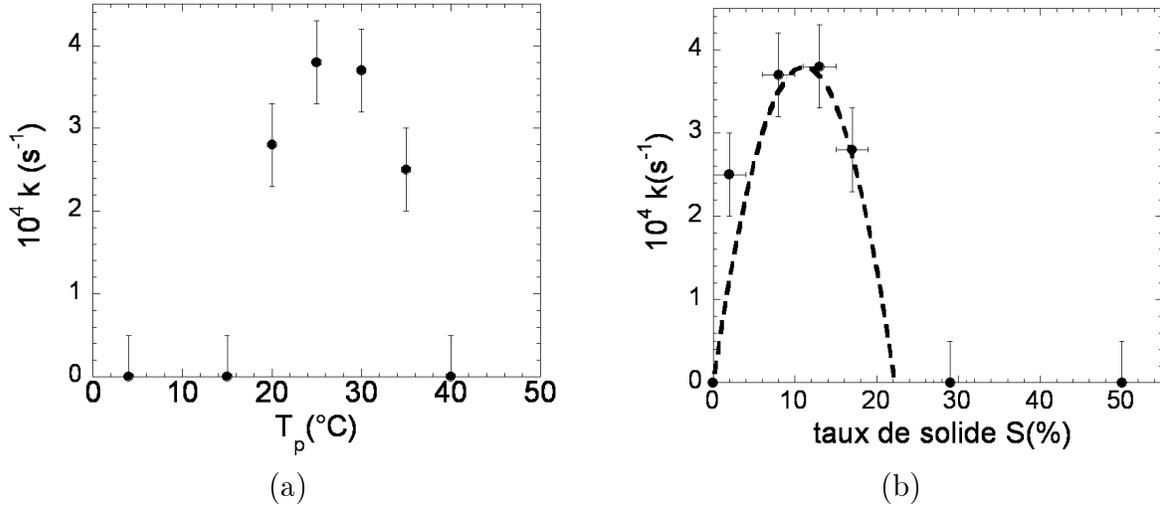
Les expériences ont été réalisées avec une émulsion directe MGLA/caséinate de sodium, de diamètre moyen  $15\mu m$ , de fraction massique 45% et contenant 0,5%*m* de Tween 20 dans la phase aqueuse.

La température du plateau de tempéragé varie de  $15^\circ C$  à  $40^\circ C$ . L'adéquation entre le modèle et l'expérience est satisfaisante, comme le montrent les exemples de la figure 3.16. Pour  $T_p = 15^\circ C$  et  $T_p = 40^\circ C$ , la variation de  $G'$  lors du plateau est négligeable et la constante de vitesse  $k$  est proche de zéro.



**FIG. 3.16** – Evolution expérimentale de  $G'$  ( $\Delta$ ) à (a)  $T_p = 25^\circ C$  et (b)  $T_p = 30^\circ C$  pour une émulsion à base de MGLA. La ligne en trait plein correspond à l'équation (3.4) avec  $\alpha = 3,8$  et (a)  $k = 3,8 \cdot 10^{-4} s^{-1}$  et (b)  $k = 3,6 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ .

L'évolution de la constante de vitesse  $k$  avec la température du plateau de tempéragé présente un maximum autour de  $T_p = 25^\circ C$  (figure 3.17 a). Or, dans un mélange complexe tel que la MGLA, constitué de fractions ayant des points de fusion différents, faire varier la



**FIG. 3.17** – Evolution de  $k$  avec la température du plateau de tempérage  $T_p$  (a), et avec le taux de solide à l'intérieur des gouttes (b) - les pointillés représentent la fonction  $k \propto \Gamma(T)(1 - \Gamma(T)) = AS(T)(1 - AS(T))$  avec  $A = 4,5$ . Voir le texte pour les explications.

température équivaut à faire varier la proportion d'huile cristallisée. Dans le tableau 3.1, nous reportons la proportion d'huile cristallisée dans la MGLA obtenue par Boode et collaborateurs [3] par des mesures de RMN pulsée du proton à différentes températures (voir chapitre 2, § 2.2.4). Ces mesures ont été réalisées sur un échantillon volumique, c'est-à-dire non dispersé.

Température (°C)	proportion d'huile cristallisée (%)
4	50
15	29
20	17
25	13
30	8
35	2
40	0

**TAB. 3.1** – Proportion d'huile à l'état cristallisé en fonction de la température dans la MGLA - D'après [3].

En utilisant la même technique, Drelon [13] a vérifié que la dispersion de la MGLA sous forme de gouttes (de diamètre moyen supérieur à  $5\mu m$ ) ne modifie pas la proportion d'huile cristallisée.

La MGLA présentant une légère variabilité de composition en fonction des saisons et de la race bovine, les valeurs du taux de solide à  $4^{\circ}C$  et  $25^{\circ}C$  ont été mesurées pour notre lot de MGLA, toujours par RMN pulsée du proton. Ces valeurs sont en très bon accord avec les données de Boode et collaborateurs. Nous utiliserons donc par la suite les données du tableau 3.1 pour toute la gamme de température (de  $4$  à  $40^{\circ}C$ ).

L'évolution de  $k$  avec la température peut ainsi être retracée en fonction du taux de solide  $S$  dans les gouttes (figure 3.17 b). La fonction  $k(S)$  présente un maximum traduisant l'existence d'un taux optimum autour de 10-15% pour les gouttes de MGLA. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle pour laquelle Boode et collaborateurs [3] ont observé l'épaississement maximum de leurs émulsions : un taux de solide compris entre 1,5% et 8%.

### 3.1.2.c Types de contact et origine du maximum de $k$ .

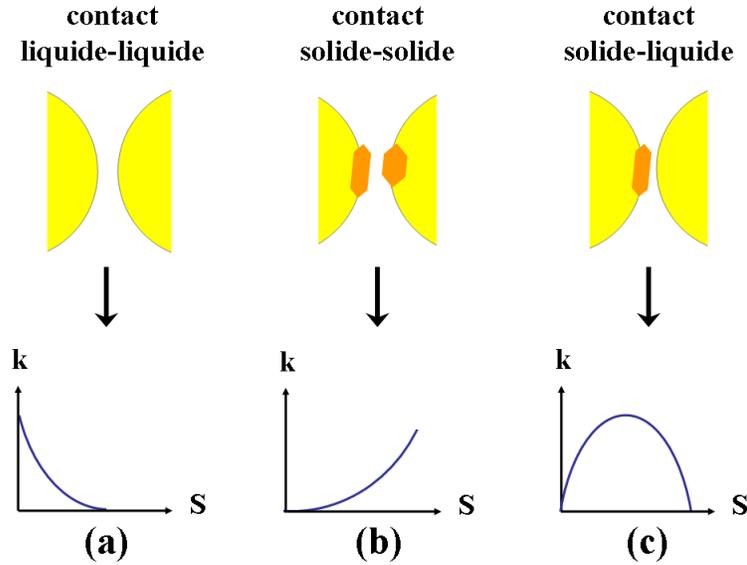
Nous cherchons maintenant à interpréter l'existence d'un taux de solide optimum dans le processus de coalescence partielle. Les gouttes étant partiellement cristallisées, une fraction  $\Gamma$  de leur surface est couverte de cristaux. Cette concentration surfacique est reliée à la concentration volumique globale  $S$  dans la goutte. Pour simplifier, nous considérons que  $\Gamma$  et  $S$  sont liées par une relation linéaire de type :

$$\Gamma(T) = AS(T) \quad (3.5)$$

où  $A$  est un paramètre contrôlé par la thermodynamique d'adsorption des cristaux à l'interface huile/eau.  $A$  est susceptible d'évoluer avec la température mais nous considérerons en première approximation qu'il reste constant dans la gamme réduite de température explorée.

La coalescence partielle de deux gouttes requiert le contact de deux surfaces partiellement recouvertes de cristaux. Trois cas de figure sont envisageables selon la nature du contact (figure 3.18) :

**a) coalescence induite par un contact liquide contre liquide :**  $k$  évoluerait comme  $(1 - \Gamma(T))^2 = (1 - AS(T))^2$  et serait une fonction décroissante de  $S$  (figure 3.18 (a)).



**FIG. 3.18** – Schématisation des trois types de contact possibles et de l'évolution de la vitesse de coalescence partielle  $k$  avec le taux de solide  $S$  à l'intérieur des gouttes d'huile.

b) **coalescence induite par un contact solide contre solide** :  $k$  évoluerait comme

$$\Gamma(T)^2 = (AS(T))^2 \text{ et } k(S) \text{ serait une fonction croissante de } S \text{ (figure 3.18 (b)).}$$

c) **coalescence induite par un contact solide contre liquide** :  $k$  évoluerait comme

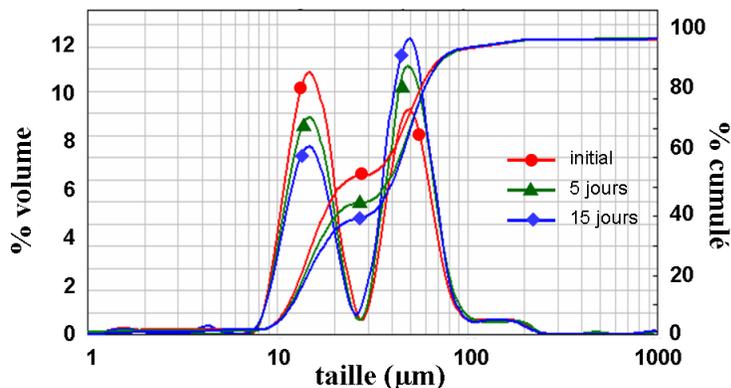
$$\Gamma(T)(1-\Gamma(T)) = AS(T)(1-AS(T)). \text{ Cette loi conduit à une fonction } k(S) \text{ présentant un maximum (figure 3.18 (c)).}$$

Seul le scénario c) est compatible avec le résultat de la courbe 3.17 b). Ainsi, le profil expérimental de la courbe  $k(S)$  suggère que le processus de coalescence partielle implique la formation de ponts irréversibles entre des zones **liquides** et des zones **crystallisées** de deux gouttes au contact. En ajustant le paramètre  $A$  à 4,5, la relation  $k \propto AS(T)(1 - AS(T))$  permet de rendre compte de manière satisfaisante de l'évolution de  $k(S)$  (figure 3.17 (b)).

Pour confirmer ce scénario, nous avons réalisé des mélanges contrôlés de gouttes liquides et semi-cristallisées. Le mélange 1 est composé d'une émulsion à base de MGLA ( $D(4, 3) = 15\mu m$ ) et d'une émulsion à base d'huile de colza ( $D(4, 3) = 55\mu m$ ), mélange de triglycérides totalement liquide à  $4^\circ C$ . Les diamètres moyens des deux émulsions sont choisis résolument différents pour que les deux populations puissent être distinguées en granulométrie laser<sup>1</sup>. Les émulsions sont fabriquées à chaud et stockées à  $4^\circ C$  séparément. Les gouttes de MGLA

<sup>1</sup>mode de calcul multimodal

cristallisent (taux de solide  $S \simeq 50\%$  à  $4^\circ C$ ) tandis que les gouttes d'huile de colza restent liquides. Le mélange est ensuite effectué à  $4^\circ C$  avec une fraction massique globale d'huile  $\phi = 45\%$  composée d'un mélange 1:1 volumique des deux populations de gouttes.



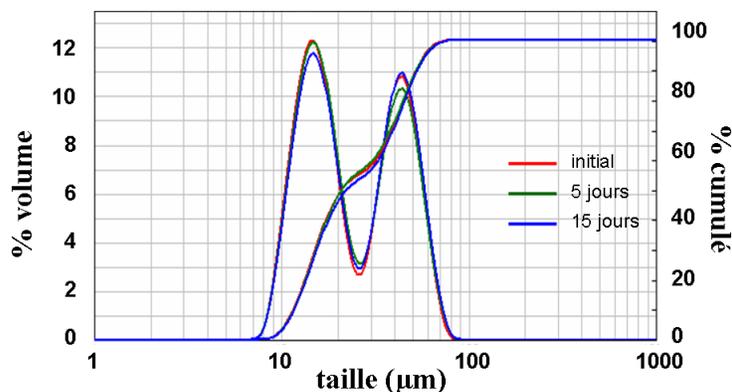
**FIG. 3.19** – Evolution de la distribution de tailles de gouttes dans un mélange de gouttes partiellement cristallisées (diamètre moyen  $15\mu m$ ) et de gouttes liquides (diamètre moyen  $50\mu m$ ).

On distingue clairement sur la figure 3.19 que la proportion de gouttes de diamètre  $15\mu m$  diminue au profit des gouttes de diamètre de  $55\mu m$ . Cette évolution ne peut s'expliquer que par l'existence d'événements de coalescence entre gouttes à caractère solide (MGLA) et liquide (huile de colza). Il est à noter que, compte tenu de la disproportion des volumes, la coalescence des gouttes de diamètre  $15\mu m$  et  $55\mu m$  engendre une nouvelle goutte de diamètre proche de  $55\mu m$ . Ceci explique la quasi non invariance de la position des pics aux grands diamètres.

Un second mélange est préparé comme précédemment. Le mélange 2 est cette fois-ci composé de deux émulsions à base de MGLA de diamètre  $15\mu m$  et  $50\mu m$ . La distribution reste cette fois inchangée durant quinze jours, prouvant que le phénomène de coalescence partielle est bien inhibé en présence d'un taux de solide trop important (figure 3.20).

### 3.1.2.d Influence de l'histoire thermique.

Jusqu'à présent, la cristallisation a toujours été induite à  $4^\circ C$ , puis les cristaux ont été partiellement fondus en chauffant le système à  $25^\circ C$  afin d'atteindre le taux de solide optimum. La question se pose alors de savoir si la coalescence partielle a lieu dans les émulsions à base de MGLA à  $25^\circ C$  sans cristallisation préalable à  $4^\circ C$ .



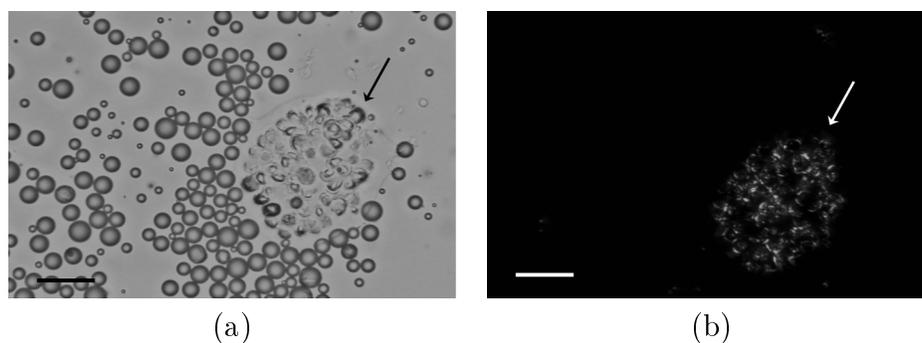
**FIG. 3.20** – Evolution de la distribution de tailles de gouttes dans un mélange de deux émulsions de gouttes partiellement cristallisées (diamètres moyens  $15\mu\text{m}$  et  $55\mu\text{m}$ ).

Une émulsion stabilisée par le caséinate de sodium, de diamètre  $D(4,3) = 15\mu\text{m}$ , de fraction massique  $\phi = 45\%$  et contenant  $0,5\%$  de tensio-actif (Tween 20) dans la phase aqueuse (c'est-à-dire la composition habituelle), est préparée (voir protocole § 2.4.2). Elle est ensuite stockée directement à  $25^\circ\text{C}$ , sur roue, dans un tube totalement rempli (voir protocole de stockage § 2.4.3), afin d'induire la cristallisation à cette température.

Après un stockage de sept jours à  $25^\circ\text{C}$ , l'émulsion est encore très fluide et visiblement non gélifiée. L'analyse de la distribution de tailles de gouttes montre la formation de quelques amas, mais en nombre insuffisant pour engendrer une structure de gel. L'observation en microscopie optique (figure 3.21 (a)) confirme la présence de nombreuses gouttes libres (émulsion initiale) et de seulement quelques amas de gouttes connectées par coalescence partielle. Le processus de coalescence partielle n'a donc pas eu lieu massivement bien que le stockage ait lieu à la température optimale précédemment définie.

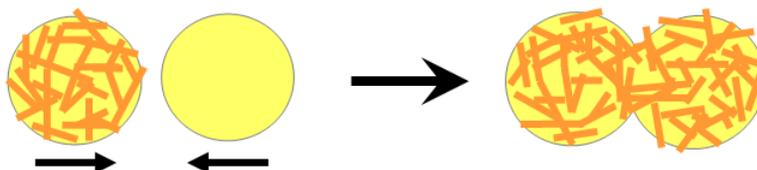
L'observation en lumière polarisée permet de comprendre l'origine de ce paradoxe. Le cliché de la figure 3.21 (b) montre en effet l'absence de cristaux dans les gouttes libres traduisant un phénomène de surfusion. En revanche, l'amas issu du processus de coalescence partielle est visiblement biréfringent, ce qui prouve la présence de cristaux dans les gouttes.

La cristallisation ne se produit pas de façon homogène dans une émulsion [14, 15], entraînant la coexistence de gouttes cristallisées et de gouttes liquides. Lorsqu'une goutte cristallisée rencontre une goutte non cristallisée, le cristal au contact de la matière liquide active immédiatement la cristallisation dans la goutte surfondue (mécanisme de nucléation



**FIG. 3.21** – Formation d'amas (flèche) par coalescence partielle à  $25^{\circ}\text{C}$  sans précristallisation à  $4^{\circ}\text{C}$ . Photographie en microscopie optique ((a) : lumière blanche; (b) : lumière polarisée). De nombreuses gouttes ne contiennent pas de cristaux (phénomène de surfusion) et sont dans un état dispersé. Les amas sont formés de gouttes partiellement cristallisées (barre d'échelle  $50\mu\text{m}$ ).

hétérogène), bloquant ainsi le processus de relaxation de forme. Il en résulte la formation d'un lien rigide entre deux gouttes à l'état solide (figure 3.22).



**FIG. 3.22** – Formation d'un lien rigide par cristallisation hétérogène induite dans une goutte surfondue par contact avec une goutte cristallisée.

Ce mécanisme de formation des connexions doit conduire lui aussi à la gélification des émulsions avec une cinétique très lente à  $25^{\circ}\text{C}$  dans des systèmes à base de MGLA. Pour obtenir rapidement l'état de gel, il est donc nécessaire de cristalliser préalablement les émulsions à  $4^{\circ}\text{C}$ , avant de les rechauffer à  $25^{\circ}\text{C}$ , afin de limiter le phénomène de surfusion. L'histoire thermique de l'émulsion est donc un paramètre fondamental dans le déroulement du processus de coalescence partielle. Celle-ci contrôle en effet la cinétique de formation des cristaux à l'intérieur des gouttes et donc la cinétique de gélification.

### 3.1.3 Influence de la composition de l'interface.

Le taux de solide n'est pas le seul paramètre ayant une influence sur la coalescence partielle. Les émulsions de MGLA sont stabilisées par le caséinate de sodium qui forme

un film protéique à l'interface. Les interactions latérales entre protéines adsorbées rendent ce film très résistant, mais la présence de tensio-actif peut considérablement modifier les propriétés du film.

### 3.1.3.a Observations expérimentales.

Considérons une émulsion MGLA-dans-eau, stabilisée par le caséinate de sodium, de diamètre  $D(4,3) = 15\mu m$ , de fraction massique  $\phi = 45\%$ , sans tensio-actif dans la phase aqueuse. Cette émulsion reste stable à  $4^\circ C$  lors de la cristallisation d'une partie de l'huile. Soumise à un tempérage à  $T_p = 25^\circ C$  pendant 120 minutes, l'émulsion reste fluide ( $G' \approx 10Pa$ ) et sa distribution granulométrique est inchangée. L'émulsion est restée stable vis-à-vis de la coalescence partielle, contrairement à ce qui est observé dans la même émulsion contenant  $0,5\%m$  de tensio-actif.

Pour quantifier l'influence du tensio-actif sur le processus de coalescence partielle, on fait varier sa concentration massique dans la phase aqueuse de  $0\%$  à  $5\%$ , en gardant la concentration en protéine constante à  $3,5\%m$  (voir protocole § 2.4.2).

Le rapport  $R_m$  du nombre de moles de tensio-actif à celui de caséinate de sodium peut être déterminé à partir des concentrations massiques de tensio-actif ( $[tensio - actif]_m$ ) et de protéines ( $[protéine]_m$ ) dans la phase aqueuse :

$$R_m = \frac{n_{tensio-actif}}{n_{protéine}} = \frac{[tensio - actif]_m}{M_{tensio-actif}} \frac{M_{protéine}}{[protéine]_m} \quad (3.6)$$

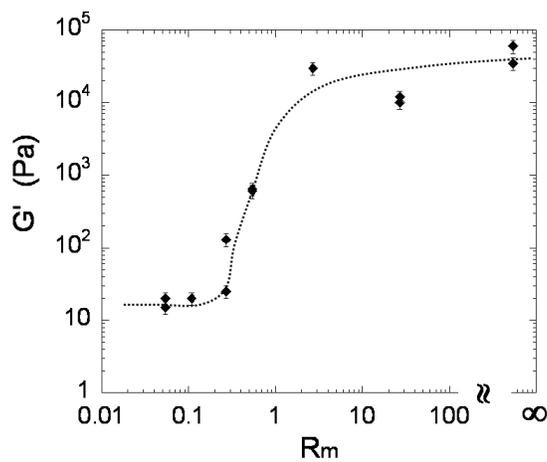
$M_{tensio-actif}$  et  $M_{protéine}$  étant respectivement les masses molaires du tensio-actif (Tween 20 ;  $1228g.mol^{-1}$ ) et de la protéine (caséinate de sodium ;  $23300g.mol^{-1}$ ). Le rapport molaire varie ainsi de 0 à 27 (tableau 3.2).

$[tensio-actif]_m$ ( $\%m$ )	0	0,01	0,02	0,05	0,1	0,5	5
$R_m$	0	0,05	0,11	0,27	0,54	2,71	27,11

**TAB. 3.2** – Correspondance entre la concentration massique en tensio-actif et le rapport molaire  $R_m$  pour une émulsion contenant  $3,5\%m$  de caséinate de sodium en phase aqueuse.

A cette série d'émulsions s'ajoute une émulsion ( $D(4,3) = 15\mu m$ ,  $\phi = 45\%m$ ) stabilisée uniquement par le tensio-actif ( $[protéine]_m = 0\%m$ ,  $R_m \rightarrow \infty$ ), préparée selon le protocole décrit dans le chapitre 2 (§ 2.4.2).

Après stockage à  $4^\circ C$  pendant 15 heures, durant lequel toutes les émulsions restent stables, ces dernières sont soumises à un tempérage, dans le rhéomètre, à  $T_p = 25^\circ C$  pendant 30 minutes. L'évolution du module élastique  $G'$  au retour à  $4^\circ C$  en fonction du rapport  $R_m$  est représenté sur la figure 3.23.



**FIG. 3.23** – Evolution expérimentale du module élastique du gel en fonction de de la composition de la phase aqueuse, après un cycle de tempérage à  $T_p = 25^\circ C$  et  $t_p = 30min$ .

En dessous d'une valeur seuil de  $R_m$  ( $R_m = 0,3$ ), les émulsions ne gélifient pas. Au delà de cette valeur,  $G'$  augmente jusqu'à atteindre une valeur de saturation ( $G' = 40.10^3 Pa$ ). Pour que l'instabilité ait lieu, le tensio-actif doit donc être présent en quantité suffisante.

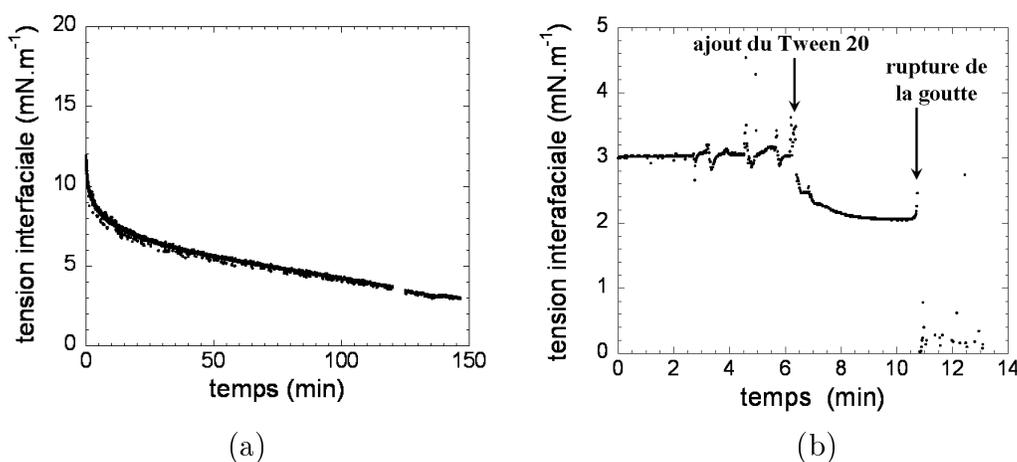
### 3.1.3.b Interprétation.

**Déplacement des protéines par le tensio-actif.** Le tensio-actif Tween 20 est connu pour déplacer les protéines adsorbées aux interfaces huile-eau. Ce tensio-actif non-ionique interagit peu avec les caséines en phase aqueuse [16,17]. Même en très faible quantité ( $R_m < 1$ ), il s'adsorbe préférentiellement à l'interface, dans les défauts du film protéique [18]. Cette adsorption entraîne le déplacement progressif des protéines lorsque  $R_m$  augmente.

On peut vérifier que le tensio-actif Tween 20 s'adsorbe effectivement à l'interface huile-eau initialement stabilisée par une couche de caséinate de sodium. Pour cela, nous effec-

tuons des mesures de tension interfaciale  $\gamma_{int}$  par la méthode de la goutte pendante<sup>2</sup>. La MGLA étant partiellement cristallisée à température ambiante et aucun système simple de thermostatisation ne pouvant être adapté sur notre dispositif expérimental (pour des raisons d'encombrement stérique), les mesures de tension interfaciale sont rendues impossibles sur cette huile. Les expériences sont donc conduites avec l'huile de colza, mélange de triglycérides totalement liquide à température ambiante, dont le comportement est supposé comparable à celui de la MGLA.

Une goutte d'huile de colza est formée au bout de la seringue dans une phase aqueuse contenant 4,3%*m* de caséinate de sodium (concentration massique à l'issue de la dilution des émulsions à la fraction massique  $\phi = 50\%$ ; étape 3 (stockage) du protocole §2.4.2). La figure 3.24 (a) montre l'évolution de la tension interfaciale  $\gamma_{int}$  avec le temps. L'adsorption du caséinate de sodium est lente et  $\gamma_{int}$  atteint une valeur d'équilibre ( $\gamma_{int} = 3\text{mN.m}^{-1}$  au bout de 150 minutes. Une fois l'équilibre atteint, le Tween 20 est ajouté délicatement dans la phase aqueuse à l'aide d'une seringue. Les concentrations massiques en tensio-actif et caséinate de sodium sont alors respectivement 0,5%*m* et 3,5%*m*. Cette injection entraîne une diminution immédiate de la tension interfaciale (figure 3.24 (b)). La chute de  $\gamma_{int}$ , qui finit par provoquer la rupture de la goutte, traduit l'adsorption du tensio-actif à l'interface.



**FIG. 3.24** – (a) Evolution de la tension interfaciale  $\gamma_{int}$  lors de l'adsorption du caséinate de sodium (4,3%*m*) et (b) lors de l'ajout du tensio-actif Tween 20 à 0,5%*m* (l'origine des temps est choisie arbitrairement après avoir atteint l'équilibre).

<sup>2</sup>Puisque nous travaillons avec une goutte d'huile formée en phase aqueuse, la goutte est en l'occurrence montante

La quantité de tensio-actif nécessaire pour déplacer totalement la protéine dépend de la nature de l'huile. En effet, dans une émulsion hexadécane-dans-eau, stabilisée par la  $\beta$ -caséine (0,5%*m* en phase aqueuse), le déplacement total de la protéine a été observé pour un rapport molaire  $R_m = 17 \pm 1$  [19]. Cette valeur passe à 40 si l'hexadécane est remplacé par de l'huile de soja [17]. Dans le cas d'une interface eau-trioléine (famille des triglycérides), le déplacement total est observé pour  $R_m = 84$  [20].

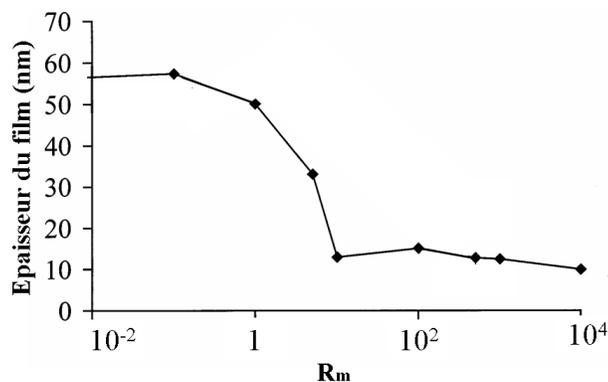
La valeur du rapport molaire entraînant le déplacement total du caséinate de sodium par le Tween 20 à une interface MGLA-eau n'a pas été reportée dans la littérature. Il n'est cependant pas nécessaire que le déplacement des protéines soit total pour que les propriétés des interfaces initialement stabilisées par les protéines soient altérées.

### Conséquences de la modification de l'interface.

**Conséquences pour le film protéique.** L'adsorption du tensio-actif a pour première conséquence de rompre les interactions latérales entre protéines [21]. Le film protéique devient plus fluide et les espèces adsorbées peuvent alors diffuser librement sur l'interface. Krägel et collaborateurs [22] ont par exemple mesuré des coefficients de diffusion non nuls dans un film air-eau-air, stabilisé par la  $\beta$ -caséine ( $1.10^{-6}mol.L^{-1}$ ), au delà d'une concentration de Tween 20 égale à  $5.10^{-6}mol.L^{-1}$ , correspondant à un rapport molaire  $R_m = 5$ . Or, à cette valeur, la désorption de la protéine n'est pas encore totale.

L'apparition de domaines de tensio-actif non-ionique à l'interface entraîne de plus une diminution de l'épaisseur du film interfacial. En effet, les tensio-actifs de faible poids moléculaire forment une monocouche d'épaisseur plus faible que celle constituée par des macromolécules comme les protéines et les interactions répulsives d'origine stérique et électrostatiques sont modifiées. L'épaisseur d'un film air-eau-air stabilisé par la  $\beta$ -caséine ( $1.10^{-6}mol.L^{-1}$ ) passe ainsi de  $55nm$ , en absence de tensio-actif Tween 20 ( $R_m = 0$ ), à  $14nm$  pour  $R_m = 10$  (figure 3.25) [22].

**Conséquences sur les propriétés de mouillage.** Lorsqu'une dispersion de cristaux lipidiques dans une phase huileuse liquide est mise en contact avec une solution aqueuse de tensio-actif, le transfert des cristaux de la phase huileuse vers la phase aqueuse est parfois observé. L'application industrielle de cette technique d'extraction est connue sous



**FIG. 3.25** – Épaisseur du film stabilisé par un mélange  $\beta$ -caséine/Tween 20 en fonction du rapport molaire  $R_m$ , avec  $1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\beta$ -caséine dans une solution tampon de phosphate de sodium ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7$ ) - Adapté de [22].

le nom de *procédé Lanza*, du nom de son inventeur. En 1905, Lanza breveta l'utilisation de solutions aqueuses de tensio-actifs pour extraire les cristaux de stéarine (triglycéride à haut point de fusion) d'une phase oléique (triglycéride à bas point de fusion) [23].

Le tensio-actif augmente donc le mouillage des cristaux par la phase aqueuse. Nous n'avons pas observé la présence de cristaux libres dans la phase continue dans nos échantillons, mais il est probable que la présence du Tween 20 facilite la protubérance des cristaux à l'interface.

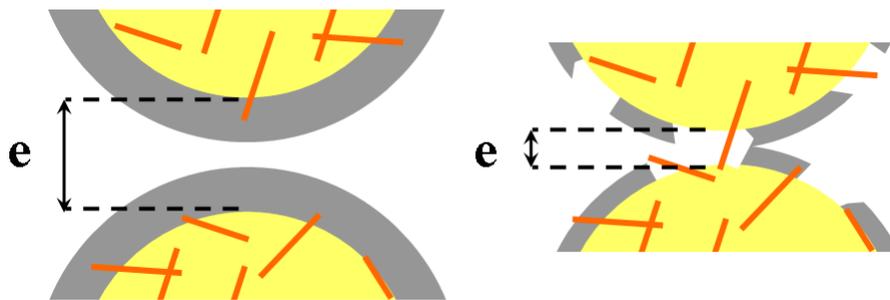
**Conséquences pour la coalescence partielle.** Pour que le phénomène de coalescence partielle ait lieu, il est nécessaire :

- qu'un cristal puisse protubérer dans la phase aqueuse, donc que la monocouche à l'interface ne soit pas trop rigide ;
- que le cristal protubère sur une distance assez grande pour pouvoir percer le film interfacial séparant deux gouttes de l'émulsion ;

On peut ainsi supposer que la réduction des interactions latérales entre protéines adsorbées favorise la coalescence en rendant les interfaces plus fluides. L'ajout de tensio-actif permet en même temps d'augmenter le mouillage des cristaux par la phase aqueuse et de réduire l'épaisseur du film interfacial, augmentant ainsi la probabilité de formation d'un pont huileux entre gouttes.

Ainsi, la présence du tensio-actif à l'interface induit plusieurs types de modifications au niveau de l'interface qui de façon concomitante favorisent le processus de coalescence

partielle (figure 3.26) et permettent d'obtenir des gels.



**FIG. 3.26** – *Le déplacement d'une partie des protéines par le tensio-actif de faible poids moléculaire facilite l'accessibilité des cristaux à l'interface et réduit l'épaisseur  $e$  du film séparant deux gouttes d'émulsion.*

### 3.1.3.c Cas des émulsions à base de Beurre de Cacao.

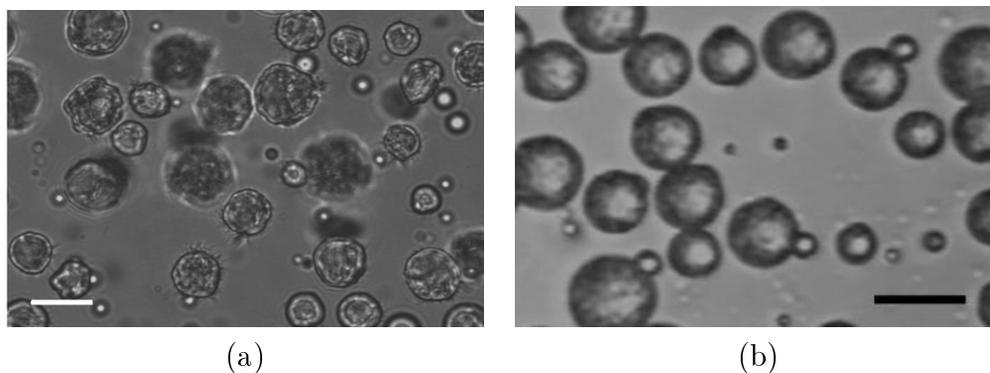
Les émulsions à base de BC étudiées précédemment (§3.1.2) ne contiennent pas de tensio-actif dans la phase aqueuse. Or, nous avons observé que le traitement thermique entraîne la gélification des émulsions par coalescence partielle. Contrairement aux émulsions à base de MGLA, il n'est donc pas nécessaire de modifier les propriétés du film interfacial par ajout de tensio-actif pour que le processus de gélification ait lieu.

Cette différence peut s'expliquer par la taille ou la mouillabilité interfaciale des cristaux dans les gouttes de BC. La figure 3.27 montre, en effet, que les aspérités de surfaces sont beaucoup plus saillantes dans les émulsions de BC que dans les émulsions de MGLA. Ainsi, les cristaux de BC seraient capables de percer des films interfaciaux plus épais que les cristaux de MGLA.

### 3.1.4 Influence de la fraction massique en huile.

Notre étude a porté jusqu'à présent sur des émulsions de MGLA de fraction massique  $\phi$  constante et égale à 45%. Ces émulsions sont cinétiquement stables à 4°C et le phénomène de coalescence partielle est induit par un tempéragé, avec un maximum d'efficacité pour une température de plateau  $T_p = 25^\circ\text{C}$ .

Afin d'étudier l'influence de la fraction massique, une émulsion à base de MGLA, de diamètre  $D(4,3) = 15\mu\text{m}$ , est préparée (voir protocole § 2.4.2). Cette émulsion est diluée à



**FIG. 3.27** – Photographies obtenues en microscopie optique d'une émulsion de beurre de cacao (a) et de MGLA (b) dans l'eau - barre d'échelle 20 $\mu$ m.

chaud ( $T > 40^{\circ}\text{C}$ ) à des fractions massiques allant de 5% à 60%. Ces dilutions sont effectuées en gardant constantes les concentrations du caséinate de sodium (3,5% $m$ ) et du tensio-actif (Tween 20 ; 0,5% $m$ ) dans la phase aqueuse.

Les émulsions ainsi préparées sont refroidies à  $4^{\circ}\text{C}$  pendant 15 heures, dans des tubes totalement remplis et placés sur roue pour éviter le crémage (voir § 2.4.3).

### 3.1.4.a Comportement des émulsions de fraction massique $\phi$ supérieure à 50%.

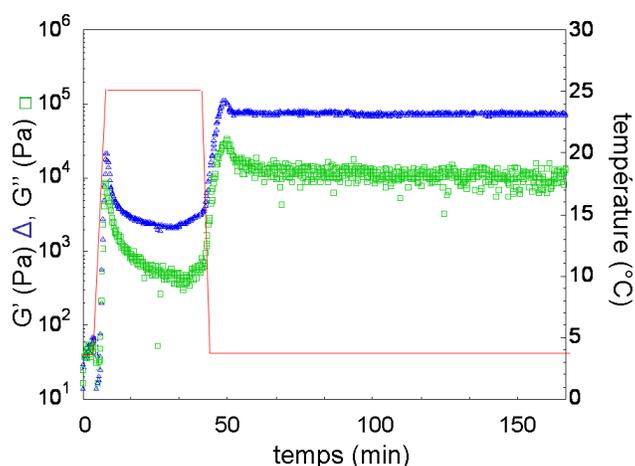
**Stabilité à la cristallisation.** Les émulsions de MGLA stabilisées par le mélange caséinate de sodium/Tween 20 de fraction massique supérieure à 50% sont stables pendant au moins cinq jours à une température  $T > 40^{\circ}\text{C}$  (MGLA totalement liquide). Le refroidissement à  $4^{\circ}\text{C}$  entraîne cependant un épaissement visible des échantillons. Une analyse de la distribution de tailles par granulométrie laser révèle la présence d'amas formés par coalescence partielle. Cette déstabilisation peut avoir au moins deux origines.

1. La coalescence partielle est très probable lorsque le contact est de type "solide contre liquide". La proportion d'huile cristallisée à  $4^{\circ}\text{C}$  est certes élevée mais 50% de l'huile est encore liquide, offrant la possibilité d'établir ce type de contact. Et le nombre de contacts étant une fonction croissante de la concentration en gouttes, les contacts de types solide contre liquide ont des chances de se produire à  $4^{\circ}\text{C}$  dans les émulsions à fraction massique élevée.
2. Dans l'étude qui a précédé, nous avons montré qu'à l'état dilué le contact de type solide contre solide entre deux gouttes semi-cristallisées est peu favorable à la coa-

lescence partielle (voir § 3.1.2.c). Cependant, des contraintes locales de compression entre gouttes apparaissent aux fractions massiques élevées facilitant le perçage des films par les cristaux saillants [24].

Bien que les émulsions soient partiellement déstabilisés à  $4^{\circ}C$ , nous avons tout de même étudié l'effet du tempérage.

**Stabilité au tempérage.** L'application d'un cycle de tempérage ( $T_p = 25^{\circ}C$ ,  $t_p = 30min$ ) aux émulsions à fraction massique élevée entraîne leur gélification (figure 3.28).



**FIG. 3.28** – Evolution des modules élastique et visqueux d'une émulsion de MGLA, à fraction massique élevée ( $\phi = 60\%$ ), lors d'un cycle de tempérage ( $T_p = 25^{\circ}C$ ,  $t_p = 30min$ ).

L'évolution de  $G'$  au plateau est assez différente de celle des émulsions à fraction massique plus faible (figure 3.6).  $G'$  augmente brusquement, passant de  $40Pa$  à  $20 \cdot 10^3 Pa$ , pendant la rampe de montée en température. Cette évolution reflète l'augmentation très rapide de la connectivité des gouttes, avant même que le taux de solide optimum ne soit atteint. Le système adopte une structure bicontinue lorsque le plateau de tempérage est atteint. Cette bicontinuité est confirmée par l'observation d'un échantillon à l'étuve : porté de  $4^{\circ}C$  à  $25^{\circ}C$ , l'échantillon n'est conservé que 3 minutes (pour la thermostatisation) à cette température avant d'être placé à une température supérieure à  $40^{\circ}C$ . La fusion des cristaux d'huile entraîne une séparation macroscopique totale des phases. De façon surprenante,  $G'$  diminue régulièrement pendant le plateau pour atteindre  $3 \cdot 10^3 Pa$ . La fusion d'une partie de l'huile rend le réseau de cristaux moins cohésif et provoque sa relaxation progressive.

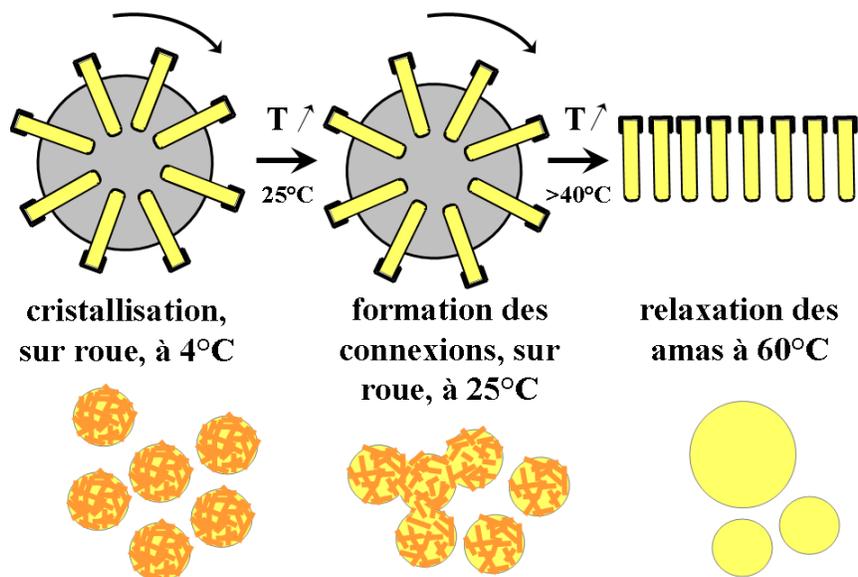
Ce phénomène a été observé lors du tempérage d'émulsions foisonnées (crème Chantilly), systèmes dans lesquels le réseau de gouttes connectées par coalescence partielle est déjà constitué avant l'application du tempérage [25]. La recristallisation de l'huile au retour à  $4^{\circ}C$  redonne au gel une fermeté très élevée.

### 3.1.4.b Comportement des émulsions de fraction massique $\phi$ inférieure à 50%.

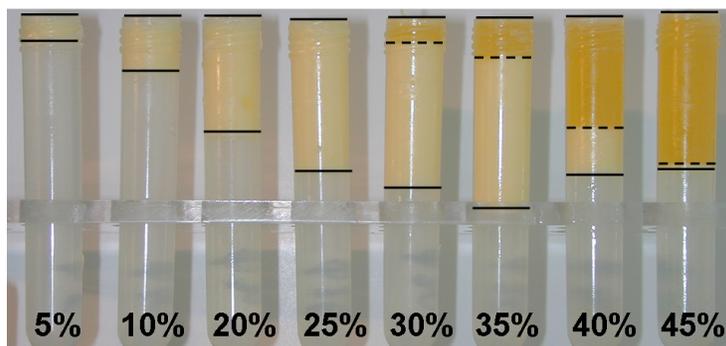
Comme cela a déjà été décrit au paragraphe 3.1.1, les émulsions préparées à des fractions massiques inférieures à 50% ne présentent aucun signe de déstabilisation à  $4^{\circ}C$ , la distribution de tailles de gouttes restant inchangée. Cependant, les émulsions les plus diluées ( $\phi < 40\%$ ) ont tendance à crêmer rapidement ce qui rend l'exploitation des données rhéologiques hasardeuse. L'étude de l'influence de la fraction massique pour  $\phi < 40\%$  se limitera donc à des observations macroscopiques qualitatives. Les émulsions préparées à différentes fractions massiques sont placées sur roue à  $4^{\circ}C$ , à  $15tr/min$  et en prenant la précaution de ne pas avoir de bulle d'air dans le tube. Après la cristallisation partielle de la MGLA, les émulsions sont portées à  $25^{\circ}C$ , dans une étuve, toujours sur roue afin de limiter le crémage (figure 3.29) et pendant une durée  $t_p = 120min$ . Pour révéler l'éventuelle formation d'amas par coalescence partielle, les échantillons sont alors directement placés dans une étuve à  $T > 40^{\circ}C$  de façon à faire fondre la MGLA totalement. La relaxation de forme des amas entraîne la formation d'une couche d'huile relarguée au sommet de l'échantillon, révélant l'importance du phénomène de coalescence partielle.

La figure 3.30 montre l'état final d'une série d'émulsions de fraction massique variant de 5% à 45%. On observe la présence d'une couche d'huile relarguée seulement pour les fractions massiques supérieures à 30%. En dessous de cette fraction seuil, les gouttes ne coalescent pas, comme en témoigne l'invariance de la distribution de tailles, mesurée par granulométrie laser après le traitement.

Cette étude révèle donc que la gélification des émulsions par coalescence partielle requiert une fraction minimale en gouttes d'huile cristallisable. Ainsi, pour les émulsions de MGLA, de diamètre moyen  $D(4,3) = 15\mu m$ , stabilisées par le caséinate de sodium (3,5%*m*) et un tensio-actif (Tween 20 ; 0,5%*m*), la fraction seuil est d'environ 30%*m*. La coalescence partielle nécessite le contact des gouttes et en dessous de la fraction seuil, le nombre de contacts devient insuffisants pour que le phénomène soit détectable à l'échelle de temps de



**FIG. 3.29** – *Protocole de gélification à l'étuve. Les émulsions de MGLA, partiellement cristallisée à 4°C, sont placées à 25°C, toujours sur roue pour s'affranchir du crémage. La formation d'amas par coalescence partielle est détectée après relaxation des amas à 60°C.*



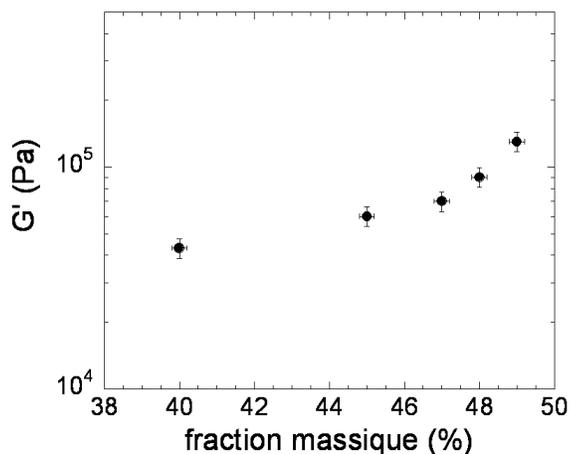
**FIG. 3.30** – *Effet de la fraction massique en huile sur la coalescence partielle. L'huile relarguée traduit la formation de connexions entre gouttes par coalescence partielle (les traits sont des guides visuels).*

l'expérience ( $t_p$ ). De plus, la coalescence partielle est probablement favorisée par l'apparition de contraintes locales de compression facilitant le perçage du film interfacial par les cristaux saillants. Ces contraintes sont susceptibles d'augmenter avec la fraction massique.

Il existe une gamme de fraction massique intermédiaire ( $40\% < \phi < 50\%$ ) pour laquelle les émulsions restent stables à 4°C et ne présentent pas de crémage rapide en raison de leur viscosité intrinsèquement élevée. Pour de tels systèmes, l'étude rhéologique peut être menée sans avoir à craindre les artefacts engendrés par le crémage. Les émulsions sont

soumises à un tempéragé à  $T_p = 25^\circ C$  pendant une durée  $t_p = 300min$  suffisante pour atteindre la connectivité maximale (révélée par la séparation complète des phases aqueuse et huileuse lorsque l'échantillon est chauffé à  $T > 40^\circ C$ ).

La figure 3.31 montre l'évolution du module élastique final après retour à  $4^\circ C$ , en fonction de la fraction massique  $\phi$ . L'évolution croissante avec  $\phi$  traduit l'augmentation de la connectivité des gouttes. Le nombre de liens potentiels est, en effet, d'autant plus important que la fraction  $\phi$  augmente.



**FIG. 3.31** – Evolution expérimentale du module élastique final du gel en fonction de la fraction massique en huile dans l'émulsion, après un cycle de tempéragé à  $T_p = 25^\circ C$  et  $t_p = 300min$ .

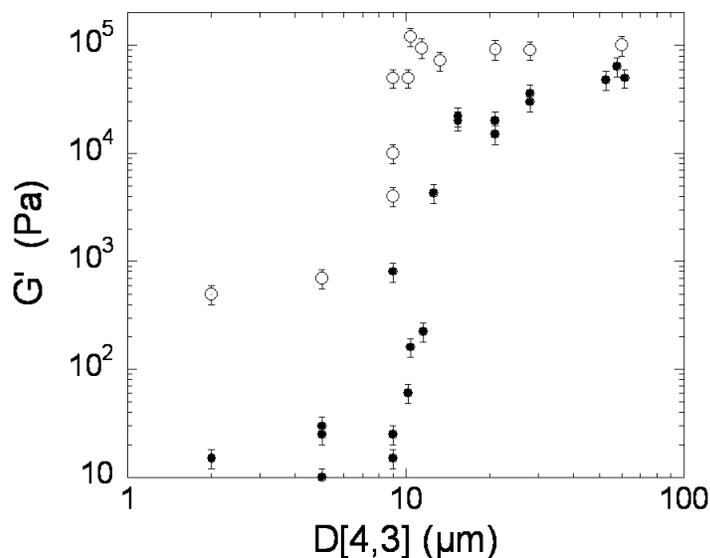
La fraction des gouttes influe donc sur la probabilité de contacts, préalable indispensable au processus de coalescence partielle, ainsi que sur le nombre maximal de liens susceptibles d'être formés. Il s'agit donc d'un paramètre essentiel pour le contrôle de la rigidité du gel.

### 3.1.5 Influence de la taille des gouttes.

Toutes choses égales par ailleurs, nous faisons varier le diamètre moyen  $D(4,3)$  des émulsions de  $2\mu m$  à  $50\mu m$  (voir chapitre 2, § 2.4.2). La fraction massique en huile, les concentrations massiques en caséinate de sodium et en Tween 20 restent constantes et respectivement égales à 45%, 3,5% et 0,5%.

## 3.1.5.a Données expérimentales.

**Caractérisation rhéologique.** Après cristallisation à  $4^{\circ}\text{C}$  pendant 15 heures, les émulsions sont soumises à un tempérage à  $T_p = 25^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes. La figure 3.32 représente l'évolution du module élastique  $G'$  du matériau mesuré au retour à  $4^{\circ}\text{C}$  en fonction du diamètre moyen  $D(4,3)$ . Il apparaît que  $G'$  subit une transition très franche lorsque le diamètre est proche de  $10\mu\text{m}$ . Ainsi, la valeur de  $G'$  augmente de trois décades lorsque le diamètre passe de  $9\mu\text{m}$  à  $15\mu\text{m}$ . La tendance est confirmée pour une durée de tempérage  $t_p = 300\text{min}$  avec la même transition abrupte au voisinage de  $10\mu\text{m}$ .



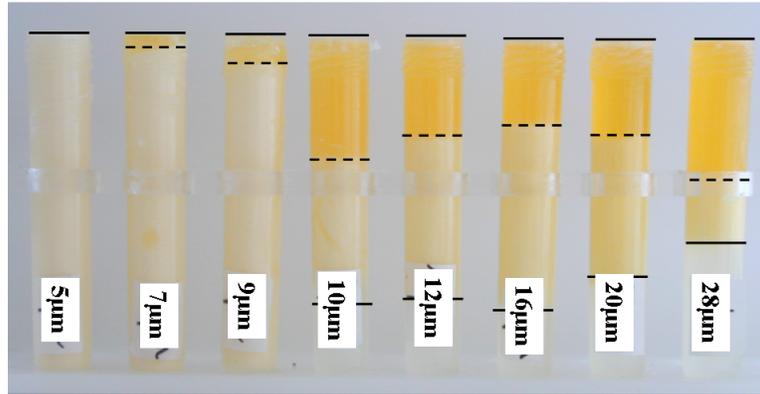
**FIG. 3.32** – Evolution du module élastiques  $G'$  de l'émulsion après tempérage à  $T_p = 25^{\circ}\text{C}$  pendant  $t_p = 30\text{min}$  (●) et  $t_p = 300\text{min}$  (○).

**Observations macroscopiques.** Afin de confirmer l'existence d'une transition liée à la taille des gouttes et de s'assurer que ce comportement n'est pas lié à d'éventuels artefacts (dus au crémage, par exemple), les expériences de gélification ont été reproduites avec des échantillons placés sur roue.

Une série d'émulsions, de diamètre moyen de gouttes allant de  $5\mu\text{m}$  à  $28\mu\text{m}$ , est préparée comme précédemment. Les émulsions sont soumises à un tempérage à  $25^{\circ}\text{C}$  à l'étuve, pendant 180 minutes (voir figure 3.29).

La formation d'amas de gouttes connectées par coalescence partielle est mise en évidence par l'apparition d'une couche d'huile macroscopique lorsque les échantillons sont portés

à  $60^{\circ}\text{C}$ . La photographie de la figure 3.33 révèle une variation franche de la quantité d'huile relarguée lorsque le diamètre passe de  $9\mu\text{m}$  à  $10\mu\text{m}$ . La couche d'huile relarguée est significativement plus épaisse pour  $D(4,3) \geq 10\mu\text{m}$ , traduisant un nombre d'événements de coalescence partielle beaucoup plus important.



**FIG. 3.33** – *Effet de la taille moyenne des gouttes d'huile sur la coalescence partielle. L'huile relarguée traduit la formation de connexions par coalescence partielle (les traits sont des guides visuels).*

Il existe donc bien une transition entre un régime où la coalescence partielle est très lente et un régime où la coalescence se produit de façon rapide et conduit à la formation de gels très rigides. Dans les conditions expérimentales explorées, cette transition se produit pour un diamètre proche de  $10\mu\text{m}$ .

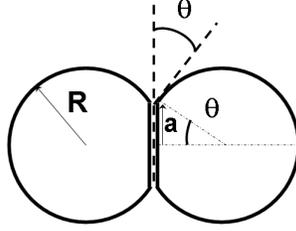
### 3.1.5.b Interprétations.

Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour en expliquer l'origine.

**Surface des zones de contact.** Lorsque deux gouttes d'émulsion, de rayon  $R$ , sont en contact, un film liquide plat se forme entre elles. La zone de contact est un disque de rayon  $a$  (figure 3.34). Si  $\theta$  est l'angle de contact à la jonction entre l'interface libre et l'interface impliquée dans le film de contact, le rayon de la zone de contact est donné par

$$a = R \sin \theta \quad (3.7)$$

La surface  $S_c = \pi a^2$  de contact entre deux gouttes est proportionnelle à  $R^2$ . Si  $\theta$  reste invariant,  $S_c$  augmente donc avec la taille des gouttes.



**FIG. 3.34** – Deux gouttes d'émulsion, de rayon  $R$ , en contact (angle de contact  $\theta$ ) sur une zone circulaire de rayon  $a$ .

Nous avons vu que la configuration la plus favorable pour que la coalescence se produise est qu'une surface recouverte par des cristaux de la première goutte entre en contact avec une surface liquide de la seconde goutte (§ 3.1.2.c). Sur la surface  $S_c$ , la probabilité  $\mathcal{P}$  pour que cette situation se produise est donnée par :

$$\mathcal{P} \propto \Gamma S_c \times (1 - \Gamma) S_c \propto S_c^2 \propto R^4 \quad (3.8)$$

où  $\Gamma$  est la fraction de surface couverte par les cristaux.

Si  $\mathcal{N}$  représente le nombre total de contacts possibles entre les gouttes de l'émulsion, la probabilité totale  $\mathcal{P}_{tot}$  de former un lien par coalescence partielle, si aucun lien n'existe est :

$$\mathcal{P}_{tot} \propto \mathcal{N} \mathcal{P} \propto \mathcal{N} R^4 \quad (3.9)$$

Considérons maintenant deux émulsions, de même fraction volumique, et de rayons moyens  $R_1$  et  $R_2$ , avec  $R_1 < R_2$ . Si  $N_1$  et  $N_2$  sont le nombre de gouttes respectivement dans l'émulsion 1 et dans l'émulsion 2,  $N_1$  et  $N_2$  sont liés par la relation de conservation du volume :

$$N_2 = \frac{R_1^3}{R_2^3} N_1 \quad (3.10)$$

A fraction volumique fixée, la coordonnée  $z$  d'une goutte (*i.e.* son nombre de voisins) est fixée et est indépendante du rayon. Le nombre de contacts dans l'émulsion  $i$  est donc  $\mathcal{N}_i = \frac{z}{2} N_i$ . La probabilité totale dans l'émulsion  $\mathcal{P}_{tot,i}$  devient alors :

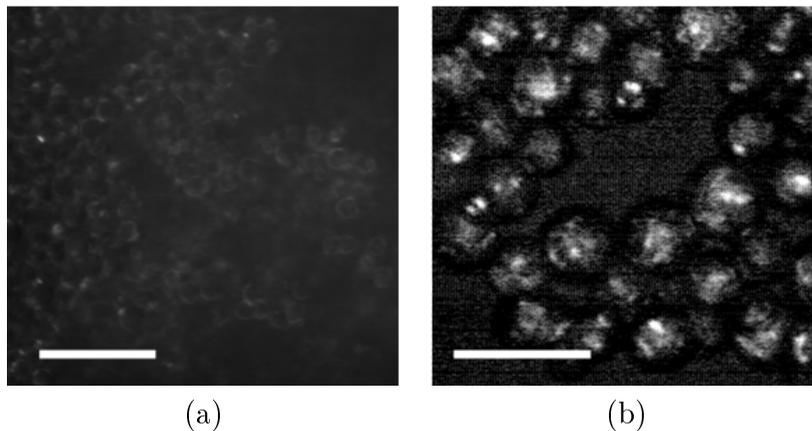
$$\mathcal{P}_{tot,i} \propto \frac{z}{2} N_i \mathcal{P}_i \propto N_i R_i^4 \quad (3.11)$$

avec  $i = 1, 2$ . La relation (3.10) permet d'écrire que  $\mathcal{P}_{tot,2} \propto N_1 R_1^3 R_2$ . Sachant que  $R_1 < R_2$  :

$$\mathcal{P}_{tot,1} \propto N_1 R_1^4 < \mathcal{P}_{tot,2} \propto N_1 R_1^3 R_2 \quad (3.12)$$

Ce raisonnement permet d'expliquer pourquoi la cinétique de formation des liens dans les émulsions est d'autant plus rapide que la taille des gouttes augmente. Il ne permet cependant pas d'expliquer la transition franche du module élastique à un rayon donné (environ  $5\mu m$ ) observée expérimentalement.

**Structure du réseau cristallin.** Pour être capable d'établir une connexion par coalescence partielle, un cristal doit avoir une taille suffisante pour percer le film interfacial séparant les deux gouttes. Or le diamètre des gouttes influe sur la dimension caractéristique des cristaux. Les photographies de la figure 3.35, obtenues après un stockage prolongé (15 heures) des émulsions à  $4^\circ C$ , montrent en effet que les gouttes de faible diamètre (a) apparaissent faiblement biréfringentes par rapport aux gouttes de diamètre plus grand (b), reflétant ainsi la différence de taille caractéristique des cristaux.



**FIG. 3.35** – Photographies obtenues en microscopie à lumière polarisée à  $4^\circ C$  : (a) cristaux faiblement biréfringents dans des gouttes de  $5\mu m$  ; (b) réseau d'aiguilles imbriquées les unes dans les autres dans des gouttes de  $13\mu m$  - barre d'échelle  $25\mu m$ .

Lopez et collaborateurs ont montré, par une étude en DSC couplée à la diffraction des rayons-X et à des observations en microscopie optique en lumière polarisée [26], que le diamètre des gouttes influe à la fois sur la taille des cristaux et sur l'organisation du réseau cristallin. Dans une émulsion refroidie rapidement de  $60^\circ C$  à  $-8^\circ C$ , ils observent des

cristaux de triglycérides de 1 à  $3\mu m$  dans les gouttes les plus grandes (diamètre  $> 10\mu m$ ). La taille des cristaux présents dans les gouttes plus petites n'a pu être mesurée car les cristaux formés sont trop petits pour être visualisés. On peut supposer que la nucléation des cristaux dans les gouttes d'huile est favorisée par la présence de molécules adsorbées à l'interface [27, 28]. Or, le rapport surface/volume est d'autant plus élevé que la taille des gouttes diminue ( $S/V \propto 1/R$ ). Les points de nucléation sont donc, en proportion, plus nombreux dans les petites gouttes, entraînant la formation de cristaux plus nombreux et plus petits.

Lorsque les cristaux dépassent une taille critique, ils protubèrent sur une distance caractéristique supérieure ou égale à l'épaisseur moyenne des films et la probabilité de "perçage" devient subitement plus importante. Cela pourrait expliquer la transition de gélification observée sur la figure 3.32 lorsque le diamètre des gouttes atteint environ  $10\mu m$ .

### 3.1.6 Bilan.

La coalescence mène en général à la destruction des émulsions de façon non contrôlée. Dans cette première partie, nous avons examiné une instabilité particulière, la coalescence partielle, propre aux émulsions à base d'huile cristallisable, permettant de transformer les émulsions en gels aux propriétés visco-élastiques contrôlées. L'efficacité du processus de coalescence partielle peut être maîtrisée de différentes façons. Tout d'abord, la proportion d'huile cristallisée dans les gouttes, liée à l'histoire thermique des échantillons, contrôle le type de contacts majoritaire entre gouttes, la coalescence partielle étant favorisée par les contacts de type "solide contre liquide". La composition de l'interface et l'épaisseur des films, modulées par le ratio de concentration protéine/tensio-actif, influent sur la capacité du cristal à percer le film interfacial. Puisque la coalescence partielle nécessite l'établissement de contacts entre gouttes, cette instabilité est favorisée par une fraction massique en gouttes élevée. Enfin, la taille de gouttes, qui modifie certainement la surface de contact entre gouttes et la taille de cristaux pouvant protubérer, est aussi un facteur permettant de contrôler la cinétique de coalescence, processus d'autant plus rapide que le diamètre moyen des gouttes augmente.

## 3.2 Gélification par jamming.

Dans cette seconde partie, nous allons montrer que la coalescence partielle n'est pas le seul mode de gélification possible dans les émulsions à base d'huile cristallisable. Nous avons mis en évidence la possibilité de gélifier une émulsion sans rupture de film interfacial selon un mode dit de "*jamming*". En effet, les gouttes d'huile cristallisées présentent des aspérités de surface dues à la présence des cristaux capables de bloquer la structure.

Le système étudié est une émulsion de MGLA stabilisée par le Tween 20 seul (en l'absence de protéines). Pour permettre la fragmentation de l'émulsion et éviter le crémage, la phase aqueuse est épaissie avec un polymère hydrosoluble, l'alginate de sodium. Nous nous intéressons à la stabilité des émulsions lors d'un cycle de tempérage et aux différences de comportement éventuellement observées par rapport aux émulsions stabilisées par le caséinate de sodium.

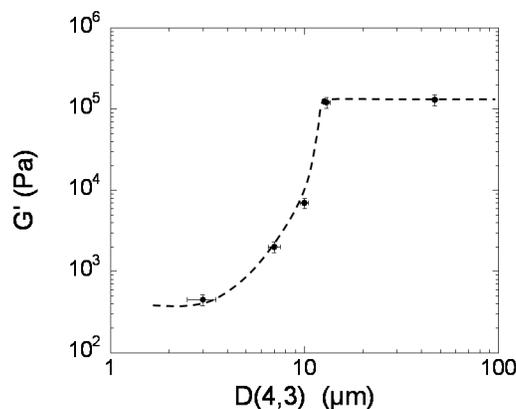
### 3.2.1 Influence de la taille des gouttes.

Le diamètre moyen  $D(4,3)$  des émulsions, stabilisées uniquement par le Tween 20, varie de  $3\mu m$  à  $47\mu m$  (voir chapitre 2, § 2.4.2). La fraction massique en huile est maintenue constante à  $\phi = 45\%$ . La phase aqueuse contient  $5\%m$  de tensio-actif et  $0,5\%m$  d'alginate de sodium.

#### 3.2.1.a Observations expérimentales.

**Etude rhéologique.** Après cristallisation à  $4^{\circ}C$  pendant 15 heures, les émulsions restent stables (*i.e.* pas de coalescence partielle observée). Elles sont soumises à un tempérage à  $T_p = 25^{\circ}C$  pendant 30 minutes.

La figure 3.36 représente l'évolution du module élastique  $G'$  du matériau obtenu au retour à  $4^{\circ}C$ , après le cycle de tempérage.  $G'$  augmente avec le diamètre moyen des gouttes, jusqu'à atteindre une valeur de saturation  $G' = 1,3 \cdot 10^5 Pa$ . Par rapport aux émulsions stabilisées par le caséinate de sodium, l'évolution du module élastique est cette fois un peu plus progressive. Pour essayer de comprendre cette différence, nous nous intéressons à l'évolution du module élastique  $G'$  lors du cycle de tempérage (figure 3.37). L'allure de cette

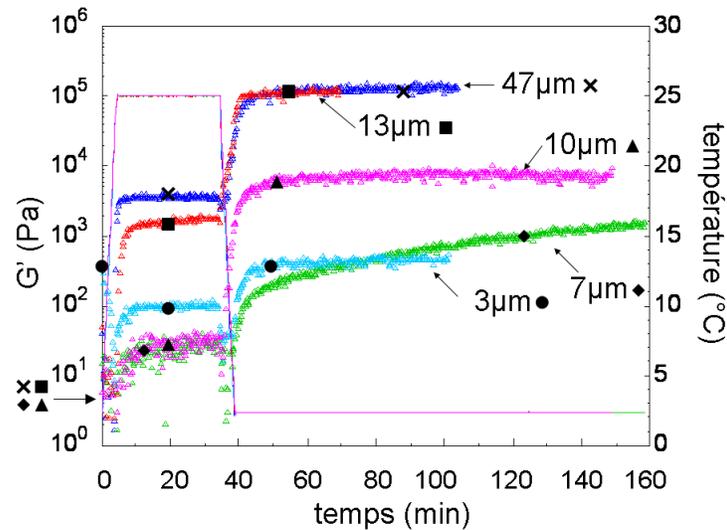


**FIG. 3.36** – Evolution du module élastique  $G'$  final du matériau en fonction du diamètre moyen des gouttes  $D(4,3)$  ( $T_p = 25^\circ C$ ,  $t_p = 30min$ ).

évolution est sensiblement différente de celle observée dans le système MGLA/caséinate de sodium (§ 3.1.1.b) et peut être classée en trois catégories, selon la taille :

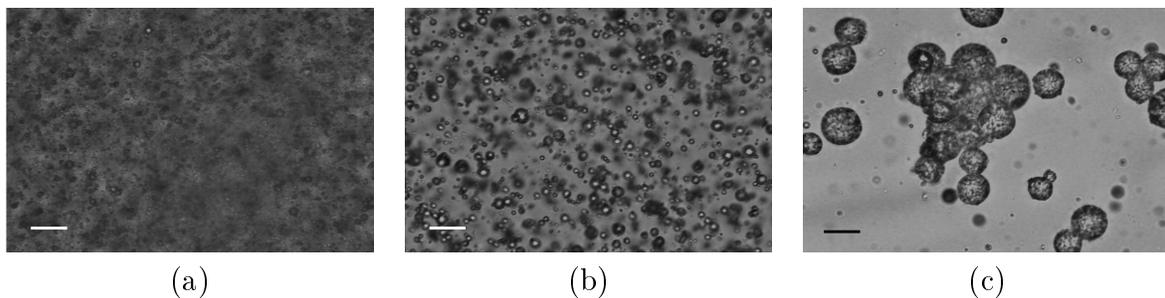
1. pour les émulsions de taille moyenne supérieure à  $13\mu m$ , le module élastique augmente une première fois durant le plateau de tempéragé à  $25^\circ C$ , puis une seconde fois lors du retour à  $4^\circ C$ . La première augmentation est plus abrupte que dans le système MGLA/caséinate de sodium.
2. pour les émulsions de taille moyenne comprise entre  $7$  et  $10\mu m$ , le module élastique augmente peu pendant le plateau de tempéragé à  $25^\circ C$ , et de façon plus significative lors du retour à  $4^\circ C$ .
3. pour l'émulsion de diamètre moyen  $3\mu m$ , le module élastique initial du matériau est plus élevé ( $G' \approx 200Pa$ ), sa valeur chute à  $100Pa$  pendant le plateau de tempéragé, avant de remonter à son niveau initial au retour à  $4^\circ C$ .

**Structure des matériaux.** Afin de déterminer la structure des matériaux à l'issue du cycle de tempéragé, une partie des échantillons est prélevée et diluée, à froid ( $4^\circ C$ ), dans une solution de même composition que la phase aqueuse. Ces dilutions sont ensuite observées au microscope, à basse température. Les photographies (a) et (b) (figure 3.38) montrent que les émulsions de diamètre inférieur ou égal à  $10\mu m$  n'ont pas subi de déstabilisation par coalescence partielle, les échantillons étant composés uniquement de gouttes libres de même diamètre que les gouttes de l'émulsion initiale et qui se redispersent facilement lors



**FIG. 3.37** – Evolution du module élastique  $G'$  lors du tempérage ( $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 30\text{min}$ ) d'émulsions de MGLA, stabilisées par un tensio-actif (Tween 20), pour différents diamètres moyen de gouttes  $D(4,3)$ .

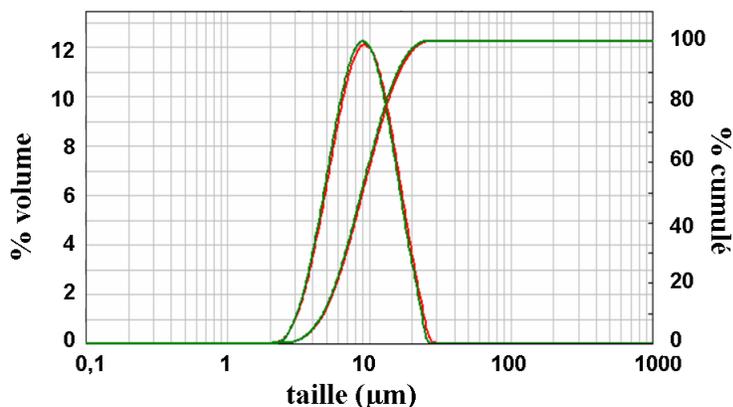
de la dilution. En revanche, des amas de gouttes connectées par coalescence partielle sont observés dans les émulsions de plus grande taille (figure 3.38 (c)).



**FIG. 3.38** – Structure des matériaux obtenus à l'issue du tempérage à  $25^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes. Gouttes libres dans les émulsions de diamètre moyen  $D(4,3) = 3\mu\text{m}$  (a) et  $D(4,3) = 10\mu\text{m}$  (b); (c) Amas de gouttes connectées par coalescence partielle dans l'émulsion de diamètre moyen  $D(4,3) = 47\mu\text{m}$  - barre d'échelle  $50\mu\text{m}$ .

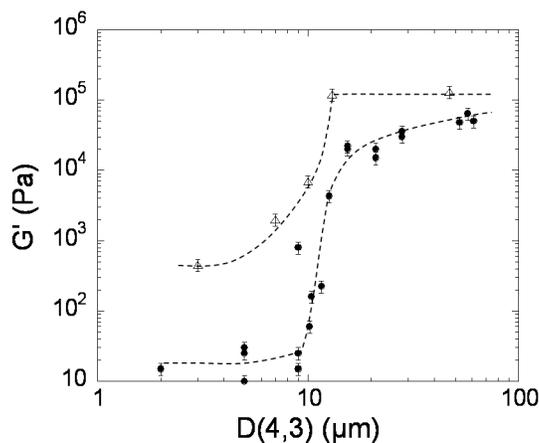
Ces observations sont confirmées par des mesures granulométriques : les distributions restent inchangées, après le cycle de tempérage, dans les émulsions de diamètre inférieur ou égal à  $10\mu\text{m}$  (exemple figure 3.39). L'évolution de la distribution granulométrique des émulsions de taille plus élevée ( $D(4,3) > 10\mu\text{m}$ ), ainsi que la formation d'une couche d'huile

relarguée à  $60^{\circ}\text{C}$ , révèlent la formation d'amas par coalescence partielle. On distingue donc avec le même système deux types de gélification selon la taille des gouttes.



**FIG. 3.39** – Distribution de tailles de gouttes avant et après le tempérage ( $T_p = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $t_p = 30\text{min}$ ) d'une émulsion de taille moyenne  $D(4,3) = 10\mu\text{m}$ . Les deux courbes se superposent.

Sur la figure 3.40, nous représentons les évolutions de  $G'$  en fonction du diamètre pour les émulsions à base de caséinate de sodium/Tween 20 et à base de Tween 20/alginate de sodium.



**FIG. 3.40** – Evolution du module élastique  $G'$  en fonction du diamètre moyen  $D(4,3)$ , après un tempérage ( $T_p = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $t_p = 30\text{min}$ ), pour le système caséinate de sodium/Tween 20 (●) et le système Tween 20/alginate de sodium (▲).

Pour les tailles de gouttes élevées ( $D(4,3) > 10\mu\text{m}$ ), les émulsions formulées avec le tensio-actif et l'alginate de sodium présentent un comportement analogue aux émulsions à base de caséinate de sodium : le tempérage à  $T_p = 25^{\circ}\text{C}$  entraîne la gélification par

coalescence partielle et les ordres de grandeur de  $G'$  sont comparables. En revanche, pour les tailles de gouttes intermédiaires ( $3\mu m < D(4,3) \leq 10\mu m$ ), des différences significatives apparaissent. Alors que le tempérage n'avait pas d'effet notable sur les émulsions de cette taille formulées avec le mélange caséinate de sodium/Tween 20, il conduit à un gel ferme dans les émulsions à base de Tween 20/alginat de sodium. Comme indiqué précédemment, ce gel n'est pas dû à la formation de connexions par coalescence partielle, mais à un phénomène de jamming. Enfin, il est à noter que pour les diamètres de l'ordre de  $3\mu m$  et quel que soit le système, le tempérage n'a pas d'influence sur la valeur de  $G'$  à  $4^\circ C$  qui est environ 30 fois plus élevée pour le système Tween20/alginat de sodium que pour le système caséinate de sodium/Tween 20.

### 3.2.2 Interprétations.

#### 3.2.2.a Rôle de l'agent de surface.

Dans la limite des émulsions de faible diamètre moyen, les cristaux ne peuvent protuberer sur une distance suffisante pour établir les connexions par coalescence partielle (voir § 3.1.5). Le tensio-actif favorise le mouillage des cristaux par la phase aqueuse (effet Lanza) et permet à ces cristaux de se positionner préférentiellement à l'interface. La surface des gouttes stabilisées par le tensio-actif seul est donc probablement d'une part plus rugueuse que celle des gouttes stabilisées par la protéine, ce qui explique le phénomène de "jamming" et d'autre part plus concentrée en phase solide à  $25^\circ C$ , ce qui ralentit encore la coalescence partielle (la probabilité de contact "solide contre liquide" étant faible).

#### 3.2.2.b Rôle du tempérage.

Pour les émulsions dont le diamètre est compris entre 7 et  $10\mu m$ , la gélification par "jamming" n'est pas observée lors de la première cristallisation de l'huile ni durant le stockage à  $4^\circ C$  pendant 15 heures. Elle est induite par le tempérage, et en particulier lors du retour à  $4^\circ C$ . Le cycle thermique a donc modifié la rugosité des surfaces responsable du blocage des gouttes. Cette modification peut être expliquée par l'argument proposé par Boode et collaborateurs [3] : le tempérage permet aux cristaux initialement localisés dans

la goutte d'huile (figure 3.41 I) de recristalliser au niveau de l'interface lors du retour à la température initiale (figure 3.41 IV).

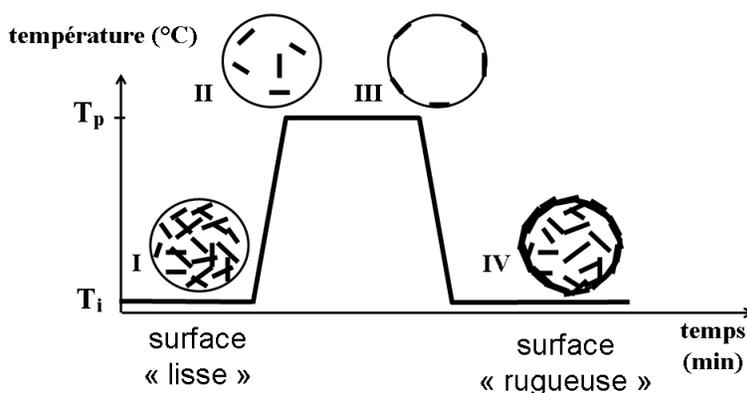


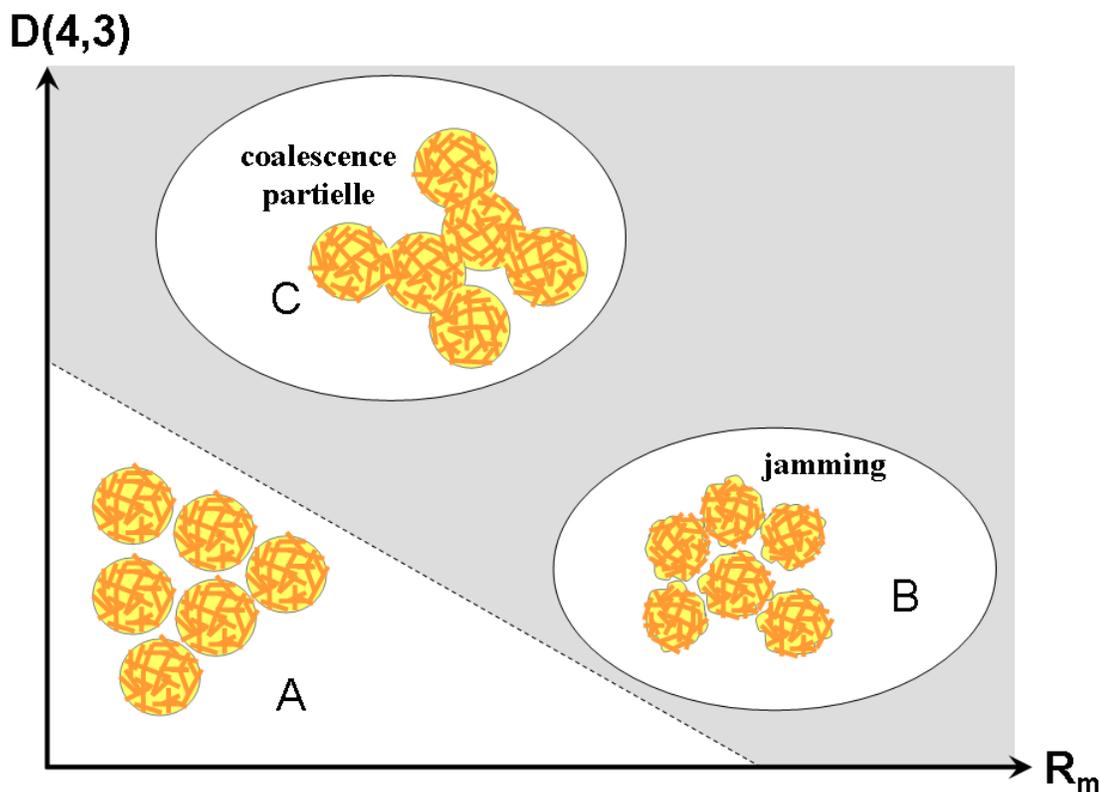
FIG. 3.41 – Effet du tempéragement sur la position des cristaux dans les gouttes d'huile (d'après [3]) et conséquences sur la rugosité des interfaces huile-eau.

### 3.3 Synthèse sur la gélification au repos.

Les émulsions à base d'huile cristallisable sont susceptibles d'être transformées en gel par application d'un tempéragement. Deux mécanismes peuvent être impliqués dans cette gélification : la coalescence partielle et le jamming. Ces deux modes de gélification sont très sensibles à l'état de cristallisation de l'huile dans les gouttes, c'est-à-dire à la quantité de cristaux, à leur taille, à leur organisation. Selon la formulation et l'histoire thermique de l'émulsion, la part de chacun de ces deux processus dans la structure finale du matériau peut varier. La figure 3.42 résume le comportement des émulsions ayant toutes subies la même histoire thermique.

Le jamming est prédominant dans les émulsions dont les surfaces des gouttes sont très rugueuses mais dont les cristaux d'huile sont trop petits pour percer le film interfacial. C'est le cas d'émulsions de faible diamètre moyen, stabilisées par un tensio-actif de faible poids moléculaire (figure 3.42 B).

Pour que la coalescence partielle ait lieu, il est nécessaire que les cristaux puissent percer le film interfacial séparant deux gouttes. Ce processus est favorisé lorsque le cristal rencontre une zone liquide de la surface de la seconde goutte, d'où l'existence d'un taux optimal de cristallisation de l'huile. L'efficacité du phénomène dépend de la taille des



**FIG. 3.42** – Diagramme d'état des émulsions ayant subi un tempérage selon leur formulation (A : pas de gélification; zone grisée : gélification et mécanismes les plus probables) : influence de la taille des gouttes et de la composition de l'interface ( $R_m$  est le rapport molaire entre le tensio-actif et la protéine).

cristaux, relativement à l'épaisseur du film interfacial : le cristal doit être le plus grand possible et/ou le film le plus fin possible. La coalescence partielle est donc préférentiellement observée dans les émulsions de diamètre élevé et dont l'interface est composée de tensio-actif en quantité suffisante (figure 3.42 C). La gélification qui en résulte est assimilable à un phénomène de percolation.

Les zones B et C correspondent à des comportements limites où l'un des deux mécanismes (coalescence partielle ou jamming) domine et bien entendu, on peut rencontrer des zones intermédiaires dans lesquelles les deux mécanismes contribuent à la gélification.

Enfin, certaines émulsions ne gélifient pas au repos, malgré la présence des cristaux et l'application d'un cycle de tempérage. Cette situation se produit lorsque les cristaux sont petits et/ou les films interfaciaux sont épais. Ces conditions sont réunies dans les émulsions de taille de goutte réduite et/ou dans les émulsions stabilisées par les protéines uniquement

(figure 3.42 A).

Il serait intéressant de réaliser le même type d'étude en présence d'autres substances cristallisables afin de vérifier le caractère générique du diagramme de la figure 3.42. Seule la zone C a été explorée avec le beurre de cacao et l'étude mériterait d'être complétée en faisant varier la taille des gouttes et le rapport molaire  $R_m$ .

## Bibliographie

- [1] Giermanska J., Drelon N., Thivilliers F., Backov R., Schmitt V., Leal-Calderon F., *Langmuir* (2007).
- [2] Heming J., Dahlberg A., *Tech. Bull. N.Y. Agric. Exp. Station*, p. 197 (1932).
- [3] Boode K., Bisperink C., Walstra P., *Colloids and Surfaces*, **61**, p. 55 (1991).
- [4] Broadbent S., Hammersley J., *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **53**, p. 629 (1957).
- [5] Stauffer D., *J. Chem. Soc., Faraday Transactions II.*, **72**, p. 1354 (1976).
- [6] de Gennes P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca and London, 1979).
- [7] de Gennes P.G., *J. Phys. (Paris) Lett.*, **37**, p. L1 (1976).
- [8] Alexander S., *J. Phys. (Paris)*, **45**, p. 1939 (1984).
- [9] Feng S., Sen P., Halperin B., C.J.Lobb, *Phys. Rev. B*, **30**, p. 5386 (1984).
- [10] Arbabi S., Sahimi M., *Phys. Rev. B*, **38**, p. 7173 (1988).
- [11] Deptuck D., Harrison J., Zawadzki P., *Phys. Rev. Lett.*, **54**, p. 913 (1985).
- [12] Woignier T., Phalippou J., Sempere R., Pelous J., *J. phys. France*, **49**, p. 289 (1988).
- [13] Drelon N., Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2006).
- [14] Walstra P., *Neth. Milk Dairy J.*, **21**, p. 166 (1967).
- [15] Campbell S., Goff H., Rousseau D., *Relating bulk-fat properties to emulsified systems : characterization of emulsion destabilization by crystallizing fats*, chap. 16 (AOCS Press, Champaign, 2001).

- [16] Dickinson E., Woskett C., *In Food Colloids*, chap. Competitive Adsorption between Proteins and Small-Molecule Surfactants in Food Emulsions., p. 74–96 (Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K., 1989).
- [17] Dickinson E., Tanai S., *J. Agric. Food Chem.*, **40**, p. 179 (1992).
- [18] Mackie A., Gunning A., Wilde P., Morris V., *Langmuir*, **16**, p. 2242 (2000).
- [19] Courthaudon J.L., Dickinson E., Dalgleish D., *J. Colloid Interface Sci.*, **145**, p. 390 (1991).
- [20] Girardet J., Humbert G., Creusot N., Chardot V., Campagna S., Courthaudon J., Gaillard J., *J. Colloid Interface Sci.*, **243**, p. 515 (2001).
- [21] Chen J., Dickinson E., *Food Hydrocolloids*, **9**, p. 35 (1995).
- [22] Krägel J., Wüstneck R., Husband F., Wilde P., Makievski A., Grigoriev D., Li J., *Colloids and Surfaces B*, **12**, p. 399 (1999).
- [23] Lanza F., Brevet allemand 191 238 (1905).
- [24] Golemanov K., Tcholakova S., Denkov N., Gurkov T., *Langmuir*, **22**, p. 3560 (2006).
- [25] Gravier E., Drelon N., Boisserie L., Omari A., Leal-Calderon F., *Colloids and Surfaces A*, **282-283**, p. 360 (2006).
- [26] Lopez C., Bourgaux C., Lesieur P., Bernadou S., Keller G., Ollivon M., *J. Colloid Interface Sci.*, **254**, p. 64 (2002).
- [27] Skoda W., van den Tempel M., *J Colloid Sci.*, **18**, p. 568 (1963).
- [28] McClements D., Dungan S., German J., Simoneau C., Kinsella J., *J. Food Sci.*, **58**, p. 1148 (1993).



# Chapitre 4

## Comportement des Matériaux sous Cisaillement.

Nous avons étudié dans le chapitre précédent la transition entre un état dispersé et un état gélifié au sein d'une émulsion à base d'huile cristallisable. Cette transition était induite, au repos, par l'application d'un traitement thermique. Dans ce chapitre, nous cherchons à savoir comment évoluent ces deux états (émulsion et gel) lorsqu'un écoulement est mis en oeuvre. En règle générale, le cisaillement a deux effets antagonistes : il peut soit fragmenter des liens existants, soit favoriser la formation de nouveaux liens. Selon que l'un ou l'autre de ces effets domine, deux comportements extrêmes sont attendus pour un gel composé de gouttes d'huile semi-cristallisées connectées par coalescence partielle (figure 4.1). Sous certaines conditions, le gel se fragmente en amas de plus petite taille, perdant ainsi une partie de ses propriétés élastiques (régime 1). Dans ce régime, les gouttes de l'émulsion initiale restent discernables à l'intérieur des amas. Sous d'autres conditions, l'écoulement entraîne la formation de grains macroscopiques compacts (régime 2). Ces grains sont constitués d'une phase continue huile, partiellement cristallisée, renfermant des poches de phase aqueuse. Ils sont le résultat d'un processus appelé *barattage*, durant lequel les amas de gouttes sont compactés et la continuité du réseau de phase aqueuse est perdue. L'évolution topologique des gels issus du processus de coalescence partielle est donc gouvernée par une compétition entre rupture de liens (régime 1) et formation de nouveaux liens, accompagnée de la compaction des amas (régime 2). Nous cherchons dans ce chapitre à déterminer les paramètres contrôlant cette évolution topologique.

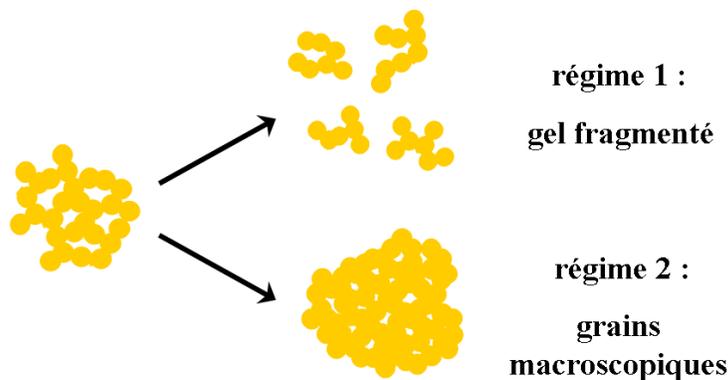


FIG. 4.1 – Représentation schématique des deux comportements extrêmes d'un gel soumis à un écoulement : fragmentation (régime 1) ou barattage (régime 2).

## 4.1 Influence du taux de solide.

La proportion d'huile cristallisée dans les gouttes d'huile est un paramètre fondamental pour le contrôle de la stabilité au repos des émulsions. La question se pose de savoir comment elle influence le comportement sous écoulement des émulsions et des gels.

### 4.1.1 Protocole de déformation.

Dans cette partie, tous les matériaux étudiés sont issus d'émulsions dont la composition est fixée : le diamètre moyen des gouttes est de  $15\mu m$ , la fraction massique  $\phi = 45\%$ , la phase aqueuse contient  $3,5\%$  de caséinate de sodium et  $0,5\%$  de Tween 20.

Le comportement des matériaux sous écoulement est exploré à l'aide d'un rhéomètre, en géométrie plan-plan (diamètre  $50mm$ ) selon un protocole en trois étapes :

- **Etape 1** : formation éventuelle du gel par tempérage de l'émulsion (cette étape n'est pas effectuée lorsque le matériau étudié est l'émulsion elle-même). Les paramètres du tempérage ( $T_p$  et  $t_p$ ) sont ajustés en fonction de l'élasticité du gel souhaitée ( $G'_{gel}$ ).
- **Etape 2** : déformation du matériau. La température est portée de  $4^\circ C$  à  $T_d$  ( $4^\circ C \leq T_d \leq 40^\circ C$ ) avec une rampe de  $+20^\circ C/min$ , et après 60 secondes de thermostation, une déformation sinusoïdale, d'amplitude  $\gamma_d$  hors domaine-linéaire ( $\gamma_d > 0,75\%$ ) est appliquée. Compte tenu de la géométrie plan-plan,  $\gamma_d$  est la valeur de la déformation atteinte dans la partie périphérique du plan du rhéomètre. A l'issue de cette déformation, l'échantillon est refroidi à  $4^\circ C$  à la vitesse de  $-20^\circ C/min$ .

- **Étape 3** : mesure des propriétés visco-élastiques du matériau à l'issue de la déformation, dans le domaine linéaire, à  $4^{\circ}C$ . Le module élastique mesuré à la fin de cette étape est noté  $G'_{\text{récupéré}}$ . L'état macroscopique de l'échantillon est observé à la fin de cette étape.

Pour des raisons de reproductibilité, nous avons choisi d'appliquer une déformation sinusoïdale :  $\gamma(t) = \gamma_d \cos(\omega t)$ . En écoulement continu, les déformations atteintes sont très grandes et nous avons observé que les grains de baratte sont parfois expulsés de l'entrefer, ce qui rend les expériences irreproductibles. Cet artefact ne se produit pas en régime sinusoïdal. Les paramètres suivants doivent être ajustés :

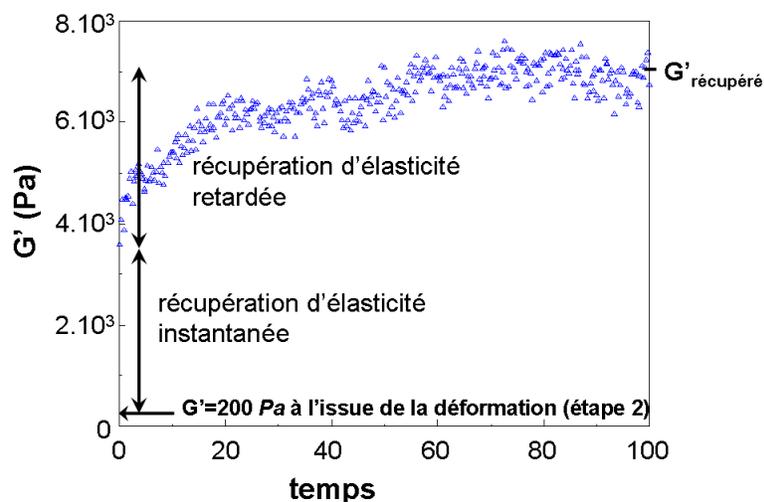
- l'amplitude  $\gamma_d$  de la déformation ;
- la pulsation  $\omega$  de la déformation ;
- la durée  $\tau$  de la déformation ;
- la température  $T_d$  à laquelle est appliquée cette déformation.

#### 4.1.2 Evolution à taux de solide élevé.

Les premières expériences sont réalisées à  $T_d = 4^{\circ}C$ , température à laquelle la création de liens au repos est peu favorisée en raison d'un taux de solide  $S$  élevé dans les gouttes ( $S \approx 50\%$ ).

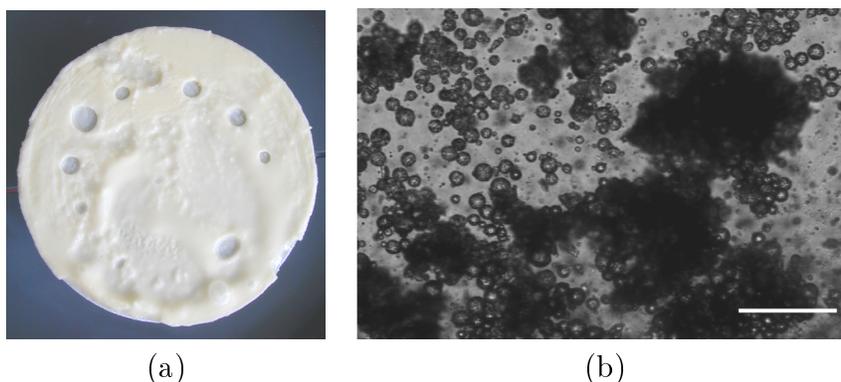
##### 4.1.2.a Influence de l'amplitude de déformation.

Une déformation sinusoïdale de pulsation  $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$  est tout d'abord appliquée sur des gels pendant une durée fixée, correspondant à une période et demi, soit  $\tau = 9,5 \text{ s}$ . L'évolution caractéristique du module élastique lors de la phase de récupération (étape 3) est présentée sur la figure 4.2. Dans cet exemple, un gel de module élastique  $G'_{\text{gel}} = 35.10^3 \text{ Pa}$  a été obtenu par tempérage (étape 1) et la valeur du module élastique mesurée à la fin de l'étape de déformation, à  $\gamma_d = 7,5\%$ , est  $G' = 200 \text{ Pa}$ . On note que dès l'arrêt de la déformation, la valeur du module élastique, mesurée dans le domaine linéaire, remonte à  $3.10^3 \text{ Pa}$ . Le matériau récupère donc immédiatement une partie des propriétés élastiques lorsque la mesure est effectuée à nouveau dans le domaine linéaire. La récupération se poursuit et la valeur du module élastique se stabilise au bout de 100 minutes à  $G' \approx 7.10^3 \text{ Pa}$ .



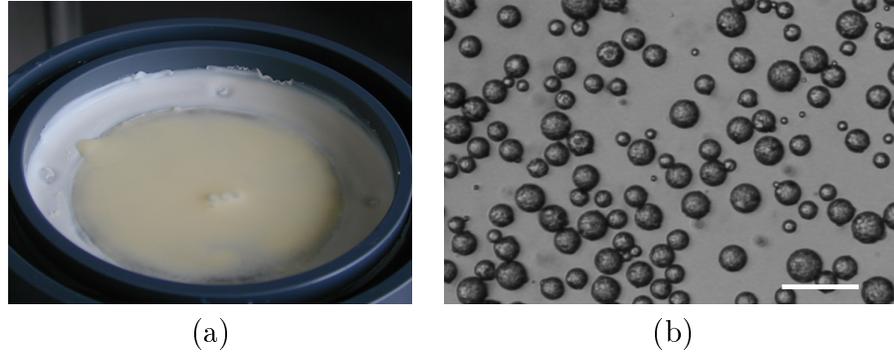
**FIG. 4.2** – Evolution caractéristique du module élastique  $G'$  lors de la phase de récupération (étape 3) à  $4^{\circ}\text{C}$  (ici :  $G'_{\text{gel}} = 35.10^3 \text{ Pa}$ ,  $\gamma_d = 7,5\%$ ).

A l'issue de ce test, l'aspect du gel est homogène (figure 4.3 (a)). Une partie de ce gel est prélevée délicatement dans la partie périphérique de l'échantillon, diluée dans une solution de tensio-actif à  $4^{\circ}\text{C}$ , puis observée en microscopie optique. La figure 4.3 (b) révèle la présence d'amas de gouttes connectées par coalescence partielle. A l'intérieur des amas, les gouttes restent discernables lorsque l'on modifie la focalisation du microscope. En revanche, les grains macroscopiques et compacts, signature du barattage, ne sont pas observés. C'est donc le phénomène de rupture des liens qui semble dominer dans ce régime de déformation (régime 1).



**FIG. 4.3** – (a) Aspect macroscopique de l'échantillon à la fin de la phase de récupération. N.B. : les trous observés sont dus à la cavitation de bulles lorsque la partie supérieure de la géométrie du rhéomètre est décollée. (b) Photographie de microscopie optique de cet échantillon dilué à  $4^{\circ}\text{C}$  - barre d'échelle  $100 \mu\text{m}$ .

C'est également le cas pour les émulsions soumises au même type de traitement. Ainsi, après une déformation de  $\gamma_d = 1100\%$  pendant 5 heures à  $4^\circ C$ , l'état dispersé de l'émulsion est conservé, comme en attestent les photographies de la figure 4.4 : l'échantillon reste fluide (photographie (a)) et l'observation au microscope révèle des gouttes libres de diamètre moyen identique à celui de la population initiale (photographie (b)). La déformation n'a donc pas entraîné la formation de liens par coalescence partielle.



**FIG. 4.4** – (a) Aspect macroscopique de l'émulsion à l'issue d'une déformation d'amplitude  $\gamma_d = 1100\%$  appliquée pendant 5 heures à  $4^\circ C$  ; (b) photographie de microscopie optique de cet échantillon dilué - barre d'échelle  $50\mu m$ .

C'est donc la rupture des liens au sein du réseau de gouttes connectées qui entraîne la perte d'élasticité des gels. La valeur du module élastique  $G'_{\text{récupéré}}$ , mesurée à la fin de l'expérience, permet de définir le pourcentage de l'élasticité récupérée par :

$$\% \mathcal{E} = \frac{G'_{\text{récupéré}}}{G'_{\text{gel}}} \times 100 \quad (4.1)$$

Cette grandeur permet de quantifier l'impact de l'amplitude de la déformation sur la destruction des gels.

Le test de déformation est effectué sur deux séries de gels d'élasticités différentes : des gels forts ( $G'_{\text{gel}} = (40 \pm 5) \cdot 10^3 Pa$ ) et des gels faibles ( $G'_{\text{gel}} = 500 \pm 50 Pa$ ). L'amplitude  $\gamma_d$  de la déformation varie de  $0,15\%$  à  $1000\%$ . Chaque test de déformation est mené sur un gel nouvellement obtenu. La figure 4.5 présente le pourcentage de l'élasticité récupérée pour les deux séries de gels, en fonction de l'amplitude de déformation. La courbe montre que le pourcentage de récupération est d'autant plus faible que la déformation est importante.

Cette évolution traduit la diminution de la connectivité du réseau de gouttes au fur et à mesure que l'amplitude de la déformation augmente.

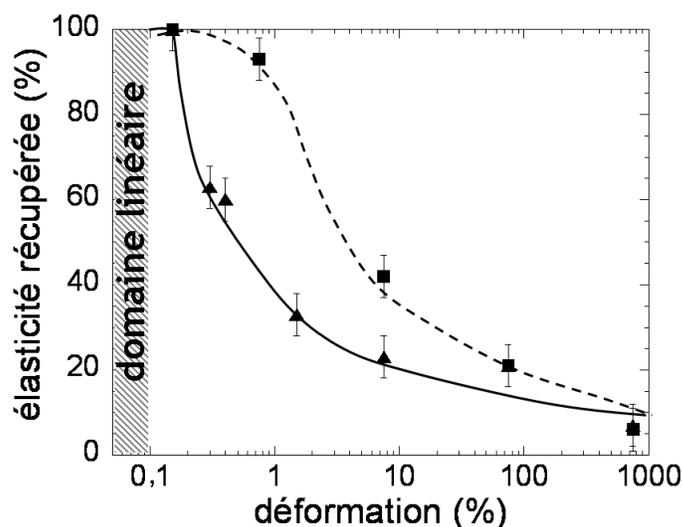


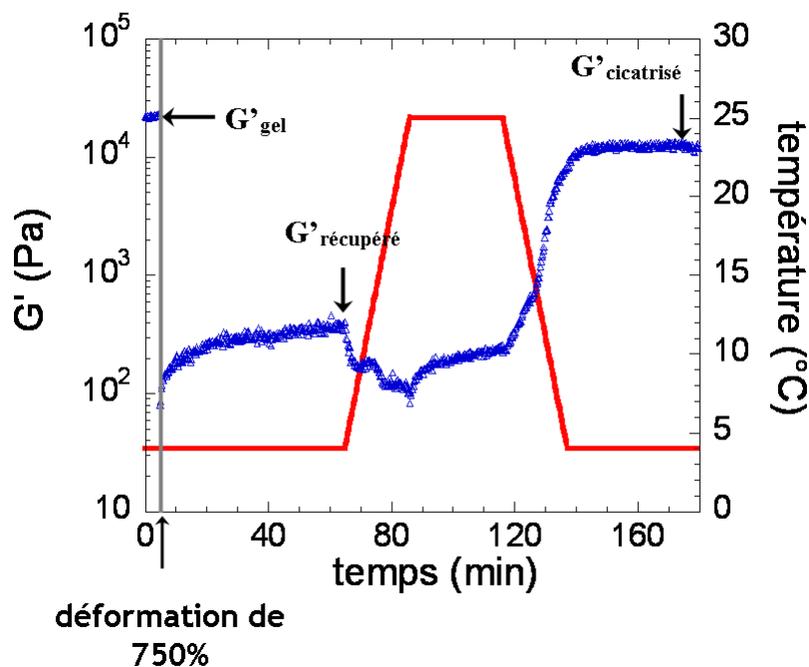
FIG. 4.5 – Evolution du pourcentage d'élasticité récupéré en fonction de l'amplitude de déformation pour un gel fort (▲,  $G'_{gel} = (40 \pm 5) \cdot 10^3 Pa$ ) et un gel faible (■,  $G'_{gel} = 500 \pm 50 Pa$ ) - les lignes sont des guides visuels.

On remarque que l'élasticité initiale du gel influe sur sa résistance à l'écoulement. Par exemple, à 0,75% de déformation, le gel faible de module élastique initial  $G'_{gel} = 500 Pa$  récupère 93% de son élasticité initiale, alors que le gel fort ( $G'_{gel} = 40 \cdot 10^3 Pa$ ) n'en récupère que 45%. Cela signifie que la perte de connectivité est plus importante dans le gel fort que dans le gel faible. Cette différence est liée aux possibilités de réarrangements sous l'effet de la déformation. Dans un gel fortement connecté, les réarrangements entraînent nécessairement la rupture de liens. En revanche, dans un gel faiblement connecté, les amas peuvent se réarranger plus librement sans forcément rompre. Les gels forts, cassants, sont ainsi des matériaux fragiles, tandis que les gels faibles, pouvant être déformés sans rompre, ont plutôt un comportement ductile.

Nous avons montré par ailleurs que la durée de déformation  $\tau$  a peu d'impact sur l'évolution des gels à 4°C. En effet, le même protocole a été reproduit en appliquant la déformation (étape 2) pendant 100 minutes et des résultats tout à fait similaires (même structure de gel fragmenté, même niveau de récupération) ont été obtenus.

## 4.1.2.b Reconstitution des gels par tempérage.

Après l'application de la déformation, pour que le gel puisse totalement récupérer ses propriétés élastiques initiales, il faudrait que les liens rompus puissent être reconstitués. Cette reconstitution n'est pas favorisée à  $4^{\circ}\text{C}$ , en raison d'un taux de solide trop élevé (voir chapitre 3). La récupération partielle retardée (figure 4.2) est probablement due à des réarrangements lents d'amas permettant de reconstituer des chemins de contraintes au sein des gels sans pour autant recréer des liens irréversibles. En revanche, l'application d'un cycle de tempérage est susceptible d'entraîner la création de nouveaux liens. La figure 4.6 montre en effet qu'un gel ferme ( $G'_{\text{gel}} = 22.10^3 \text{ Pa}$ ), fortement déstructuré suite à une déformation de 750%, et n'ayant récupéré que 2% des ses propriétés élastiques ( $G'_{\text{récupéré}} = 400 \text{ Pa}$ ) à  $4^{\circ}\text{C}$ , peut recouvrer un niveau d'élasticité élevé ( $G'_{\text{cicatrisé}} = 13.10^3 \text{ Pa}$ ) grâce au tempérage.



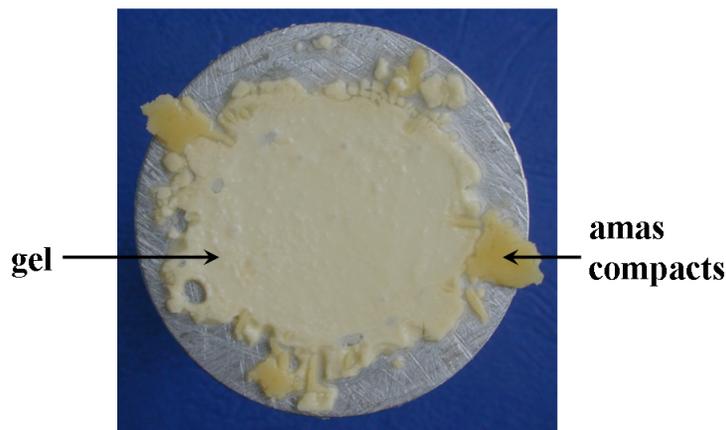
**FIG. 4.6** – Cicatrisation des gels par application d'un cycle de tempérage à  $25^{\circ}\text{C}$  ( $G'_{\text{gel}} = 22.10^3 \text{ Pa}$ ,  $G'_{\text{récupéré}} = 400 \text{ Pa}$ ,  $G'_{\text{cicatrisé}} = 13.10^3 \text{ Pa}$ ).

### 4.1.3 Evolution à taux de solide réduit ( $S \approx 15\%$ ).

Nous abordons maintenant le comportement des matériaux à une température telle que la probabilité de formation des liens est optimale au repos.

#### 4.1.3.a Modification de structure.

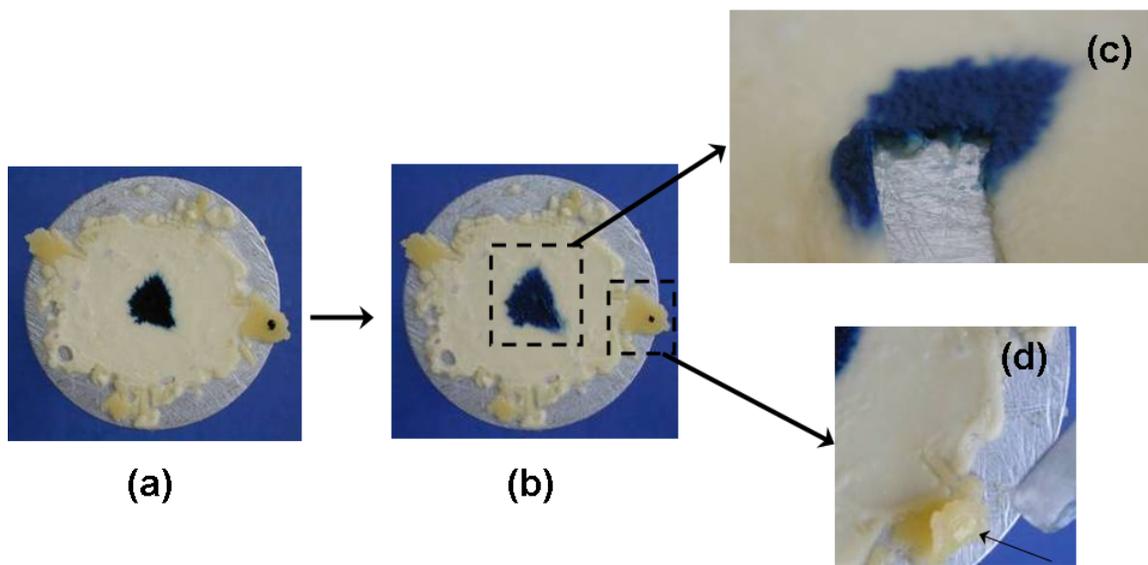
La figure 4.7 présente l'état d'un gel de module élastique initial  $G'_{gel} = 25.10^3 Pa$  à l'issue d'une déformation de 400%, appliquée pendant 20 minutes, à  $25^\circ C$ . Cet échantillon n'est pas homogène, contrairement à celui de la figure 4.3 (a). Deux zones, de couleurs différentes apparaissent distinctement. Le centre de l'échantillon présente l'aspect laiteux caractéristique d'un gel, alors que la couronne extérieure est constituée d'amas ou de grains de couleur jaune caractéristique de la MGLA. Ces grains macroscopiques coexistent avec une phase aqueuse totalement limpide, ce qui traduit une séparation quasi-complète des deux phases.



**FIG. 4.7** – *Aspect macroscopique de l'échantillon ( $G'_{gel} = 25.10^3 Pa$ ) déformé à 400% à  $25^\circ C$ , pendant 20 minutes. Une partie gélifiée, au centre (jaune clair), coexiste avec des grains de barattage, à l'extérieur (jaune foncé).*

La différence d'aspect suggère que la structure de l'échantillon dans ces deux zones est différente. Pour confirmer cette hypothèse, un colorant soluble dans l'eau (bleu de méthylène) est utilisé comme sonde diffusive permettant de révéler la continuité du domaine aqueux. Une goutte de ce colorant est déposée sur chacune des deux zones (figure 4.8 (a)). Après un délai de 10 minutes, la diffusion radiale du colorant est détectée uniquement dans la zone centrale (figure 4.8 (b)). De plus, le colorant a diffusé à travers toute l'épaisseur

de l'échantillon puisque la coloration bleue est observée sur toute la tranche (figure 4.8 (c)). En revanche, ce n'est pas le cas dans la couronne externe puisque si l'échantillon est retourné, la couleur bleue n'est pas visible (figure 4.8 (d)). Ce test qualitatif montre qu'il existe un continuum aqueux dans la zone centrale alors que la continuité en eau est rompue dans les grains de couleur jaune. La déformation du gel à  $25^{\circ}\text{C}$  a ainsi provoqué la formation d'amas macroscopiques (grains de barattage) à phase continue huile dans la zone périphérique des échantillons.



**FIG. 4.8** – Confirmation de la nature de la phase continue dans l'échantillon à l'aide d'un colorant hydrophile. Voir le texte pour les explications.

#### 4.1.3.b Existence d'une déformation limite.

Le barattage n'est observé que dans la partie externe de l'échantillon, la structure de gel étant préservée dans la zone centrale. Cette observation suggère l'existence d'une déformation limite, au-delà de laquelle le barattage se produit. En effet, la déformation du matériau est effectuée dans le rhéomètre en géométrie plan-plan, configuration dans laquelle la déformation appliquée est directement proportionnelle à la position radiale  $r$  :

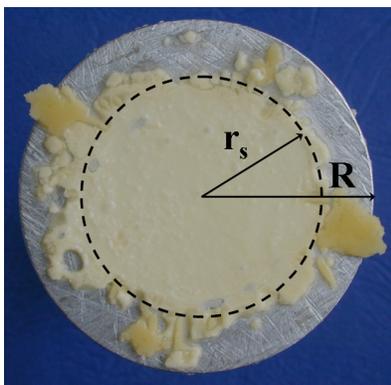
$$\gamma(r) = \frac{r\theta}{h} \quad (4.2)$$

où  $\theta$  est l'angle de rotation du plan et  $h$  l'épaisseur de l'entrefer ( $h = 1\text{mm}$ ).

Sur les photographies, la lecture du rayon  $r_s$  au niveau de la zone de transition entre l'état de gel et le barattage permet de déterminer la valeur de la déformation limite  $\gamma_s$  (figure 4.9) :

$$\gamma_s = \gamma(r_s) = \frac{r_s \theta}{h} = \gamma_d \frac{r_s}{R} \quad (4.3)$$

où  $\gamma_d$  est la déformation maximale imposée et  $R = 25mm$  le rayon du plan du rhéomètre.



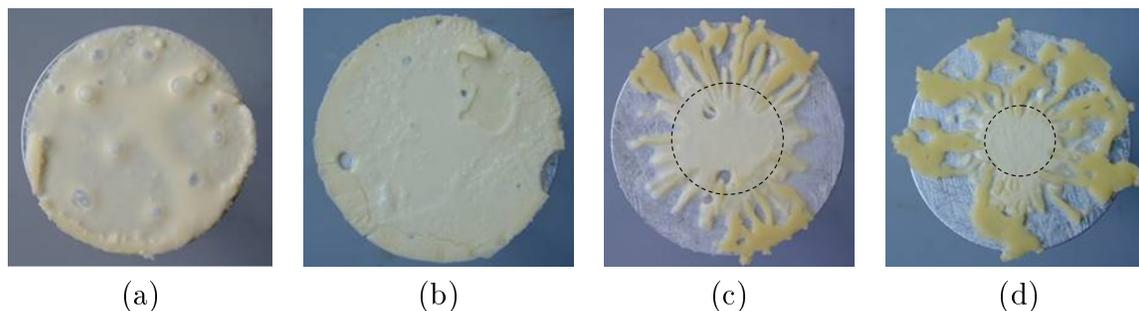
**FIG. 4.9** – Détermination de la limite de déformation à la transition gel-barattage. Dans cet exemple,  $R = 25mm$ ,  $\gamma_d = 400\%$  et  $r_s = (17,0 \pm 1,5)mm$  ; la déformation limite est donc  $\gamma_s = (270 \pm 20)\%$ .

#### 4.1.3.c Evolution de la limite de déformation $\gamma_s$ à $25^\circ C$ .

Le gel, porté à  $25^\circ C$ , subit une déformation, dont l'amplitude  $\gamma_d$ , la durée  $\tau$  et la pulsation  $\omega$  peuvent être modulées. Nous étudions l'influence de ces paramètres sur la limite de déformation  $\gamma_s$ , au-delà de laquelle le gel est baratté.

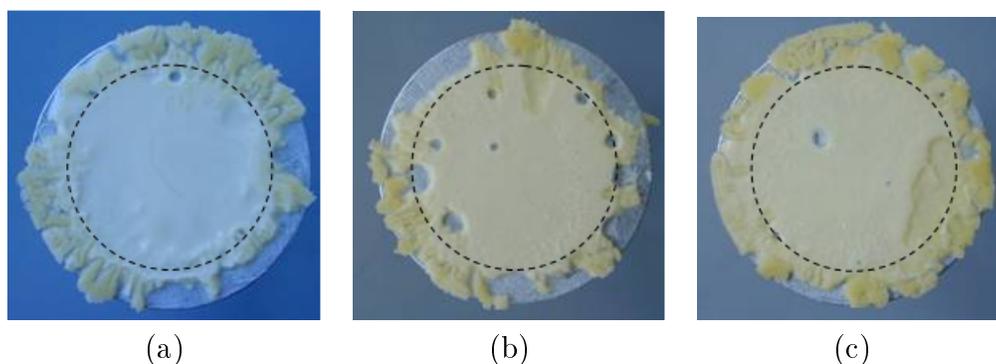
**Influence de l'amplitude  $\gamma_d$  de déformation.** La durée et la pulsation de déformation sont fixées respectivement à  $120s$  et  $1rad.s^{-1}$ . Des gels, de module élastique initial  $G' = (35 \pm 5).10^3 Pa$ , subissent, à  $25^\circ C$ , une déformation d'amplitude variant de 10% à 1000%. La figure 4.10 présente l'état de ces gels à l'issue de leur déformation. Les grains macroscopiques, signature du barattage, ne sont pas observés pour des déformations d'amplitudes maximales inférieures à 200% (photographies (a) et (b)). En appliquant une déformation d'amplitude  $\gamma_d = 500\%$ , le barattage est obtenu au delà de  $\gamma_s = (230 \pm 20)\%$ . Si l'amplitude de la déformation appliquée est portée à  $\gamma_d = 1000\%$ , la position radiale de la transition gel/barattage est modifiée tandis que la limite reste quasi inchangée à  $\gamma_s = (270 \pm 20)\%$ . La valeur de la limite  $\gamma_s$  est donc indépendante de la valeur de la dé-

formation maximale appliquée à l'incertitude de mesure près. Il s'agit donc d'un seuil de déformation au-delà duquel des grains de barattage se forment.



**FIG. 4.10** – Existence d'une déformation seuil  $\gamma_s$  indépendante de la déformation  $\gamma_d$  imposée. (a)  $\gamma_d = 50\%$  - pas de barattage ( $\gamma_s > 50\%$ ); (b)  $\gamma_d = 200\%$  - à la limite du barattage ( $\gamma_s \geq 200\%$ ); (c)  $\gamma_d = 500\%$  - barattage observé :  $\gamma_s = (230 \pm 20)\%$ ; (d)  $\gamma_d = 1000\%$  - barattage observé :  $\gamma_s = (270 \pm 20)\%$ ;

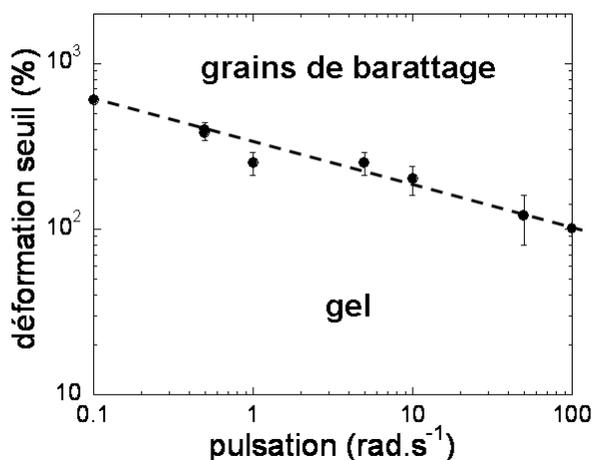
**Influence de la durée  $\tau$  de déformation.** L'amplitude  $\gamma_d$  et la pulsation  $\omega$  de déformation sont fixées respectivement à  $400\%$  et  $1rad.s^{-1}$ . Ces paramètres permettent d'obtenir le barattage, à  $25^\circ C$ , de gels de module initial  $G' = (35 \pm 5).10^3 Pa$  (voir paragraphe précédent). Au cours de trois expériences indépendantes, les durées de déformation imposées sont de 2, 40 et 300 minutes. Les photographies de la figure 4.11 montrent que l'extension de la zone barattée reste invariante dans la limite de détection. La valeur de  $\gamma_s$  est donc indépendante de la durée et un état stationnaire est atteint en moins de 2 minutes pour les gels forts. Il n'y a donc pas de propagation du phénomène de l'extérieur vers le centre.



**FIG. 4.11** – Evolution du seuil avec la durée  $\tau$  de déformation. (a)  $\tau = 2min$  -  $\gamma_s = (270 \pm 20)\%$ ; (b)  $\tau = 40min$  -  $\gamma_s = (270 \pm 20)\%$ ; (c)  $\tau = 300min$  -  $\gamma_s = (260 \pm 20)\%$ ;

**Influence de la pulsation  $\omega$  de déformation.** Des gels, de module élastique  $G' = (40 \pm 5) \cdot 10^3 Pa$ , sont soumis à une déformation d'amplitude  $\gamma_d = 1000\%$ . La pulsation de la déformation varie de 0,1 à  $100 rad.s^{-1}$ . La durée de la déformation est adaptée de telle sorte que les gels subissent tous la déformation sur un même nombre de périodes  $N = \frac{1}{2\pi} \omega \tau = 191$ .

La figure 4.12 montre que le seuil de barattage évolue lentement avec la pulsation de la déformation. Sa valeur passe de 600% à 100% lorsque  $\omega$  augmente de 0,1 à  $100 rad.s^{-1}$ . Cette évolution peut être paramétrée par une loi de puissance :  $\gamma_s \propto \omega^{-0,2}$ . Le seuil de barattage est donc peu dépendant de la pulsation de la déformation et donc peu sensible à l'amplitude de la vitesse de déformation  $\dot{\gamma}_d = \omega \times \gamma_d$ .



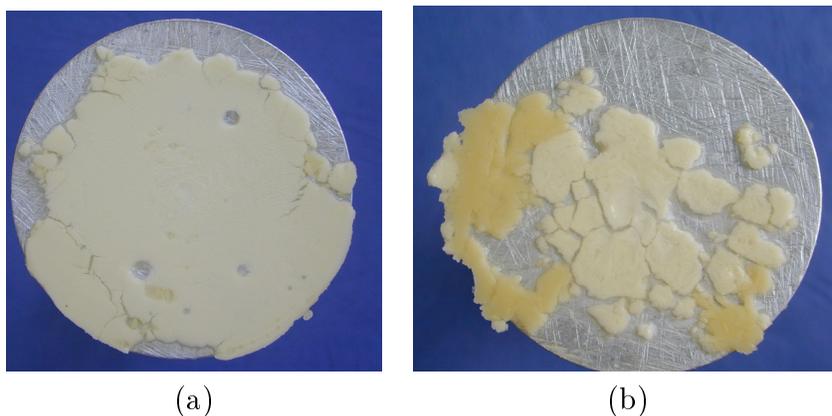
**FIG. 4.12** – Evolution du seuil de barattage  $\gamma_s$  en fonction de la pulsation  $\omega$  de la déformation imposée à  $25^\circ C$  ( $G'_{gel} = (40 \pm 5) \cdot 10^3 Pa$ ,  $\gamma_d = 400\%$ ). Les pointillés représentent la loi de puissance  $\omega^{-0,2}$ .

**Influence de la connectivité initiale.** Le seuil de barattage a été détecté lors de la déformation de gels forts. La question se pose de savoir si ce seuil est détecté sur des matériaux dont la connectivité est plus faible.

Les tests de déformations à  $25^\circ C$  sont dans un premier temps réalisés directement sur des émulsions. Dans ce cas, aucun lien irréversible n'est initialement formé dans le matériau (*i.e.* l'étape 1 du protocole de déformation n'est pas effectuée). La photographie de la figure 4.13 (a) présente l'aspect de l'émulsion ayant subi une déformation d'amplitude

$\gamma_d = 400\%$  pendant 20 minutes : l'émulsion a évolué vers un état de gel dont l'élasticité est de l'ordre de  $G' = 5.10^3 Pa$ .

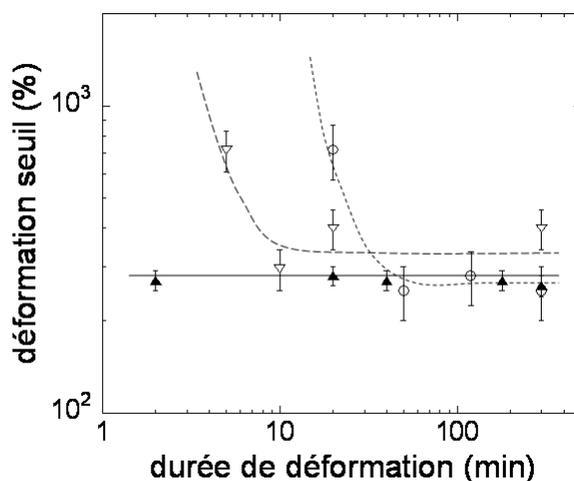
Si l'amplitude de la déformation est augmentée ( $\gamma_d = 1100\%$ ), deux zones distinctes sont observées (figure 4.13 (b)) : une zone gélifiée au centre présentant des fractures et une zone barattée à l'extérieur. La transition entre les grains macroscopiques compacts et le gel est observée pour une déformation limite  $\gamma_s = (680 \pm 50)\%$ . On retrouve donc la situation observée sur les gels (figure 4.7), la transition entre les deux zones (gel/barattage) étant toutefois plus irrégulière et la valeur limite plus élevée (à titre de comparaison, après 20 minutes de déformation,  $\gamma_s = (270 \pm 20)\%$  pour un gel de module élastique  $G' = (35 \pm 5).10^3 Pa$ ).



**FIG. 4.13** – Aspect de l'échantillon à l'issue d'une déformation d'amplitude (a)  $\gamma_d = 400\%$  et (b)  $\gamma_d = 1100\%$  appliquée pendant 20 minutes à  $25^\circ C$ .

La valeur limite diminue lorsque la durée  $\tau$  augmente et atteint le niveau observé dans les cas des gels,  $\gamma_s = (250 \pm 50)\%$ , lorsque  $\tau$  dépasse 50 minutes environ (figure 4.14). L'état stationnaire du barattage d'une émulsion est donc atteint plus tardivement que celui d'un gel fortement connecté. Cette différence de cinétique se comprend dans la mesure où le barattage requiert la formation de liens irréversibles entre gouttes et/ou amas qui sont déjà préétablis dans le gel fort et au contraire inexistants dans l'émulsion. Cette tendance est confirmée par l'évolution d'un gel faible ( $G' = (5 \pm 1).10^3 Pa$ ) dont la connectivité est comprise entre celle de l'émulsion et celle d'un gel fort. La valeur de la déformation limite se stabilise autour de la même valeur après une durée de déformation  $\tau$  de l'ordre de 10 minutes, soit une durée intermédiaire entre les deux limites décrites précédemment

(figure 4.14). Ainsi, la cinétique du barattage est d'autant plus rapide que la connectivité initiale du matériau est élevée.



**FIG. 4.14** – Evolution du seuil de déformation induisant le barattage en fonction de la durée  $\tau$  de déformation pour un gel fort ( $G' = (30 \pm 5).10^3 Pa$ , ▲), un gel faible ( $G' = (5 \pm 1).10^3 Pa$ , ▽) et une émulsion ( $G' = 5 Pa$ , ○) - les matériaux sont issus d'émulsions de même composition.

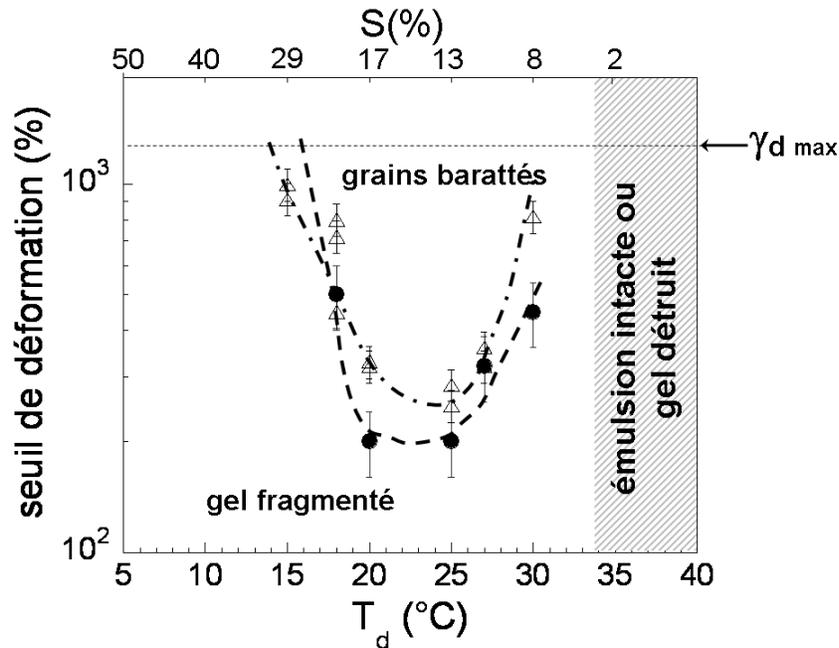
En résumé, cette étude montre que dans les conditions de formulation choisies, l'obtention du barattage passe tout d'abord par la formation d'un gel et que la transition entre l'état de gel et l'état baratté est, à une température donnée, essentiellement gouvernée par l'amplitude de la déformation. Dans le régime stationnaire, le barattage est obtenu si l'amplitude dépasse une valeur seuil indépendante de la connectivité initiale du matériau et très peu sensible à la vitesse de déformation.

#### 4.1.4 Evolution du seuil de barattage avec la température.

Nous avons vu qu'à  $4^\circ C$ , le seuil de barattage n'a pu être atteint même en déformant le matériau fortement (gel ou émulsion ;  $\gamma_d = 1100\%$  au maximum avec la géométrie choisie). A  $25^\circ C$ , le gel et l'émulsion sont barattés pour des déformations d'amplitude supérieure à  $250\%$  environ. La température a donc un effet perceptible sur le seuil de barattage. Il s'agit maintenant d'étudier de manière plus systématique l'influence de ce paramètre sur l'évolution d'un gel et d'une émulsion.

## 4.1.4.a Observations expérimentales.

Des gels forts ( $G'_{gel} = (40 \pm 5).10^3 Pa$ ) et des émulsions sont portés à une température  $T_d$  comprise entre  $4^\circ C$  et  $40^\circ C$ . Ils sont ensuite soumis à une déformation de pulsation  $\omega = 1 rad.s^{-1}$ , d'amplitude  $\gamma_d = 1100\%$ , de durée  $\tau = 20 min$  pour les gels et  $\tau = 5 h$  pour les émulsions (l'état stationnaire est ainsi atteint de façon certaine). L'état de l'échantillon est analysé après son retour à  $4^\circ C$ . Si, pour une température donnée, la valeur du seuil de barattage est inférieure à  $400\%$ , le test est renouvelé à cette même température en appliquant une déformation d'amplitude maximale  $\gamma_d = 400\%$  afin d'affiner la détermination de la valeur seuil. La précision de lecture est toujours meilleure dans le cas des gels en raison d'une limite plus nette entre les deux zones.



**FIG. 4.15** – Evolution du seuil de barattage  $\gamma_s$  en fonction de la température à laquelle est appliquée la déformation ( $\omega = 1 rad.s^{-1}$ ) pour un gel fort ( $G'_{gel} = (40 \pm 5).10^3 Pa$ ) ( $\Delta$ ) et pour l'émulsion ( $\bullet$ ). Les pointillés sont un guide visuel.

La figure 4.15 présente l'évolution, en régime stationnaire, du seuil de déformation  $\gamma_s$  avec la température. Cette évolution, semblable pour le gel et pour l'émulsion, n'est pas monotone et présente un minimum positionné à  $\gamma_s = (250 \pm 50)\%$  et  $T_d \approx 25^\circ C$ .

Dans le cas du gel, le barattage n'est observé que pour  $T_d \geq 15^\circ C$ . En dessous de cette température, le matériau garde un aspect laiteux homogène. Lorsqu'il est déformé à une température supérieure à  $35^\circ C$ , la quantité de solide persistant dans la phase huile est

trop faible pour empêcher la relaxation de forme totale des amas. La séparation des phases huileuse et aqueuse se produit, entraînant la destruction totale du matériau. La notion de barattage n'a donc plus de sens dans ces conditions.

Dans le cas de l'émulsion, les grains macroscopiques ne sont observés qu'au-delà de  $18^{\circ}\text{C}$ . Au-delà de  $35^{\circ}\text{C}$ , l'émulsion reste stable sous déformation car le taux de solide à l'intérieur des gouttes est trop faible pour permettre la création de liens par coalescence partielle.

Ainsi, la coexistence des grains de barattage et du gel n'est observée que dans le domaine de température situé entre  $15^{\circ}\text{C}$  et  $30^{\circ}\text{C}$ , quel que soit le matériau initial.

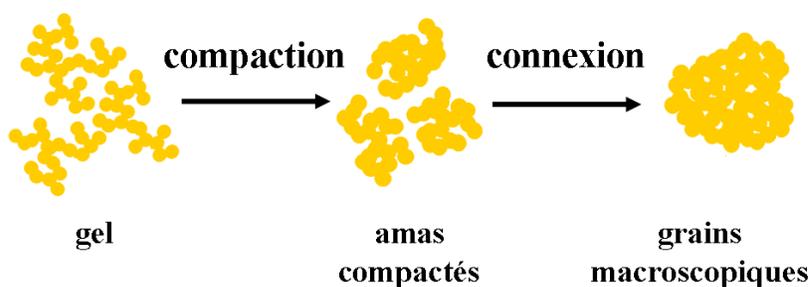
### 4.1.4.b Discussion.

Des études portant sur le comportement sous écoulement permanent d'émulsions à base de MGLA ont mis en évidence l'influence de la proportion d'huile solide. En suivant la distribution granulométrique, certains auteurs ont tout d'abord noté que, dans des émulsions stables lorsque l'huile est liquide, la solidification d'une partie de l'huile au cours du refroidissement entraîne une déstabilisation par coalescence partielle [1–3]. Il est ainsi conclu que *la stabilité des émulsions diminue lorsque le taux de solide augmente*. Van Boekel [1] a cependant remarqué que lorsque l'huile est majoritairement solide, les émulsions sont stables sous cisaillement et il attribue cette stabilité à la rigidité des gouttes cristallisées. Plus récemment, Hinrichs et Kessler [4] et Xu et collaborateurs [5] ont montré au contraire que *la stabilité sous cisaillement des émulsions composées de gouttes semi-solides décroît lorsque le taux de solide diminue*. Hinrichs et Kessler [4] ont étudié l'évolution de la viscosité d'émulsions diluées ( $\phi < 45\%$ ) soumises à une rampe montante de contrainte de cisaillement. La viscosité diminue dans un premier temps, traduisant un effet rhéo-fluidifiant, puis augmente au delà d'une certaine contrainte, révélant la formation d'agrégats. Une valeur de vitesse de déformation critique  $\dot{\gamma}_c$  au dessus de laquelle la viscosité augmente est alors déduite. Répétée à différentes températures, cette expérience montre que  *$\dot{\gamma}_c$  diminue lorsque la température passe de  $5^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}$* . Le minimum de stabilité est atteint pour un taux de solide proche de 25%. Les auteurs relient la stabilité des gouttes à l'épaisseur de la couche superficielle formée par les cristaux : *cette couche serait indéformable à taux de solide élevé et deviendrait fragile quand la température augmente*. Pour des taux de solide plus faibles,

l'augmentation de viscosité n'est plus observée. Le comportement est identique à celui des émulsions composées d'huile totalement liquide. Xu et collaborateurs [5] suivent quant à eux l'évolution temporelle du facteur de structure mesuré en rétro-diffusion dans des émulsions alimentaires à vitesse de déformation fixée. Au-delà d'un temps limite, le facteur de structure diminue, reflétant l'augmentation du désordre lié à la formation d'agrégats dans le système. *La formation d'agrégats est obtenue plus rapidement à 20°C qu'à 10°C.*

On peut noter que dans ces études, le critère d'instabilité est défini par la formation d'agrégats sans aucune distinction entre les agrégats de type gel (bicontinus huile-eau) et les grains de barattage (continus en huile). L'évolution non-monotone de la courbe de la figure 4.15 montre qu'il n'existe pas de relation simple entre le taux de solide et la déformation nécessaire pour déstabiliser l'émulsion. De ce fait, la figure 4.15 permet de justifier l'apparente contradiction des résultats de la littérature.

La formation des grains macroscopiques et compacts, signature du barattage, résulte à la fois de l'inter-connexion des amas et de leur compaction (figure 4.16).



**FIG. 4.16** – Mécanismes impliqués dans le processus de barattage : compaction des amas et connexions de ces derniers entre eux.

Pour comprendre l'influence de la température sur les évolutions topologiques, nous proposons de discuter le rôle du taux de solide sur ces deux mécanismes. La probabilité de compaction des amas (l'aptitude à relaxer partiellement la forme après formation des liens par coalescence) sous écoulement est directement liée au taux de solide de l'huile. En effet, la résistance mécanique du réseau de cristaux de MGLA s'oppose à la compaction. La figure 4.17 illustre ce phénomène de façon simplifiée à l'échelle de deux gouttes. La compaction s'accompagne du rapprochement centre à centre des deux gouttes ce qui nécessite que le seuil de plasticité de la phase huileuse soit dépassé. Or, la contrainte seuil

de plasticité augmente avec le taux de solide [6, 7]. Ainsi, l'aptitude à la compaction sera d'autant plus faible que la température est basse (courbe - - - sur la figure 4.17).

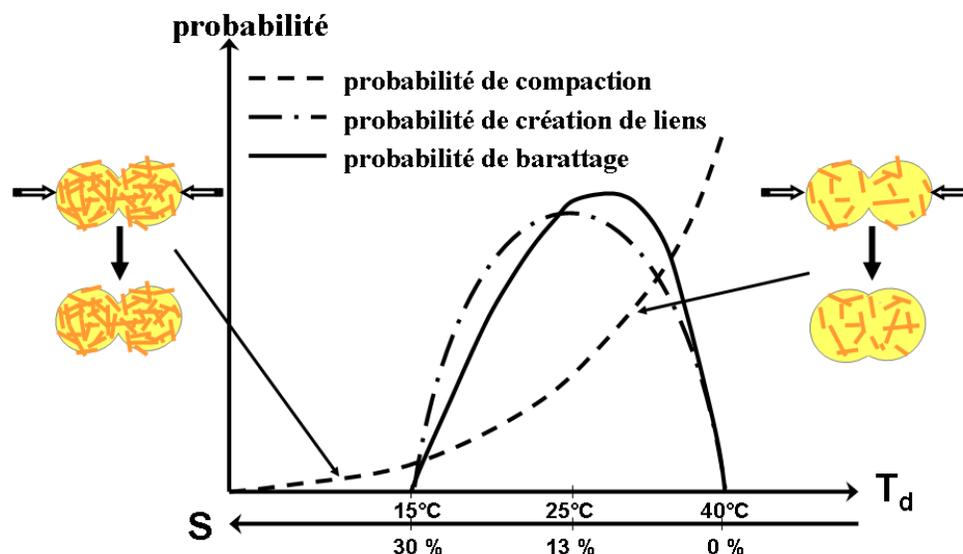


FIG. 4.17 – Représentation schématique de la contribution des deux mécanismes impliqués dans le processus de barattage en fonction de la température. La compaction est difficile à taux de solide élevé et aisée à taux de solide réduit.

Comme indiqué au chapitre précédent, la connectivité des gouttes ou des amas (l'aptitude à créer des liens) est, elle aussi, gouvernée par le taux de solide. La formation de liens entre gouttes est favorisée, au repos, par des contacts de type "solide contre liquide", avec un optimum autour de  $25^{\circ}C$  (courbe - · - figure 4.17). Il est probable que ce mécanisme reste prépondérant lorsqu'une déformation est appliquée.

On peut supposer en première approximation que la probabilité de barattage résulte du produit des probabilités des deux mécanismes précédents (courbe — figure 4.17). A basse température ( $T_d < 15^{\circ}C$ ), aucun des deux mécanismes n'est favorisé à cause d'un taux de solide trop important. A température élevée ( $T_d > 30^{\circ}C$ ), les amas sont facilement compactés car le seuil de plasticité de l'huile est suffisamment abaissé. Cependant la formation des connexions par coalescence partielle est peu probable en raison d'une trop faible quantité de cristaux. Les conditions d'obtention du barattage sont optimales lorsque la compaction est aisée et la formation des connexions est rapide. Cette situation se produit autour de  $25^{\circ}C$ .

## 4.2 Influence de la formulation de l'émulsion.

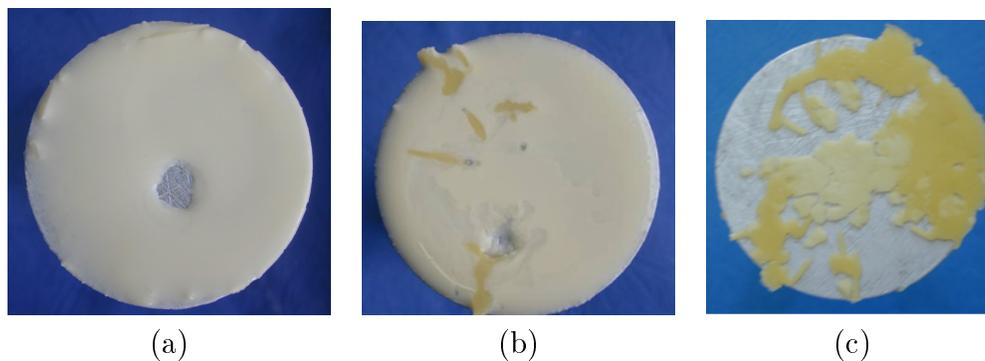
Jusqu'à présent, la composition de l'émulsion était fixée ( $D(4,3) = 15\mu m$ , rapport molaire entre tensio-actif et protéine dans la phase aqueuse  $R_m = 2,7$ ) et la gélification se produisait rapidement à  $25^\circ C$ , même au repos. Sous déformation, les grains de barattage étaient alors observés en coexistence avec un gel. Nous cherchons désormais à étudier l'impact des paramètres de formulation, comme le diamètre moyen des gouttes et la composition de l'interface sur l'évolution des matériaux soumis à une déformation. Nous cherchons en particulier à savoir comment évoluent les émulsions dans lesquelles la gélification par coalescence partielle n'a pas été observée au repos.

### 4.2.1 Phénoménologie.

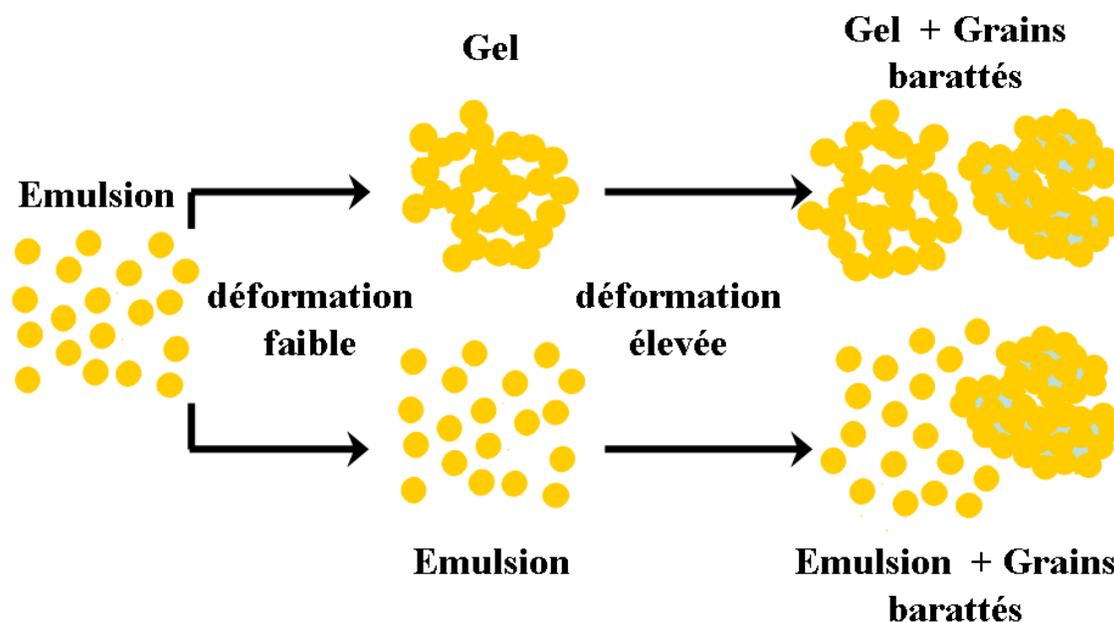
Tout d'abord, considérons le cas d'une émulsion de diamètre moyen  $D(4,3) = 15\mu m$  stabilisée uniquement par le caséinate de sodium ( $R_m = 0$ ). Cette émulsion ne gélifie pas par tempérage à  $25^\circ C$  au repos (voir chapitre 3). Après un stockage à  $4^\circ C$  pendant 15 heures, elle est placée dans un rhéomètre, en géométrie plan-plan (diamètre  $50mm$ , entrefer  $1mm$ ) à  $4^\circ C$ . Portée à  $25^\circ C$ , l'émulsion est soumise à une déformation de 400% pendant 20 minutes. L'émulsion reste stable durant ce test comme le montre la photographie (a) de la figure 4.18. Le même test est reproduit en augmentant la déformation à 700%. La photographie (b) de la figure 4.18 présente l'état macroscopique de l'échantillon après son retour à  $4^\circ C$ . Quelques grains de barattage sont très nettement visibles, mais ceux-ci sont répartis aléatoirement dans l'échantillon (la notion de déformation seuil n'a donc pas de sens ici) et baignent dans une émulsion dont la distribution granulométrique est identique à celle de l'émulsion initiale.

On note de plus que la proportion d'huile barattée augmente avec la déformation (photographies (a) et (b)) et avec le rapport molaire  $R_m$  (photographies (b) et (c)).

L'émulsion, stable à  $25^\circ C$  au repos, a évolué vers le barattage sous l'effet de la déformation élevée en suivant un mécanisme différent de celui d'une émulsion contenant du tensio-actif en quantité importante ( $R_m = 2,7$ ) (photographie (c)). Deux voies de barattage sont ainsi accessibles (figure 4.19) selon que le système transite par un état gélifié ou non.



**FIG. 4.18** – Evolution d'émulsions de diamètre  $D(4,3) = 15\mu\text{m}$  sous écoulement selon la composition et la déformation. (a) émulsion stable ( $R_m = 0$ ,  $\gamma_d = 400\%$ ,  $\tau = 20\text{min}$ ) (b) coexistence émulsion/barattage ( $R_m = 0$ ,  $\gamma_d = 1100\%$ ,  $\tau = 20\text{min}$ ); (c) coexistence gel/barattage ( $R_m = 2,7$ ,  $\gamma_d = 1100\%$ ,  $\tau = 20\text{min}$ ).



**FIG. 4.19** – Transition entre l'émulsion et le barattage en passant ou non par l'état de gel.

L'absence de gélification sur la figure 4.18 (b) reflète la faible probabilité de formation des connexions par coalescence partielle mais, à l'évidence, cela n'empêche pas le formation de quelques grains de barattage lorsque la déformation imposée est de grande amplitude. Tout au long du processus, l'émulsion non gélifiée conserve donc une viscosité suffisamment faible pour que la déformation engendre des fluctuations locales de concentration des gouttes telles que celles observées sur la photographie (b). Ceci permet d'expliquer la

répartition aléatoire des grains de barattage. En revanche, lorsque la probabilité de coalescence partielle est élevée, la gélification se produit très rapidement dès l'application de la déformation, et par conséquent la forte viscosité du matériau atténue les fluctuations de concentration. Le barattage se produit alors de manière reproductible dans les zones où la déformation est maximale (figure 4.18 (c)).

### 4.2.2 Protocole de déformation.

Afin de sonder l'influence de la composition des émulsions sur leur mécanisme d'évolution, une étude est menée en écoulement continu. Nous cherchons uniquement à savoir si les grains de barattage coexistent avec un gel ou avec l'émulsion initiale. Pour cela, les émulsions sont introduites à  $4^{\circ}\text{C}$  dans le rhéomètre, en géométrie cône-plan (diamètre  $50\text{mm}$ , angle  $0,04\text{rad}$ , entrefer  $50\mu\text{m}$ ) et soumises à un écoulement permanent à  $\dot{\gamma} = 0,4\text{s}^{-1}$  pendant une heure. Ces conditions permettent d'appliquer des grandes déformations ( $\gamma = 144.10^3\%$ ) afin de provoquer le barattage de façon certaine. La vitesse de déformation est suffisamment faible pour que les grains de barattage ne soient pas expulsés de l'entrefer au cours de l'expérience. A la fin du test, l'échantillon est refroidi à  $4^{\circ}\text{C}$ .

Deux critères sont utilisés pour déterminer le mécanisme de barattage :

- l'aspect macroscopique de l'échantillon examiné à la fin du test : l'état de l'échantillon dans les zones non barattées est soit un gel ne coulant pas (photographie de la figure 4.20 (a)) soit une émulsion fluide (photographie (b)).
- l'évolution de la viscosité mesurée durant les premières minutes du test d'écoulement : les émulsions passant par un état de gel subissent une augmentation immédiate de leur viscosité tandis que dans les émulsions évoluant directement vers le barattage la viscosité reste très faible pendant une courte durée  $t$  avant d'augmenter (tangente horizontale ; figure 4.21). Malgré les fluctuations du signal, ces deux comportements génériques sont clairement identifiables.

### 4.2.3 Diagramme de coexistence.

Des émulsions dont le diamètre moyen varie de  $5\mu\text{m}$  à  $35\mu\text{m}$  sont préparées avec une concentration en caséinate de sodium de  $3,5\%$  en phase aqueuse et une fraction massique de  $45\%$ . Pour chaque diamètre, la phase aqueuse contient du Tween 20 en proportion



FIG. 4.20 – Discrimination entre les deux mécanismes de barattage selon l'aspect macroscopique de l'échantillon : (a) coexistence gel/barattage ( $D(4,3) = 32\mu\text{m}$ ,  $R_m = 2,7$ ); (b) coexistence émulsion/barattage ( $D(4,3) = 7\mu\text{m}$ ,  $R_m = 0,5$ ).

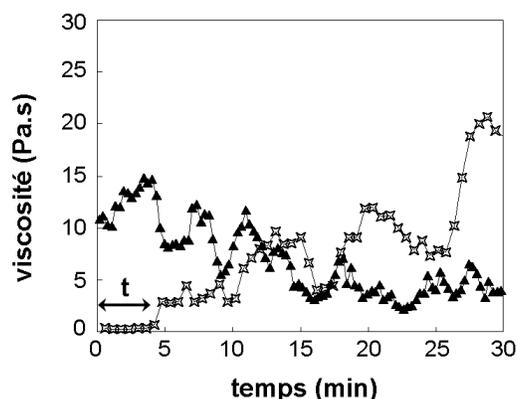


FIG. 4.21 – Discrimination entre les deux mécanismes de barattage selon l'évolution de la viscosité : la viscosité augmente immédiatement lorsque l'échantillon passe par un état de gel ( $\blacktriangle, D(4,3) = 32\mu\text{m}$ ,  $R_m = 2,7$ ) alors qu'elle reste très faible pendant une durée  $t$  non nulle lorsque le barattage coexiste avec l'émulsion ( $\star, D(4,3) = 7\mu\text{m}$ ,  $R_m = 0,5$ ).

variable, de sorte que le rapport molaire entre tensio-actif et protéine  $R_m$  évolue de 0 à 270. Chacune des émulsions est ensuite déformée selon le protocole précédent et le mécanisme de barattage est identifié.

La figure 4.22 représente le diagramme de comportement des émulsions. Les deux régimes sont distingués : les émulsions de diamètre élevé et/ou de concentration en tensio-actif importante passent par un état de gel avant d'évoluer vers le barattage tandis que les émulsions de faible diamètre et/ou de concentration en tensio-actif faible évoluent aussi vers le barattage sous écoulement, mais l'état de gel n'est pas observé. Dans ce dernier cas, l'obtention du barattage nécessite aussi une déformation minimale comme le montrent

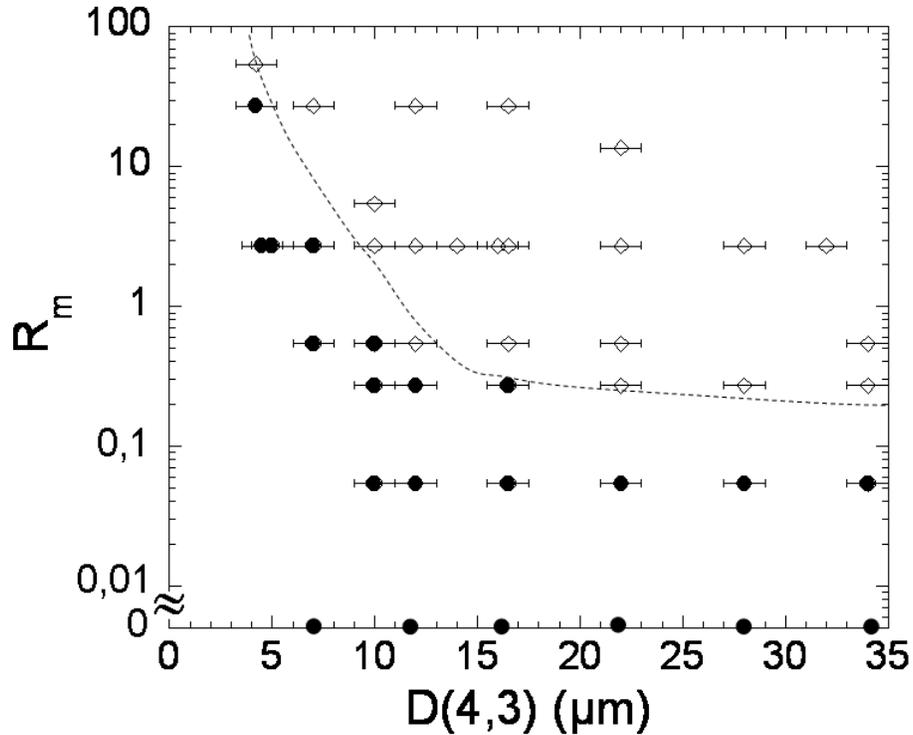


FIG. 4.22 – Comportement des émulsions en fonction de leur composition : transition directe entre l'émulsion et le barattage (●) ou passage intermédiaire par un état de gel (◇) - les pointillés sont un guide visuel.

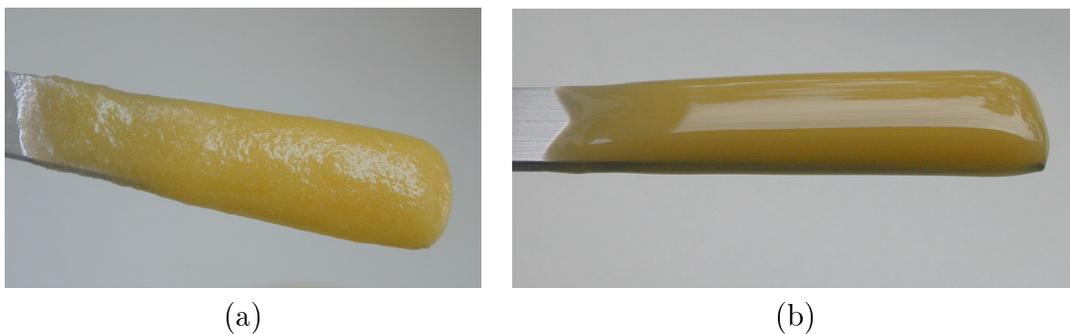
la photographie (a) de la figure 4.18 et la faible viscosité dans les premiers instants de l'écoulement (figure 4.21).

Toutes choses égales par ailleurs, dans les émulsions transitant par un état de gel, le phénomène de barattage est nettement plus marqué (*i.e.* la proportion d'huile barattée est beaucoup plus importante) que dans les émulsions ne gélifiant pas, et cela vraisemblablement en raison d'une probabilité de former des liens plus élevée.

Il est à noter qu'il existe une corrélation évidente entre le comportement au repos et sous écoulement : les émulsions gélifiant rapidement au repos à  $25^\circ\text{C}$  barattent en passant par un état de gel, tandis que les émulsions pour lesquelles la gélification est lente au repos barattent sans former de gel. Par exemple, à  $R_m = 2,7$ , la limite entre les deux régimes sous écoulement se situe autour de  $D(4,3) = 10\mu\text{m}$ . Cette valeur de diamètre correspond aussi à la limite entre les régimes de gélification rapide et lente observés au repos (voir figure 3.32, chapitre 3). La taille des cristaux, plus petite dans les gouttes de faible diamètre, avait été invoquée pour justifier le passage d'un régime à l'autre.

La corrélation observée entre propriétés au repos et sous écoulement est probablement à mettre en relation avec la structure du réseau de cristaux de l'huile. L'état de gel est maintenu grâce au réseau cristallin se développant dans la phase dispersée : ce sont les cristaux qui inhibent la relaxation de forme lors de la coalescence de deux gouttes et qui "figent" le système dans un état métastable. Si le gel a une durée de vie très courte, c'est que le réseau cristallin lipidique est aisément déformé, facilitant ainsi la relaxation de forme et la compaction des amas. Or, la résistance mécanique du réseau cristallin dépend non seulement de la proportion mais aussi de la taille caractéristique des cristaux [6].

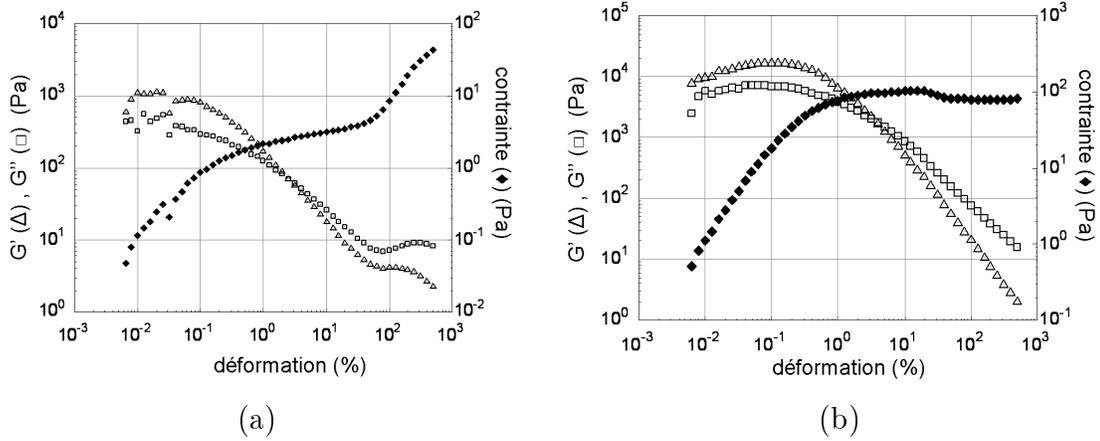
Nous avons étudié l'influence de la taille des cristaux sur les propriétés mécaniques de l'huile en phase volumique. Pour cela, un échantillon de MGLA stocké à  $4^{\circ}\text{C}$  pendant 20 heures est chauffé à  $25^{\circ}\text{C}$  dans une étuve. Cet échantillon présente un aspect granuleux reflétant la présence de cristaux de grande taille (photographie (a) de la figure 4.23). L'échantillon est séparé en deux fractions et l'une d'entre elles est cisailée dans une cellule de Couette à  $\dot{\gamma} = 12000\text{s}^{-1}$  pendant 20 secondes afin de fragmenter les cristaux d'huile. On note que cette opération permet l'obtention d'un échantillon dont la surface est lisse et brillante (photographie (b) de la figure 4.23).



**FIG. 4.23** – Aspect de la MGLA en phase volumique à  $25^{\circ}\text{C}$  : (a) échantillon non cisailé et (b) échantillon cisailé en cellule de Couette à  $12000\text{ s}^{-1}$  pendant 20 secondes.

Chacun des deux lots de MGLA est ensuite introduit dans un rhéomètre en géométrie plan-plan (diamètre  $25\text{mm}$ , entrefer  $1\text{mm}$ ) à  $25^{\circ}\text{C}$  et soumis à un balayage en déformation de  $6.10^{-3}\%$  à  $600\%$  (mode dynamique, pulsation  $\omega = 1\text{rad.s}^{-1}$ ). Les évolutions des modules  $G'$  et  $G''$  avec la déformation sont représentées sur la figure 4.24. Nous nous intéressons à la fois aux valeurs des modules et à la valeur de la contrainte  $\sigma_0$  au croisement des courbes  $G'(\gamma)$  et  $G''(\gamma)$ , c'est-à-dire à la contrainte au-delà de laquelle le caractère liquide domine.

Ces données sont récapitulées dans le tableau 4.1. La MGLA ayant subi le cisaillement et dont on peut supposer qu'elle est composée de petits cristaux forme un matériau plus élastique et plus résistant à l'écoulement ( $\sigma_0$  plus élevée) que la MGLA non cisailée, composée de gros cristaux. Les propriétés mécaniques de la MGLA en phase volumique ne permettent donc pas d'expliquer le comportement de la figure 4.22.



**FIG. 4.24** – Evolution à 25°C des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  de la MGLA non cisailée (a) et cisailée (b) (pulsation  $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ ).

échantillon	$G' = G''$ (Pa)	$\gamma_0$ (%)	$\sigma_0$ (Pa)
non cisailé	70	2,5	3
cisailé	$2.10^3$	4	100

**TAB. 4.1** – Propriétés mécaniques de la MGLA au seuil de plasticité (défini comme le point de croisement de  $G'$  et  $G''$ ), en fonction du cisaillement préalablement appliqué.

Lors d'un événement de coalescence entre gouttes de rayon  $R$ , la contrainte responsable de la relaxation de forme est donnée par la pression de Laplace  $P_l = \frac{2\gamma_{int}}{R}$ . Avec une tension interfaciale de l'ordre de  $3 \text{ mN.m}$  (voir figure 3.24, chapitre 3) et des gouttes de diamètre  $15 \mu\text{m}$ ,  $P_l$  vaut  $\frac{2 \times 3 \cdot 10^{-3}}{7,5 \cdot 10^{-6}} = 800 \text{ Pa}$ . La pression de Laplace domine donc largement la contrainte seuil de plasticité du réseau cristallin lipidique  $\sigma_0$  (voir tableau 4.1). La relaxation de forme devrait se produire rapidement, ce qui n'est pas le cas, comme en témoigne la photographie de la figure 3.9 B (chapitre 3) où l'on distingue clairement que la coalescence n'est que partielle et que cet état perdure au moins plusieurs heures. Le temps de relaxation  $t_R$  résulte de la compétition entre la pression de Laplace et la dissipation

visqueuse :  $t_R \approx \frac{R\eta}{\gamma_{int}}$  où la viscosité  $\eta$  du matériau est égale à  $\frac{G''}{\omega}$ . Dans le cas de la MGLA cisillée, la viscosité au seuil de plasticité est de l'ordre de  $2.10^3 Pa$  et l'on s'attend donc à ce que le temps de relaxation soit de l'ordre de 5s, ce qui encore une fois n'est pas compatible avec l'observation expérimentale.

Cette analyse nous amène à la conclusion que la résistance mécanique des amas est plutôt gouvernée par la rigidité des interfaces.

En effet, d'après le modèle développé dans le chapitre 3, l'efficacité de coalescence évolue en  $\Gamma(1 - \Gamma)$  où  $\Gamma$  est la fraction de surface couverte par les cristaux. Cette fonction présente un maximum à  $\Gamma = 50\%$  alors que le taux de solide dans le volume des gouttes n'est que de 15%. Il y a donc une surconcentration des cristaux à la surface des gouttes par rapport au volume.

Or, on peut supposer que dans les gouttes de faible diamètre, le rapport surface/volume étant plus important, la surface est moins saturée en cristaux donc moins rigide que dans les grosses gouttes. Le même argument lié à la rigidité interfaciale peut être proposé pour expliquer le changement de scénario lorsque le rapport  $R_m$  augmente : en présence de tensio-actif, l'interface devient plus accessible aux cristaux et donc plus rigide. Le barattage implique alors le passage par un état de gel.

### 4.3 Synthèse du comportement sous déformation.

La déformation ou la mise en écoulement des matériaux issus d'émulsion à base d'huile cristallisable entraîne une évolution de leur structure. Une compétition entre rupture et formation-compactation de liens se met en place. Trois états ont été identifiés : l'émulsion de type huile dans eau, le gel composé d'un réseau de gouttes connectées par coalescence partielle, et les grains macroscopiques de phase continue huile issus du barattage. Le passage entre les différents états est contrôlé à la fois par la température, et de ce fait par la proportion d'huile cristallisée dans les gouttes (comme pour l'évolution au repos) et par l'amplitude de la déformation imposée. Le réseau cristallin se développant dans la phase dispersée contrôle en effet la vitesse de formation des liens et la plasticité des gouttes. A taux de solide élevé ( $S \approx 50\%$ ), la création de nouveaux liens est peu favorable et les liens existants sont fragiles. L'application d'une déformation fragmente le réseau de gouttes

d'autant plus que l'amplitude est importante. A taux de solide plus faible ( $S \approx 15\%$ ), les liens sont formés rapidement et le caractère ductile de l'huile facilite la compaction des amas. Si la déformation appliquée au matériau (émulsion ou gel) dépasse une valeur seuil, la continuité du réseau de phase aqueuse est perdue et des grains de barattage à phase continue huile se forment.

Deux scenarii de barattage des émulsions à base d'huile cristallisable ont été décelés, l'un impliquant le passage par un état de gel, l'autre se produisant de façon directe. Le scenario est probablement dicté par la taille et la position des cristaux dans la phase dispersée, ces deux facteurs étant eux-même gouvernés par la formulation.

## Bibliographie

- [1] van Boekel M., Thèse de doctorat, Université de Wageningen (1980).
- [2] Darling D., *J. Dairy Research*, **49**, p. 695 (1982).
- [3] Boode K., Bisperink C., Walstra P., *Colloids and Surfaces*, **61**, p. 55 (1991).
- [4] Hinrichs J., Kessler H., *J. Food Sci.*, **62**, p. 992 (1997).
- [5] Xu W., Nikolov A., Wasan D., *J. Food Engineering*, **66**, p. 97 (2005).
- [6] deMan J., Beers A., *J. Texture Stud.*, **18**, p. 303 (1987).
- [7] Awad T., Rogers M., Marangoni A., *J. Phys. Chem. B*, **108**, p. 171 (2004).

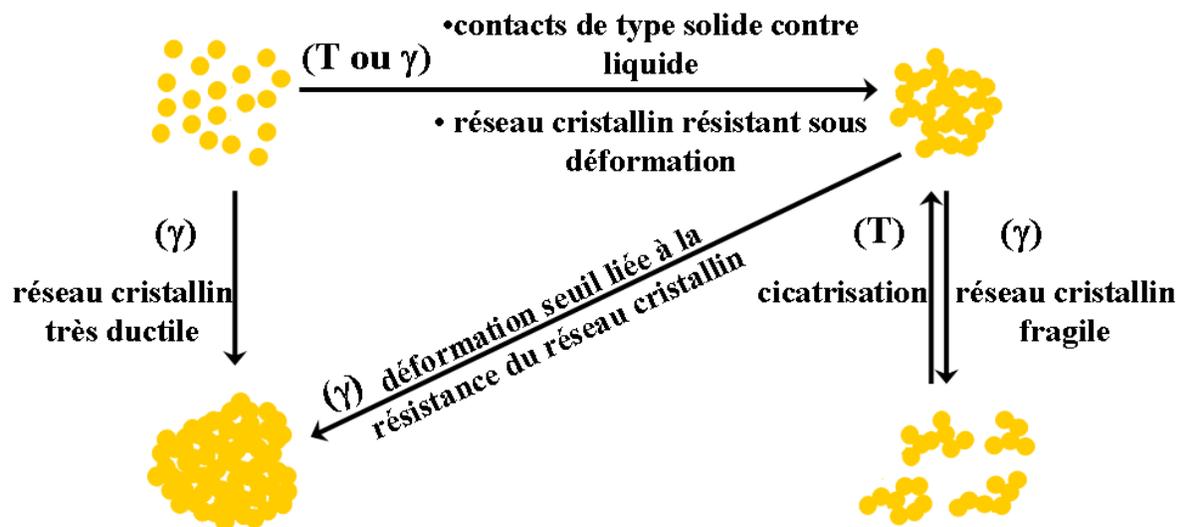


# Conclusion.

Lors de cette thèse, nous avons examiné l'évolution structurale et rhéologique d'émulsions à base d'huile cristallisable soumises à un traitement thermique et/ou mécanique. La cristallisation des gouttes peut être à l'origine de la formation d'un gel selon deux mécanismes limites. Dans un cas, les aspérités de surface permettent de perforer le film interfacial et conduisent à la formation de liens irréversibles. Par le biais de la théorie de la percolation, l'analyse de la cinétique d'évolution du module élastique  $G'$  à différentes températures suggère que la création de liens est favorisée par les contacts entre zones cristallisées et zones liquides des interfaces. La gélification est gouvernée par la proportion d'huile cristallisée à l'intérieur des gouttes, avec un optimum de taux de solide, et par la taille des aspérités relativement à l'épaisseur du film. Dans un second cas, les irrégularités de surfaces ou l'anisotropie empêchent les gouttes de glisser les unes par rapport aux autres et l'émulsion cristallisée se bloque pour des fractions volumiques inférieures à l'empilement compact aléatoire. Ce mode de gélification, sans rupture du film interfacial, intervient préférentiellement dans les émulsions de faible diamètre moyen.

Nous avons montré que lorsqu'ils sont sollicités mécaniquement, les matériaux obtenus par coalescence partielle présentent deux comportements limites selon leur degré de connectivité et la ductilité du réseau cristallin d'huile. Lorsque la proportion d'huile cristallisée est importante, la déformation provoque majoritairement la rupture des liens entre gouttes et cela d'autant plus que la connectivité initiale est élevée et que l'amplitude de la déformation augmente. En revanche, lorsque la proportion de solide est faible, la déformation favorise la compaction du réseau probablement en raison du caractère ductile de l'huile et peut conduire au barattage de l'échantillon (formation de grains macroscopiques compacts de phase continue huile renfermant des poches d'eau). Nous avons montré que le phénomène de barattage nécessite à la fois la compaction du réseau de gouttes et la

formation de liens. De ce fait, il requiert l'application d'une déformation supérieure à un seuil qui dépend de la résistance mécanique de l'huile. La mise en écoulement des émulsions, matériaux à connectivité initialement nulle, à la température optimale de création des liens, conduit à la formation de grains de barattage en passant par l'état transitoire de gel (c'est-à-dire d'amas de gouttes connectées par coalescence partielle). La durée de vie de cet état transitoire et la facilité à baratter dépendent de la formulation de l'émulsion, *i.e.* du diamètre moyen des gouttes et de la composition de l'interface. Dans les émulsions de diamètre élevé et/ou dont l'interface est partiellement stabilisée par des tensio-actifs de faible poids moléculaire, la formation d'amas est aisée et le barattage est obtenu facilement. Le réseau cristallin d'huile est toutefois suffisamment résistant pour maintenir le système dans l'état gélifié à faible déformation. En revanche, pour les émulsions de faible diamètre et/ou dont l'interface est stabilisée par des protéines, le barattage est obtenu plus difficilement car la création de connexions est peu probable. Les quelques amas qui sont néanmoins formés sont rapidement barattés car le réseau d'huile cristallisée ne résiste pas à la compaction. Ces évolutions structurales sont résumées sur le schéma ci-dessous.



*Evolutions topologiques des matériaux issus d'émulsions à base d'huile cristallisable soumis à un traitement thermique (T) et/ou mécanique ( $\gamma$ ).*

Ce travail a montré la grande variété de comportements des matériaux en émulsion dont la phase dispersée est partiellement ou totalement cristallisée. L'étude menée dans cette thèse a été principalement de nature phénoménologique et il est clair qu'une modé-

lisation des observations permettrait d'affiner et de compléter les interprétations relatives aux mécanismes microscopiques mis en jeu. Il serait par exemple intéressant d'avoir une description plus quantitative de l'origine du seuil de déformation conduisant à l'apparition de grains de barattage. Puisque le comportement des émulsions est probablement dicté par la ductilité des gouttes, il serait utile de réaliser des expériences modèles où deux gouttes sont forcées à se rapprocher jusqu'à obtenir une relaxation de forme quantifiable. Ces expériences pourraient être réalisées avec des micropipettes ou à l'aide d'un dispositif de microfluidique.

Cette étude fournit donc des indications utiles pour la formulation d'émulsions à base d'huile cristallisable dans le but d'obtenir des matériaux de structure maîtrisée. Un contrôle fin de la texture est ainsi envisageable et présente un intérêt industriel. Fabriquer des matériaux à texture ferme en réduisant la fraction de matière grasse à partir d'un procédé aussi simple que le tempérage représente une alternative séduisante dans la perspective d'élaborer des beurres, des pâtes tartinables ou des crèmes allégées. En effet, nous avons démontré la faisabilité de matériaux bicontinus ou à connectivité variable dotés de propriétés mécaniques modulables sans ajout d'épaississant. L'élaboration de produits ayant une grande variété de textures est un défi permanent dans les domaines agroalimentaire et cosmétique. Pour maîtriser la coalescence partielle et le jamming à l'origine de la gélification, il est nécessaire de contrôler la portée des irrégularités de surface et leur capacité à percer les films interfaciaux, c'est-à-dire le nombre et la taille des cristaux. Une étude sur l'influence de la vitesse de cristallisation qui modifie en particulier la taille des cristaux, mériterait ainsi d'être menée. Dans cette optique, il serait intéressant de moduler la quantité de solide par des mélanges de proportions variables de deux huiles cristallisables ayant des points de fusions bien définis et ne présentant pas de polymorphisme. Nous avons formulé un tel système modèle lors d'une étude reportée en annexe<sup>1</sup>. Ce travail devra être poursuivi de façon à étudier l'influence de la vitesse de cristallisation sur la gélification et à caractériser le comportement des matériaux sous écoulement.

---

<sup>1</sup>Giermanska J. *et al.*, *Langmuir*, **23**, p.4792 (2007)



# Annexes.

## 1. Gelling of Oil-in-Water Emulsions Comprising Crystallized Droplets.

Giermanska J. *et al.*, *Langmuir*, **23**, p.4792 (2007).

## 2. Bicontinuous emulsion gels induced by partial coalescence : Kinetics and mechanism.

Thivilliers F. *et al.*, *Europhys. Lett.*, **76**, p.332 (2006).

## 3. Structured emulsions.

Leal-Calderon F. *et al.*, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **12**, p.206 (2007).



# Gelling of Oil-in-Water Emulsions Comprising Crystallized Droplets

Joanna Giermanska, Florence Thivilliers, Rénal Backov, and Véronique Schmitt

Centre de Recherche Paul Pascal, Université Bordeaux I, CNRS, Av. Schweitzer, 33600 Pessac, France

Nicolas Drelon and Fernando Leal-Calderon\*

Laboratoire des Milieux Dispersés Alimentaires, Université Bordeaux I, ISTAB, Av. des Facultés, 33405 Talence, France

Received January 10, 2007. In Final Form: February 17, 2007

We fabricate oil-in-water emulsions above the melting temperature of the oil phase (hexadecane and/or paraffin). Upon cooling, the oil droplets crystallize and the initially fluid emulsions turn into hard gels. The systems evolve by following two distinct regimes that depend on the average droplet size and on the oil nature. In some cases gelling involves partial coalescence of the droplets, i.e., film rupturing with no further shape relaxation because of the solid nature of the droplets. In some other cases, gelling occurs without film rupturing and is reminiscent of a jamming transition induced by surface roughness. We prepare blends of oils having different melting temperatures, and we show that it is possible to reinforce the gel stiffness by applying a temperature cycle that produces partial melting of the crystal mass, followed by recrystallization.

## Introduction

The design of materials with tuneable properties represents a major challenge of current research. Nonequilibrium assemblies may provide some versatility within the prospect of controlling the flow behavior of everyday products such as cosmetics, dairy products, etc. Nonequilibrium assemblies are governed not only by thermodynamic conditions but also by the entire process history. The resulting materials may become trapped in deep metastable states exhibiting considerable robustness to subsequent changes in thermodynamic conditions. Typical examples can be found in emulsion science where a very large set of materials, from low viscosity fluids to highly elastic pastes, can be obtained and preserved for a very long period of time.<sup>1,2</sup>

The main purpose of this paper is to examine a thermally induced gelling process occurring in oil-in-water emulsions. The dispersed phase in the systems under study is composed of crystallizable oils whose melting temperature is close to or larger than room temperature. Upon cooling, the initial spherical shape of the warm dispersed droplets which is controlled by surface tension evolves into a rough and rippled surface due to the formation of irregularly shaped/oriented crystals. Crystals located nearby the oil/water interface can protrude into the continuous phase, and when such crystals are present within the thin film separating two droplets, they may pierce the film and bridge the surfaces, causing the droplets to coalesce.<sup>3–6</sup> If the crystallized fraction within the droplets is sufficient, the intrinsic rigidity inhibits relaxation to the spherical shape driven by surface tension

after each coalescence event. As time passes, large clusters appear and grow by the accretion of any other primary droplet or cluster until a rigid network made of partially coalesced droplets is formed, in which the original droplets shape remain recognizable. The mechanism of partial coalescence has been inferred from various experimental observations, and various conditions promoting this type of instability have been identified.<sup>3–10</sup> For instance, the fabrication of viscoelastic aerated food emulsions like whipped creams or ice creams is based on the application of intense mechanical agitation which promotes formation of the fat droplet network.<sup>10</sup>

From dilute to highly concentrated, emulsions made of crystallizable oils exhibit variable internal dynamics and mechanical properties. In the crystallized or solidified state, droplets possess specific surface properties which may have a strong impact on the bulk behavior. In this class of colloids, gelling is a generic evolution that may occur over a wide variety of conditions. It may be produced either by application of an intense shear<sup>9,10</sup> or at rest.<sup>11</sup> Whatever the kinetic pathway followed to attain the final gelled state, the thermal history influences, in a still unknown way, the final properties of the material. The relation between the structure of the gelled materials and their mechanical properties is not yet fully understood. Moreover, the role of the droplet size and droplet volume fraction remains essentially unexplored.

Following the pioneering work of Golemanov et al.,<sup>11</sup> we have investigated two possible routes to produce emulsion gels in quiescent conditions (no agitation), both of them exploiting the crystallized state of the droplets. One is due to partial coalescence whereas the other one occurs without film rupturing and is provoked by a restriction of the internal dynamics due to the mere change in droplet morphology upon crystallization. Oil-in-water emulsions initially fabricated at high temperature are quenched well below the melting point of the oil phase.

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: f.leal@istab.u-bordeaux1.fr.

(1) Bibette, J.; Leal-Calderon, F.; Schmitt, V.; Poulin, P. *Springer Tracts in Modern Physics: Emulsion Science. Basic principles. An overview*; Springer-Verlag: Berlin, 2002.

(2) *Encyclopedia of emulsion technology*; Becher, P., Ed.; Dekker: New York, 1996; Vol. 4.

(3) van Boekel, M. A. J. S. Thesis, University of Wageningen, Wageningen, The Netherlands, 1980.

(4) Melsen, J. P. The stability of recombined milk fat globules. Ph.D. Thesis, University of Wageningen, Wageningen, The Netherlands, 1987.

(5) Boode, K.; Walstra P. *Colloids Surf.*, A **1993**, *81*, 121.

(6) Boode, K.; Walstra P.; de Groot-Mosert, A. E. A. *Colloids Surf.*, A **1993**, *81*, 139.

(7) Govin, R.; Leeder, J. G. *J. Food Sci.* **1971**, *36*, 718.

(8) Goff, H. D.; Jordan, W. K. *J. Dairy Sci.* **1989**, *72*, 18.

(9) Davies, E.; Dickinson, E.; Bee, R. *Food Hydrocolloids* **2000**, *14*, 145.

(10) van Aken, G. A. *Colloids Surf.*, A **2001**, *190*, 333.

(11) Golemanov, K.; Tcholakova, S.; Denkov, N. D.; Gurkov, T. *Langmuir* **2006**, *22*, 3560.

**Table 1. Fabrication Procedure and Droplet Size Characteristics of the Different Emulsions**

oil composition	fabrication procedure <sup>a</sup>	av droplet diameter ( $\mu\text{m}$ )	polydispersity	$\phi_{\text{max}}$ (wt %)	alginate
hexadecane	(1)	$30 \pm 1$	$0.37 \pm 0.05$	85	without
hexadecane	(1) + (2); shear rate of $13\,800\text{ s}^{-1}$ for 5 s	$4.0 \pm 0.5$	$0.45 \pm 0.05$	85	without
paraffin	(1)	$23 \pm 3$	$0.45 \pm 0.05$	70	with
paraffin	(1) + (3); 1900 rpm for 5 min	$7.0 \pm 0.5$	$0.45 \pm 0.10$	70	with
hexadecane + paraffin	(1) + (3): hexadecane-rich systems, 3300 rpm for 5 min; paraffin-rich systems, 1900 rpm for 5 min	$7.0 \pm 0.5$	$0.45 \pm 0.10$	60	with

<sup>a</sup> Fabrication procedures: (1) manual stirring; (2) Couette cell<sup>12</sup> with a gap of  $100\ \mu\text{m}$ ; (3) turbulent mixer Turbotest 33/300P.

Owing to this treatment, the emulsions turn into hard gels as revealed by the evolution of the bulk shear modulus. The origin of the gelling process is deduced from macroscopic observations and from measurements of the droplet size distribution before and after the temperature quench. We explore the influence of the droplet size and of the oil nature on the gelling scenario. As a promising perspective, we examine a method to reinforce the gel stiffness applicable for blends of oils having various melting temperatures. It consists of applying a temperature cycle which produces partial melting of the crystal mass, followed by recrystallization.

## Materials and Methods

**1. Emulsion Preparation.** The dispersed phase was either hexadecane (Merck, with melting point =  $18\text{ }^\circ\text{C}$  and  $\rho = 0.77\text{ g/cm}^3$ ) or a paraffin wax (Merck, CAS No. 8002-74-2, mixture of long alkanes with a main melting domain expanding from  $35$  to  $45\text{ }^\circ\text{C}$  and density  $\rho = 0.90\text{ g/cm}^3$ ) or a mixture of both oils. The surfactant used was polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate (Tween 20) purchased from Fluka.

Oil-in-water emulsions were fabricated in batches of  $50\text{ mL}$  according to the following protocol. The oil and the aqueous solution containing  $5\text{ wt } \%$  of surfactant were heated above the oil melting temperature ( $25\text{ }^\circ\text{C}$  for hexadecane- and  $60\text{ }^\circ\text{C}$  for paraffin-based emulsions). The melted oil was then progressively introduced into the aqueous solution under gentle manual stirring up to a mass fraction  $\phi_{\text{max}}$  corresponding to the upper limit of incorporation: above this fraction, the emulsions were unstable and released oil ( $\phi_{\text{max}} = 85\text{ wt } \%$  for hexadecane and  $70\text{ wt } \%$  for paraffin). Manual stirring allowed us to obtain emulsions characterized by a large average droplet diameter ( $>20\ \mu\text{m}$ ). These primary emulsions were fragmented to obtain emulsions with smaller droplet size. The emulsification device and the experimental conditions were selected to ensure reproducibility and to achieve the lowest possible level of droplet polydispersity. We used a Couette cell<sup>12</sup> (ADEMTECH) at a constant shear rate of  $13\,800\text{ s}^{-1}$  to prepare hexadecane-in-water emulsions and a turbulent mixer Turbotest 33/300P (RAYNERI) operating at  $1900\text{ rpm}$  to fabricate paraffin-in-water emulsions. The emulsification conditions adopted to obtain each of the systems used in this study are summarized in Table 1. Once fabricated, the emulsions were diluted with an aqueous surfactant solution at  $5\text{ wt } \%$  to set the droplet mass fraction  $\phi$  ( $30\text{ wt } \% < \phi < \phi_{\text{max}}$ ).

These emulsions were then used to obtain gels by a thermal quench method. The droplets tended to cream due to their rather large average diameter. This is why we always adopted experimental conditions that favored rapid gelling of the samples. In the hexadecane-based emulsions, the rise of the yield stress was fast enough to inhibit gravity effects. However, in the case of paraffin-based emulsions, creaming was clearly visible, most probably reflecting slower gelling kinetics. To preserve homogeneity, a thickening agent, sodium alginate (Protanal HF 120L from Pronova Biopolymer), was thus introduced in the continuous phase of all samples containing paraffin at a constant concentration of  $1\text{ wt } \%$ .

We also studied emulsions made of a mixture of paraffin and hexadecane, for which we have varied the ratio between the two oils keeping the total oil droplet fraction fixed at  $\phi = 40\text{ wt } \%$  (after

dilution). For each preparation, both oils were mixed at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  prior to the emulsification process and the emulsions were first prepared at  $\phi_{\text{max}} = 60\text{ wt } \%$ . Again, sodium alginate was introduced in the continuous phase to prevent creaming effects. For paraffin-rich emulsions, we used the same fabrication procedure as described for the emulsions with small droplets of pure paraffin. However, for hexadecane-rich emulsions we had to modify the procedure to maintain approximately the same size distribution because hexadecane is less viscous than paraffin. We fabricated the primary emulsion in the absence of alginate at  $\phi_{\text{max}} = 60\text{ wt } \%$ , and we increased the agitation of the mixer (33/300P, RAYNERI) up to  $3300\text{ rpm}$ . Dilution with a concentrated alginate solution allowed us to get the same composition for the final emulsion at  $\phi = 40$  and  $1\text{ wt } \%$  of alginate.

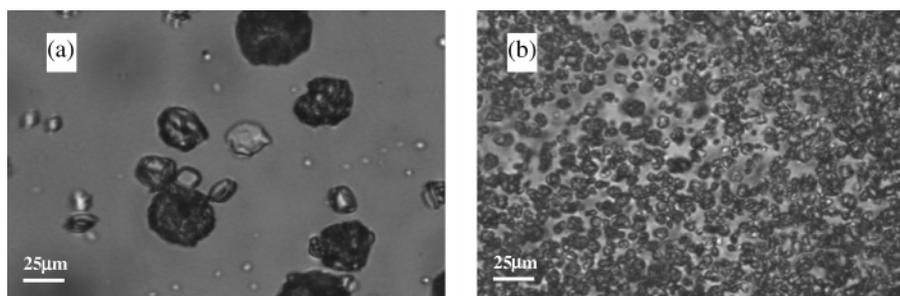
**2. Optical Microscopy and Droplet Size Measurements.** All the fabricated emulsions were observed using an optical microscope (Zeiss, Axiovert X100) equipped with a transparent cell thermostatically controlled by a built-in Peltier module. The crystallized state of the droplets could be visualized under polarized light. In all the systems (hexadecane, paraffin, blends of hexadecane and paraffin), bright spots appeared upon freezing, revealing the presence of crystalline structures within the droplets. The size distribution was measured by static light-scattering using a Malvern Mastersizer Hydro 2000 SM. The samples were strongly diluted in the measuring cell (simple scattering conditions) and submitted to a rather intense agitation to ensure homogeneity. The size distribution was characterized in terms of the average diameter  $D = \sum_i N_i D_i^4 / \sum_i N_i D_i^3$  and polydispersity  $P = (1/D)[\sum_i N_i D_i^3 |D - D_i| / \sum_i N_i D_i^3]$ , where  $N_i$  is the total number of droplets with diameter  $D_i$ .  $D$  is median diameter, i.e., the diameter for which the cumulative undersized volume fraction is equal to  $50\%$ .

Determining the size distribution required a specific protocol, especially in systems containing clusters made of partially coalesced droplets. If directly introduced in the apparatus, the clusters were easily broken by the agitation, and consequently, the droplet size distribution was not representative of the system. To overcome this artifact, the emulsions were first heated at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  and then diluted in a surfactant solution ( $1\text{ wt } \%$ ) at  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . At this temperature, the oil phase was totally melted and the clusters underwent shape relaxation (under the effect of surface tension) that generated spherical droplets. The dilution was made under very low agitation to avoid flow-induced fragmentation. After homogenization, a small volume of the sample solution was introduced in the inlet recipient of the granulometer. The droplet size characteristics of all the systems under study are reported in Table 1.

**3. Observation of the Gel Structure by Scanning Electron Microscopy (SEM).** To visualize the structure of the final gels by scanning electron microscopy (SEM), one phase had to be solidified. We employed a mineralization process where inorganic heterogeneous nucleation occurs at the oil/water interface of direct concentrated emulsions.<sup>13</sup> The process allows fabricating a mineralized monolith that reproduces the original structure by making use of the gelled emulsion as a template. The aqueous phase was mineralized as follows: tetraethoxyorthosilane (TEOS, purchased from Fluka) was added at  $23\text{ wt } \%$  into an acidified Tween 20 aqueous solution ( $8\text{ wt } \%$  of Tween 20,  $4\text{ wt } \%$  of  $37\%$  HCl, both purchased from Prolabo). This aqueous solution was stirred at

(12) Mabile, C.; Schmitt, V.; Gorria, P.; Leal-Calderon, F.; Faye, V.; Deminière, B.; Bibette, J. *Langmuir* **2000**, *16*, 422.

(13) Carn, F.; Colin, A.; Achard, M.-F.; Deleuze, H.; Sellier, E.; Birot, M.; Backov, R. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1370.



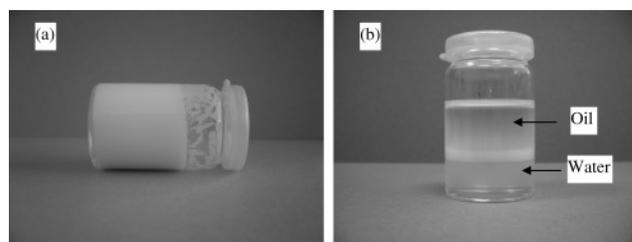
**Figure 1.** Microscopic images of dilute hexadecane-in-water emulsions observed after 1 h of storage at 0 °C: (a)  $D = (30 \pm 1) \mu\text{m}$ ; (b)  $D = (4.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$ .

60 °C for 15 min to perform TEOS hydrolysis and evacuate, as far as possible, the ethanol resulting from the reaction. A concentrated paraffin emulsion ( $\phi_{\text{max}} = 70\%$ ) was prepared by manual stirring at 60 °C (see section 1) and was diluted at  $\phi = 50\%$  with the TEOS aqueous solution. This preparation was then cooled to 0 °C to promote gel formation. The aqueous phase mineralization, resulting from the silica network condensation, was then induced under the addition of 37% HCl at 13 wt % into the aqueous phase (leading to a pH value of around 0.5). At this stage, the gel stiffness was sufficiently high to allow the diffusion of the acidic solution over the continuous water phase network without modifying the gel structure. The samples were left at ambient temperature for 15 days to complete the silica condensation process. Finally, the oil phase was washed by immersion within an acetone/THF mixture; thus, inorganic monoliths were obtained. In this process, the final inorganic polymer morphologies appear as direct replica of the initial aqueous phase while the porous network corresponds to the structure of the initial oil phase. SEM observations were performed with a Jeol 5200 scanning electron microscope operating at 10 kV. The samples were gold- and platinum-coated prior to examination.

**4. Measurements of the Rheological Properties.** When a small shear stress,  $\tau$ , is applied to a solid, the resulting deformation,  $\gamma$ , is proportional to  $\tau$ , with  $\tau = G\gamma$ , where  $G$  is the elastic shear modulus. For materials which do not store perfectly the energy,  $G$  can be generalized as the sum of two contributions. The in-phase contribution  $G'$  is linked to the stored energy while the  $\pi/2$  out-of-phase contribution  $G''$  is related to the dissipated energy.

Oscillatory experiments were performed with two stress-controlled rheometers: Carri-Med CSL 100 (Rheo Services) and AR1000 (TA Instruments). In a typical experiment, a sinusoidal stress  $\tau = \tau_0 \cos(2\pi\omega t)$  was applied at a given frequency,  $\omega$ , and the response of the system, the time-dependent strain,  $\gamma(t)$ , was measured. The experiments were performed using parallel-plate geometry with a gap of 1 or 2 mm and rough surfaces to avoid wall slipping. Despite the fact that the applied stress was not constant over the whole sheared volume, parallel-plate geometry was preferred to avoid problems related to confinement. A solvent trap prevented water evaporation from the samples during the measurements. Temperature within the sample was controlled with a precision of  $\pm 0.1$  °C using a thermoelectric built-in Peltier module. Measurements of the rheological moduli  $G'$  and  $G''$  were carried out at different frequencies spanning from 0.1 to 10 Hz. Since no significant variation was observed within the explored frequency range, in the remainder, we only provide data obtained at  $\omega = 1$  Hz.

**5. Differential Scanning Calorimetry (DSC) Experiments.** Thermal analyses were conducted on a differential scanning calorimeter (Perkin-Elmer, Pyris 1) in aluminum pans of 50  $\mu\text{L}$  hermetically sealed. An empty, hermetically sealed aluminum pan was used as reference. The same temperature programs as for the rheological measurements were applied to correlate enthalpic and mechanical evolutions occurring within the samples. DSC experiments were carried out in the temperature range from 0 to 60 °C (melting curves), so that only thermal transitions corresponding to the oil phase were observed.



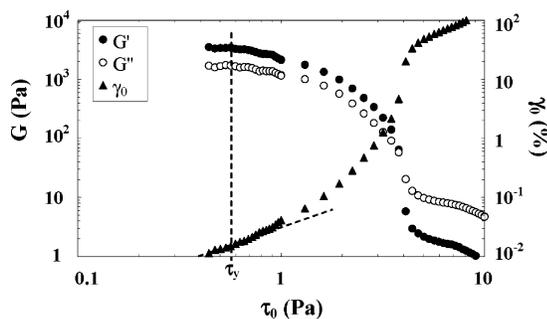
**Figure 2.** (a) Macroscopic aspect of the gel obtained after a rapid quench at 0 °C ( $\phi = 50$  wt %). The system does not flow under its own weight. (b) Gel is heated at 25 °C and almost total separation of the oil and water phases takes place after hexadecane melting. (Only a thin emulsion layer persists in between the two bulk phases.)

## Results and Discussion

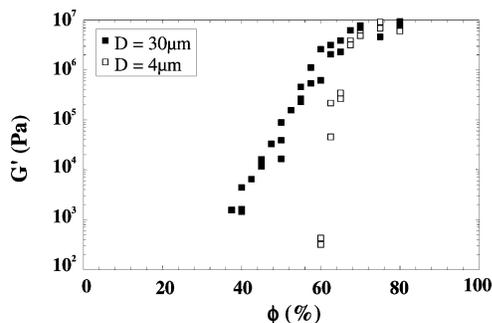
**1. Gels Based on Hexadecane-In-Water Emulsions. (a) General Behavior.** We first describe the behavior of the emulsion with average diameter  $D = (30 \pm 1) \mu\text{m}$ . The emulsion was diluted with water at  $\phi \approx 5$  wt % to facilitate observations of the individual droplets under the microscope. The sample was introduced in a 200  $\mu\text{m}$  thick glass capillary (Vitro Com Inc.) and stored at  $T = 0$  °C for 1 h. This delay was sufficient to totally achieve droplet crystallization as revealed by the rippled texture of the surfaces (Figure 1a).

An emulsion at  $\phi = 45$  wt % prepared at 25 °C was introduced in a small glass vessel ( $\sim 10$  mL), which was itself immersed in a thermostatically controlled chamber at 0 °C. The final temperature of 0 °C was reached within the whole emulsion volume in less than 5 min. A significant change in the texture was observed: the initially fluid emulsion turned into a strong gel that no longer flowed under its own weight (see Figure 2a). Its macroscopic aspect was invariant after several days of storage at 0 °C. The gel structure was probed by means of two very simple qualitative experiments. In the first experiment, some drops of a water phase containing a bluish dye (copper sulfate at 0.1 mol/L) were deposited at the top of a gelled system at  $T = 0$  °C. After a few hours of storage, the dye diffused over the whole sample, thus confirming the existence of a continuous water path. In the second experiment, the gel was heated again at  $T > 18$  °C, resulting in the destruction of the material with almost total separation of water and oil phases, as can be observed in Figure 2b. This behavior suggests the existence at 0 °C of an oil network made of large aggregates of partially coalesced hexadecane droplets. Such aggregates underwent shape relaxation upon melting at  $T > 18$  °C ultimately forming a large macroscopic oil phase. Thus, it is likely that the gel structure formed at 0 °C was composed of percolating domains of both oil and water phases.

**(b) Rheological Measurements.** The same emulsion at  $\phi = 45$  wt % and at an initial temperature of 25 °C was loaded in the gap of the rheometer. To accelerate gelation, the upper and



**Figure 3.** Dependence of the shear moduli ( $G'$  (●),  $G''$  (○); left axis) and of the strain amplitude ( $\gamma_0$  (▲); right axis) on the applied stress amplitude  $\tau_0$  for an hexadecane-in-water gelled emulsion with  $D = (30 \pm 1) \mu\text{m}$ . The measurements were performed after 1 h of storage at  $T = 0^\circ\text{C}$  and frequency  $\omega = 1 \text{ Hz}$  ( $\phi = 45 \text{ wt } \%$ ).



**Figure 4.** Evolution of the elastic shear modulus of gelled hexadecane-in-water emulsions after 1 h of storage at  $0^\circ\text{C}$  as a function of the droplet mass fraction: (■)  $D = (30 \pm 1) \mu\text{m}$ ; (□)  $D = (4.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$ .

the lower plates of the rheometer were precooled at  $0^\circ\text{C}$  before introducing the sample. A stress sweep was performed after 1 h at  $0^\circ\text{C}$ . Typical results for  $G'$  and  $G''$  as a function of the applied stress amplitude,  $\tau_0$ , are shown in Figure 3. The rheological moduli were also measured at longer times ( $> 1 \text{ h}$ ) and did not exhibit any significant change. For small  $\tau_0$  values, the strain versus stress dependence in log–log plot is linear and the slope equals unity. Within the same  $\tau_0$  range,  $G'$  and  $G''$  remain roughly constant. The strain and the corresponding stress at which the slope deviates from unity are frequently referred as yield strain,  $\gamma_y$ , and yield stress,  $\tau_y$ . Above  $\tau_y$ , the material begins to flow and the strain is no more sinusoidal. For  $\tau_0 < \tau_y$ ,  $G'$  is 2–3 times greater than  $G''$  reflecting the essentially elastic nature of the material. The significant level of elasticity is due to the tenuous network of interconnected droplets that can bear stress. In the following, we shall use the plateau values obtained for  $G'$  and  $G''$  ( $\tau_0 < \tau_y$ ) as indicators of the rheological properties of the gels.

The droplet mass fraction  $\phi$  of the emulsions was varied between 35 and 85 wt %, and the plateau values of the shear moduli were measured after a delay of 1 h at  $0^\circ\text{C}$ . The experimental curve  $G' = f(\phi)$  is reported in Figure 4. For monodisperse emulsions, droplets can no longer pack without deforming if the volume fraction is larger than the random close packing fraction equal to 64%. Considering hexadecane density, random close packing in our emulsions corresponds to a mass fraction  $\phi^*$  of 60%. In reality, this value can be considered as a lower limit since the intrinsic polydispersity of the droplets increases the random close packing fraction.<sup>14</sup> The elastic modulus  $G'$  is rather high even for the most diluted samples and grows over roughly 3 decades as the droplet fraction increases up to

$\phi^*$ . Whatever the droplet fraction, almost total macroscopic separation of oil and water phases took place upon heating the gels at  $T > 18^\circ\text{C}$  thus revealing the presence of an interconnected network of partially coalesced droplets. The presence of a water continuous path was verified, whatever  $\phi$ , by observing the diffusion of a water-soluble dye.

With the aim of probing the influence of the droplet size, an emulsion with  $D = (4.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$  was similarly prepared (see microscope image on Figure 1b) at various  $\phi$  values and the elastic modulus was measured at  $0^\circ\text{C}$  following the same protocol as described above. In this case, gelling was not observed until  $\phi$  approached the random close packing. Droplets size measurements in the melted state revealed the absence of coalescence for  $\phi \ll \phi^*$  after holding the sample at  $0^\circ\text{C}$  for 1 h. It is well-known that undercooling effects become increasingly pronounced as the average droplet size decreases.<sup>15</sup> The probability of finding a solid particle in a droplet is relatively low, and therefore, the freezing of dispersed drops occurs predominantly through homogeneous nucleation. The smaller the droplets, the lower the probability for formation of homogeneous or heterogeneous nucleus, which results in a higher degree of undercooling. The nonappearance of gelling at  $\phi < \phi^*$  could thus be due to incomplete crystallization of the droplets. To probe this hypothesis, DSC measurements were performed upon heating the emulsions from 0 to  $+25^\circ\text{C}$  at constant rate of  $+1^\circ\text{C}/\text{min}$  (the systems were held at  $0^\circ\text{C}$  for 1 h before DSC recording). The signals were integrated, and a constant value of about 230 J/g of dispersed phase was found whatever the droplet mass fraction ( $30 \text{ wt } \% < \phi < 85 \text{ wt } \%$ ), in agreement with the expected melting enthalpy of hexadecane.<sup>16</sup> This ensures that the droplets were totally crystallized and the difference in the behavior of small and large droplets has to be found elsewhere. For the emulsion with  $D = (4.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$ , partial coalescence was only observed at high droplet concentrations and was again revealed by total segregation of oil and water phases as temperature was raised above  $18^\circ\text{C}$ . In Figure 4,  $G'$  exhibits a sharp variation in the vicinity of  $\phi^*$  ( $\sim 60 \text{ wt } \%$ ), reflecting the occurrence of partial coalescence in the concentrated regime.

From the previous experiments, it can be concluded that the average droplet diameter influences the sensitivity of emulsions with respect to partial coalescence: smaller droplets appear to be more stable. It can be hypothesized that crystals with smaller size are likely to be formed and protrude through the interface over smaller characteristic lengths, resulting in a smaller probability for partial coalescence at low droplet fractions. For small droplets, partial coalescence is only observed at high volume fractions, when droplets are forced to be in contact.

**2. Gels Based on Paraffin-in-Water Emulsions. (a) General Behavior.** The emulsions with average diameters  $D = (23 \pm 3)$  and  $D = (7.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$  (Table 1) were observed under the microscope after a storage period of 1 h at  $0^\circ\text{C}$ . Crystallization was revealed by the bright spots appearing in each droplet under light-polarized microscopy (see insert in Figure 5a) and by the rippled texture of the surfaces (Figure 5a and insert in Figure 5b). The droplets were strongly aggregated because of the depletion attraction induced by alginate polymer coils dissolved in the continuous phase.<sup>17</sup>

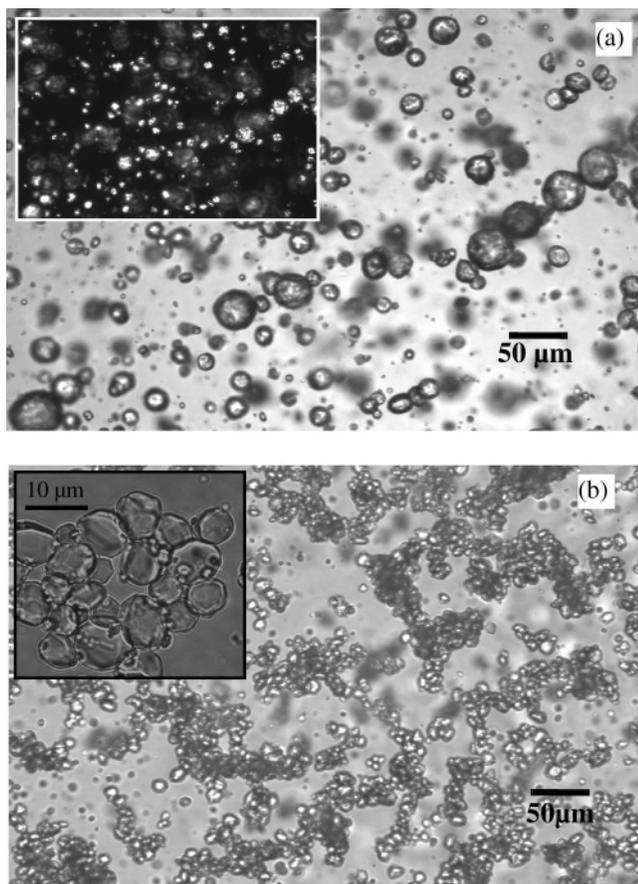
Samples ( $\sim 2 \text{ mL}$ ) at variable  $\phi$  values below the random close packing ( $\phi < \phi^* \approx 60 \text{ wt } \%$ ) were obtained upon dilution with a warm aqueous phase ( $60^\circ\text{C}$ ) and were immediately quenched at  $0^\circ\text{C}$ . After 1 h of storage, gelling occurred systematically and

(15) Coupland, J. N. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 445.

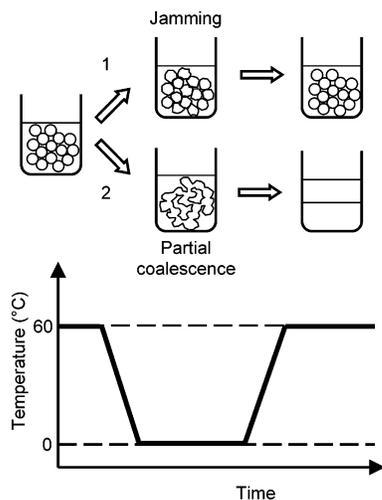
(16) Domalski, E. S.; Hearing, E. D. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, *25*, 1.

(17) Asakura, S.; Oosawa, J. *J. Polym. Sci.* **1958**, *32*, 183.

(14) Princen, H. M.; Kiss, A. D. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *112*, 427.

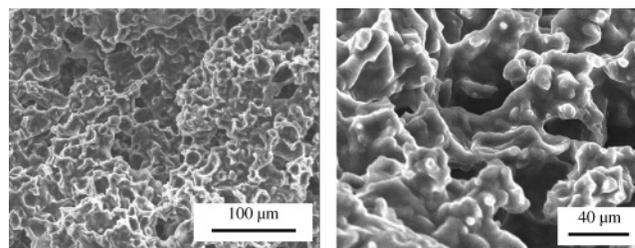


**Figure 5.** Microscopic images of paraffin-in-water emulsion observed after 1 h of storage at 0 °C: (a)  $D = (23 \pm 3) \mu\text{m}$ , insert corresponds to the same sample observed under polarized light; (b)  $D = (7.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$ , insert was obtained with higher level of magnification to allow easy recognition of the surfaces.



**Figure 6.** Scheme representing the two limiting evolution scenarios of paraffin-in-water emulsions.

was revealed by a high apparent yield stress. We checked that the droplets were totally crystallized. Indeed, a total melting enthalpy of 150 J/g of paraffin was measured by DSC, independent of the droplet size and mass fraction, and was identical with the value obtained with bulk paraffin. The samples were warmed again at 60 °C to determine whether partial coalescence occurred or not. The emulsions could be classified into two distinct groups, as sketched in Figure 6:

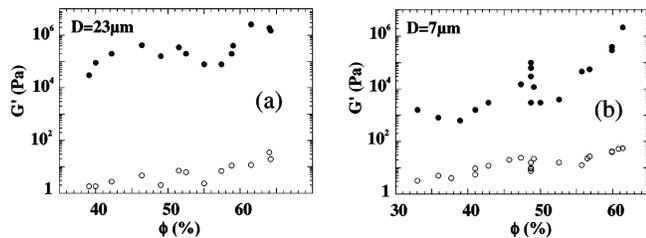


**Figure 7.** Gel structure observed by scanning electron microscopy (SEM) at two levels of magnification after mineralization of the water phase and removal of the oil phase (see text for details). The gel derived from a paraffin-in-water emulsion with  $D = (23 \pm 3) \mu\text{m}$  and  $\phi = 50\%$ , quenched at 0 °C.

(1) For the samples with  $D = (7.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$ , warming did not produce any phase separation and the initial emulsion fluidity was recovered. The droplet size distribution was measured after gelling and was the same as the initial one. We therefore conclude that, below the random close packing, gelling of these systems is not due to partial coalescence but rather to the irregular shape of the frozen droplets. In these systems, the geometrical constraints imposed by the particles shape hinder internal dynamics (droplet rearrangements). Melting of the oil phase leads to restoration of the spherical drops without coalescence, so that the internal dynamics are recovered after a freeze/thaw cycle. A similar behavior was observed by Golemanov et al.<sup>11</sup> in the presence of highly elongated hexadecane crystallized particles stabilized by short surfactants. In our systems, solid droplets remain roughly spherical (with weak or no appreciable anisotropy; see Figure 5) and the jamming transition is more likely due to surface roughness (Figure 6, scenario 1).

(2) For the emulsions with large droplet diameter,  $D = (23 \pm 3) \mu\text{m}$ , we did observe a separated oil phase after the freeze–thaw cycle, revealing the formation of a network of partially coalesced droplets at 0 °C (again below the random close packing). Upon sample warming at 60 °C, the homogeneous gelled phase separated into clear water and oil phases with a milky region (containing emulsion drops) in between. The proportion of released oil increased with the droplet mass fraction, suggesting that the extent of partial coalescence and therefore the degree of connectivity in the gel was an increasing function of  $\phi$ . At  $\phi = 50\%$ , almost total separation of the oil and water phases occurred suggesting the formation of a percolated bicontinuous structure (Figure 6, scenario 2). The images on Figure 7 correspond to the gel structure observed by scanning electron microscopy (SEM) after mineralization of the water phase and removal of the oil phase (see Materials and Methods, section 3). The gel derived from a paraffin-in-water emulsion with  $D = (23 \pm 3) \mu\text{m}$  and  $\phi = 50\%$ , quenched at 0 °C. One can clearly distinguish a continuous solid network representative of the water phase in the initial gel (before mineralization). The pores (“empty spaces”) were initially occupied by the partially coalesced oil droplets. As expected, the typical size of the pores and passages is comparable to the initial droplet size. We were able to fill the pores in the mineralized monolith with a liquid (oil or water), and the mass increment was compatible with the initial oil fraction in the initial gel, i.e.,  $\phi = 50\%$ . The open porosity of the mineralized monolith allowed homogeneous penetration of the liquid, reflecting the presence of an oil continuous network in the primary gelled emulsion.

**(b) Rheological Measurements.** Oscillatory rheological measurements were performed after a quench from 60 to 0 °C at  $-4 \text{ °C/min}$ , followed by a holding period of 1 h at 0 °C. We sometimes observed the formation of thin cracks (fractures) during

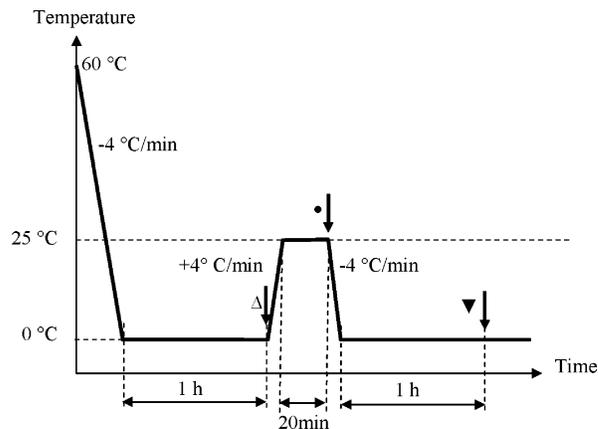


**Figure 8.** Evolution of the elastic shear modulus of gelled paraffin-in-water emulsions after 1 h of storage at 0 °C as a function of the droplet mass fraction: (a)  $D = (23 \pm 3) \mu\text{m}$ ; (b)  $D = (7.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$ . Key: (●)  $T = 0$  °C; (○)  $T = 60$  °C.

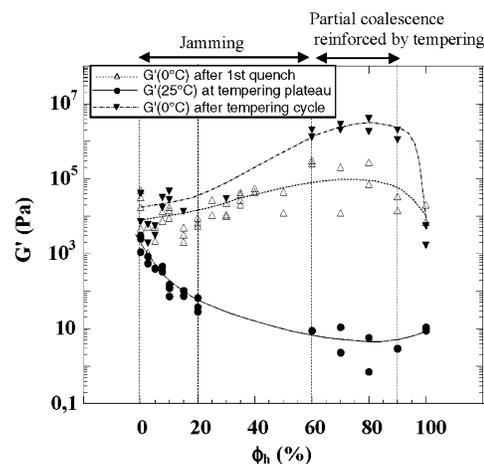
the gelling process in emulsions containing paraffin. It is likely that cracks were identically formed within the samples loaded in the rheometer thus creating inhomogeneities which reduced the shear modulus after the initial network formation. This phenomenon has already been reported in emulsions composed of strongly attractive droplets.<sup>18</sup> Due to the stochastic nature of crack formation, some data were rather scattered and only general tendencies based on a large number of experiments are reliable. The stress sweeps exhibited the same qualitative features as those observed for hexadecane-in-water emulsions. In the case of paraffin-in-water emulsions,  $G'$  was approximately 4–5 times larger than  $G''$ . The yield stress  $\tau_y$  increased significantly with  $\phi$  and was comparable for both droplet sizes, within experimental uncertainty ( $\tau_y \sim 0.2$  Pa at  $\phi = 35$  wt % and  $\tau_y \sim 60$  Pa at  $\phi = 55$  wt %).

In Figure 8, we report the evolution of the elastic modulus as a function of  $\phi$  for both droplet sizes. We verified that the presence of the thickening agent in the continuous phase had a negligible influence. Indeed, the  $G'$  value of a water phase containing 1 wt % of sodium alginate at 0 °C was of the order of 0.4 Pa, at least four decades below the values obtained with the gelled emulsions. In Figure 8, we also report the  $G'$  values measured for the emulsions at 60 °C (totally melted oil) immediately after fabrication, which are much lower than the ones obtained at 0 °C. Indeed, despite the intrinsic scattering of the data, one can notice the remarkably high elasticity of the materials at 0 °C in the explored  $\phi$  range ( $10^3$  Pa  $< G' < 5 \times 10^6$  Pa), even for the systems that did not exhibit partial coalescence [ $D = (7.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$ ].

**3. Gels Based on Mixtures of (Paraffin + Hexadecane)-in-Water Emulsions.** We now examine the behavior of droplets made of a mixture of paraffin and hexadecane with average diameter  $D = (7.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$  (see Table 1) and  $\phi = 40$  wt %. The emulsions were loaded in the rheometer at 60 °C, quenched down to 0 °C at a rate of  $-4$  °C/min, and maintained at this temperature for 1 h. As could be expected, gelling took place and was evidenced by the elevated value of the elastic modulus ( $G' \sim 10^4$ – $10^5$  Pa). The origin of gelling will be discussed below. Then, we probed the impact of temperature cycling or “tempering” on the mechanical properties and on the stability of the obtained gels. Tempering consists of applying a temperature cycle that produced partial melting of the crystal mass (warming step), followed by recrystallization (cooling step). For that purpose, the emulsions were heated from 0 to 25 °C at  $+4$  °C/min, maintained at 25 °C for 20 min, and cooled again to 0 °C at  $-4$  °C/min. The temperature of 25 °C was chosen because it lies between the melting points of the two oils. The whole thermal history is sketched in Figure 9. At 25 °C, a fraction of the solid



**Figure 9.** Sketch of the thermal program applied to the (hexadecane + paraffin)-in-water emulsions. The arrows indicate the exact time at which the values of  $G'$  reported in Figure 10 have been taken.

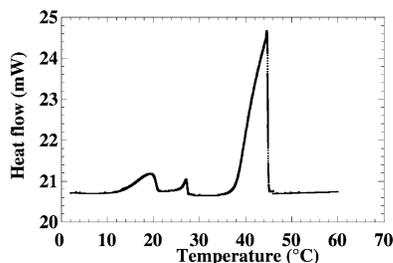


**Figure 10.** Shear elastic modulus of oil-in-water emulsions as a function of hexadecane content  $\phi_h$  within the oil droplets: ( $\Delta$ ) measured at 0 °C after the first quench; ( $\bullet$ ) measured at 25 °C during the tempering plateau; ( $\blacktriangledown$ ) measured at 0 °C after the tempering cycle (see Figure 9).  $\phi = 40$  wt %, and  $D = (7.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$ . Lines are only guides to the eyes.

phase is expected to melt and we evaluated the consequences of this gentle thermal treatment on the bulk shear moduli and on the ability of droplets to undergo partial coalescence. Unless otherwise specified, the shear moduli were followed in real time over the whole thermal treatment. For the sake of comparison, the values of  $G'$  measured after the first quench (0 °C), at the end of the tempering plateau (25 °C), and after the tempering cycle (0 °C) are reported in Figure 10 (as elasticity dominates the rheological behavior, for the sake of clarity, only the values of  $G'$  have been reported). The arrows in Figure 9 indicate the exact time at which the values of  $G'$  reported in Figure 10 have been taken. A significant decay was observed at 25 °C as a result of partial melting of the oil, the effect being increasingly pronounced as the hexadecane content within the droplets,  $\phi_h$ , increased.  $G'$  rose again during recrystallization following the tempering cycle and was equal to or larger than the value obtained after the first quench. From a practical point of view, this experiment reveals the possibility to modify the texture of the dispersed phase. Different qualitative situations were observed depending on  $\phi_h$  (the boundaries given below are only indicative).

For  $0 \leq \phi_h \leq 20$  wt %, the emulsions did not undergo coalescence either after the first quench to 0 °C or after the

(18) Mason, T. G. Rheology of monodisperse emulsions. Ph.D. Thesis, Princeton University, Princeton, NJ, 1995. Arditty, S. Fabrication, stability and rheological properties of emulsions stabilized by solid particles. Ph.D. Thesis, University Bordeaux 1, Bordeaux, France, 2004.

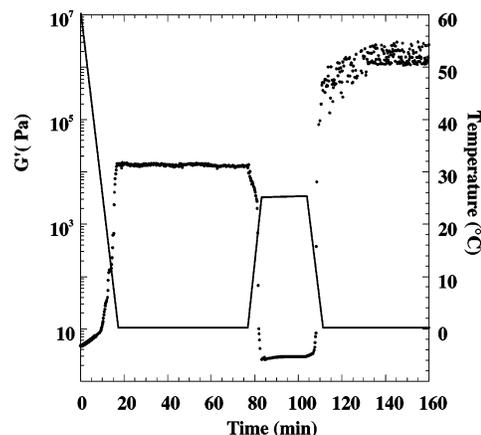


**Figure 11.** DSC recording of a paraffin-in-water emulsion, obtained during warming at  $+1$  °C/min ( $\phi = 40$  wt %;  $D = (7.0 \pm 0.5)$   $\mu\text{m}$ ).

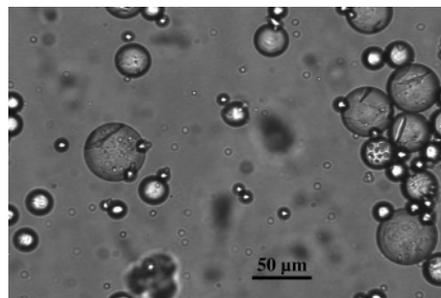
tempering cycle. Indeed, after rewarming of the sample at  $60$  °C, the size distribution remained the same as that of the starting emulsion. As was already observed for pure paraffin-in-water emulsions, gelling at  $0$  °C most probably reflects a jamming transition induced by surface roughness. At  $25$  °C, the solid fraction remains sufficient to maintain a measurable value of the shear moduli but the liquid fraction, principally composed of hexadecane, likely smoothes the surfaces, resulting in a reduced level of elasticity. Surprisingly, a small decrease in  $G'$  at  $25$  °C was observed even in the absence of hexadecane. Melting of a paraffin fraction could be responsible for this behavior. Indeed, the DSC curves of paraffin-in-water emulsions and of bulk paraffin revealed not only a main melting peak between  $35$  and  $45$  °C but also secondary peaks located at lower temperatures, representing approximately 14% of the total melting enthalpy (Figure 11). Tempering had no appreciable effect since comparable values of the shear moduli were obtained at  $0$  °C before and after the tempering cycle.

The situation was rather different for  $20$  wt %  $< \phi_h < 60$  wt %. The emulsions did not undergo coalescence after the first quench. The shear moduli measured after the tempering cycle were found about twice larger than the initial ones, and only a very small shift in the average droplet diameter was detected ( $<5\%$ ). As in the previous regime, elasticity was mainly due to jamming. Interestingly, we observed pronounced shear sensitivity at the tempering plateau that tended to become more significant as  $\phi_h$  increased. Even very low stresses induced a  $G'$  increase by a factor 3 to 30 and a moderate increase of the average droplet diameter (5 to 35%). To avoid any nonlinear induced evolution, the emulsions were not submitted to any stress at  $25$  °C and only the values at  $0$  °C before the tempering plateau were reported on Figure 10.

For  $60$  wt %  $\leq \phi_h \leq 90$  wt %, partial coalescence occurred over a limited extend after the first quench as evidenced by a small shift in the average diameter ( $\sim 15\%$ ) and by an increase of droplet polydispersity. During the tempering plateau,  $G'$  and  $G''$  remained roughly constant at low level (Figure 12). The elastic modulus measured at  $0$  °C after tempering was  $10$ – $150$  times larger than the initial one (Figures 10 and 12). Almost total separation of the oil and water phases occurred as the systems were warmed at  $60$  °C following the tempering cycle. Thus, the important gel stiffening was concomitant with the fact that massive partial coalescence took place. In an attempt to determine when partial coalescence occurred, the gels were directly heated at  $60$  °C, right after the tempering plateau. The size distribution was roughly the same as the one obtained before tempering, suggesting that partial coalescence events occurred principally during the second cooling step. In this  $\phi_h$  range, the small shear applied to probe the kinetic evolution of the rheological properties had no appreciable impact on both the final elasticity and partial coalescence. Indeed, several experiments were performed in the absence of shear and, within experimental uncertainty, similar



**Figure 12.** Evolution of  $G'$  for a gelled oil-in-water emulsion whose oil phase contains a mixture of 10 wt % of paraffin and 90 wt % of hexadecane, submitted to an oscillatory stress in the linear domain (left axis) ( $\phi = 40$  wt %;  $D = (7.0 \pm 0.5)$   $\mu\text{m}$ ). The temperature program applied to the emulsion is represented by the solid line (right axis).



**Figure 13.** Image of an emulsion made of an oil phase containing a mixture of 20 wt % of paraffin and 80 wt % of hexadecane, observed under the microscope during the tempering plateau at  $T = 25$  °C. The emulsion was diluted, and the initial droplet diameter was close to  $30$   $\mu\text{m}$  to allow observation.

results were obtained. Figure 13 is an image of an emulsion with  $\phi_h = 80$  wt % observed under the microscope during the tempering plateau (the emulsion was diluted after 20 min at  $25$  °C and the initial droplet diameter was close to  $30$   $\mu\text{m}$  to facilitate observation). One can clearly distinguish the presence of crystals within the droplets. Thus, the situation is rather different compared to the initial state of the system at  $60$  °C (before the first quench), where no crystals were present. It is likely that the crystals present at the tempering plateau act as nuclei which induce significant changes in the crystallization mode during the second cooling step, in such a way that emulsion droplets become more sensitive to partial coalescence. The same mechanical consolidation induced by temperature cycling has been observed in concentrated triglyceride-in-water emulsions<sup>19,20</sup> or whipped dairy creams.<sup>21,22</sup> Owing to this treatment, it has been demonstrated that initially dispersed emulsions or weak emulsion-based gels turn into hard gels that become trapped in a deep metastable state as they can be stored for several weeks without any appreciable change.<sup>20</sup> In all cases, the consolidation process follows a kinetic pathway involving partial coalescence between single droplets or aggregates<sup>19–22</sup> ultimately leading to increased levels of the droplets connectivity. In the present study, partial coalescence

(19) Boode, K.; Bisperink, C.; Walstra, P. *Colloids Surf., A* **1991**, *61*, 55.

(20) Thivilliers, F.; Drelon, N.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F. *Europhys. Lett.* **2006**, *76* (2), 332.

(21) Drelon, N.; Gravier, E.; Boissier, L.; Omari, A.; Leal-Calderon, F. *Int. Dairy J.* **2006**, *16* (12), 1454.

(22) Drelon, N.; Gravier, E.; Boissier, L.; Omari, A.; Leal-Calderon, F. *Colloids Surf., A* **2006**, *282–283*, 360.

was only observed during the cooling step following the tempering plateau, whereas, in the case of triglyceride-in-water emulsions, it has been demonstrated that partial coalescence also took place during the tempering plateau.<sup>20–22</sup> Thus, tempering may be considered as a general route to consolidate emulsion gels, within a short period of time, at moderate temperatures, and with a large variety of oils (triglycerides, paraffins).

The limit of pure hexadecane ( $\phi_h = 100$  wt %) was rather different. Partial coalescence occurred after the first quench (the average diameter shifted from 7 to  $\sim 12$   $\mu\text{m}$ ), but tempering did not produce a strong variation of the droplet size distribution (shift to  $\sim 15$   $\mu\text{m}$ ) and the final elasticity was even smaller than before tempering (Figure 10).

The ability of an emulsion to undergo partial coalescence results from a subtle coupling between the crystallization rate, the droplet size, and the size and location of the crystals within the droplets, all the previous parameters being interdependent.<sup>3–6</sup> The observations reported in this paper underline the importance of the average solid content within the droplets. If we consider a thin film separating two adjacent droplets, partial coalescence can be described as a bridging process, where a crystal protruding from one surface pierces a melted piece of area in the opposite surface. Many experimental data reported in the literature support this assumption.<sup>3–6,20</sup> Indeed, partial coalescence is frequently observed when both solid and liquid phases are present within the droplets. The above-mentioned experiments suggest that droplets become highly sensitive to partial coalescence in a well-defined range of solid content. Partial coalescence may also be observed when totally crystallized droplets coexist with totally

liquid droplets. This latter situation is likely to be encountered in the presence of compounds with very well defined melting point, like pure hexadecane. During the early stages of freezing, only some droplets reach the crystalline state and have a strong probability to coalesce with undercooled droplets. Further studies dealing with the crystallization kinetics will be necessary to confirm or refute the validity of this hypothesis.

### Conclusion

In this paper, we have examined a thermally induced gelling process occurring in oil-in-water emulsions comprising crystallizable droplets. In some cases, gelling is due to partial coalescence which induces formation of a 3-D rigid network of interconnected droplets. This scenario occurs preferentially when the average droplet size is large. In some other cases (smaller droplets), gelling takes place without coalescence and is due to a jamming transition induced by surface roughness or droplet anisotropy. Of course, these are two limiting situations and intermediate situations can be met in practice. In this study, gelling was obtained in quiescent conditions, and it should be within the reach of future work to examine the behavior under shear. Finally, the tempering effect shown in this work with oil-in-water emulsions is a general trend encountered in non-equilibrium complex fluids whose aging is favored by thermal cycling.<sup>23</sup>

**Acknowledgment.** This work was partially funded by Le Conseil Regional d'Aquitaine. We gratefully acknowledge P. Snabre for fruitful discussions and careful reading of the manuscript.

LA070071C

(23) Chen, K.; Cole, J.; Conger, C.; Draskovic, J.; Lohr, M.; Klein, K.; Scheidemantel, T.; Schiffer, P. *Nature* **2006**, *442*, 257.

## Bicontinuous emulsion gels induced by partial coalescence: Kinetics and mechanism

F. THIVILLIERS<sup>1</sup>, N. DRELON<sup>2</sup>, V. SCHMITT<sup>1(\*)</sup> and F. LEAL-CALDERON<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS  
Avenue Schweitzer, 33600 Pessac, France*

<sup>2</sup> *Laboratoire des Milieux Dispersés Alimentaires, ISTAB  
Av. des facultés, 33405 Talence, France*

received 21 June 2006; accepted in final form 21 August 2006

published online 13 September 2006

PACS. 82.70.Kj – Emulsions and suspensions.

PACS. 68.60.Dv – Thermal stability; thermal effects.

PACS. 47.57.-s – Complex fluids and colloidal systems.

**Abstract.** – We describe a gelation process based on the unrelaxed coalescence of partially crystallised droplets in a primary oil-in-water emulsion. Under the effect of a gentle thermal treatment, fluid emulsions turned into hard gels whose evolution was arrested by the solid nature of the droplets. The kinetic evolution of the bulk elastic modulus  $G'$  during the thermal treatment was interpreted within the frame of percolation theory. The experimental data support the conclusion that coalescence involves irreversible bridging between crystallised and melted patches in the thin liquid films.

*Introduction.* – The design of materials with tuneable properties represents a major challenge of current physical research. Methods which exploit self-assembly under thermal equilibrium are certainly viable [1], but non-equilibrium processes may provide better control and versatility. Typical examples can be found in emulsion science where a very large set of materials, from low-viscosity fluids to highly elastic pastes, can be obtained and preserved for a very long period of time [2–4]. Emulsions are metastable materials made out of two immiscible fluids, one being dispersed into the other, in the presence of surface active agents. Emulsion coarsening may be due to successive rupturing events (coalescence) of the thin domains (films) that separate adjacent droplets. Usually, coalescence is viewed as a thermally activated process governed by the nucleation of a tiny hole in the films that further grows under the action of surface tension [2]. Understanding the role of the microscopic parameters controlling film rupturing should significantly consolidate the fundamental knowledge of emulsions and further allow one to monitor their kinetic evolution. In this letter, we describe a route to obtain gels based on the unrelaxed coalescence of crystallised droplets in a primary oil-in-water emulsion and we examine the microscopic mechanism at the origin of the rupturing events.

The dispersed phase in the systems under study is composed of crystallisable oils whose melting domain extends over one or several tens of degrees on both sides of ambient temperature (20 °C). Upon cooling, the spherical shape of the warm dispersed droplets which is controlled by surface tension evolves into a rough and rippled surface due to the formation of irregularly shaped/oriented crystals. Gelation of the emulsions can be induced by the so-called

---

(\*) E-mail: [schmitt@crpp-bordeaux.cnrs.fr](mailto:schmitt@crpp-bordeaux.cnrs.fr)

“partial coalescence” phenomenon [5, 6]. Crystals located nearby the oil/water interface can protrude into the continuous phase and when such crystals are present within the thin film separating two droplets, they may pierce the film and bridge the surfaces, causing the droplets to coalesce. If the crystallised fraction within the globules is sufficient, the intrinsic rigidity inhibits relaxation to the spherical shape driven by surface tension after each coalescence event. As time passes, large clusters appear and grow by the accretion of any other primary droplet or cluster until a rigid network made of partially coalesced droplets is formed, in which the original droplet shape remains recognizable. In general, the formation of the droplet network is achieved by application of an intense mechanical stirring, as for example in aerated food emulsions like whipped creams and ice creams [7] or in cosmetic products like mascaras. Even if the various applications have already led to an important empirical control of these materials, the mechanism of partial coalescence still raises challenging questions.

Here, we describe a thermally-induced gelation process, where partial coalescence occurs under quiescent storage conditions, thus providing a simple route to tune the stiffness and optimal conditions to explore the basic rules that govern this type of instability. We propose an unambiguous method for the measurement of the coalescence rate based on the evolution of the elastic properties of the material submitted to a gentle thermal treatment. In our experiments, oil-in-water emulsions initially stored at low temperature,  $T_i$ , were warmed and cooled again to  $T_i$ . Owing to this treatment referred as temperature cycling or “tempering”, the emulsions turned into hard gels that became trapped in a deep metastable state as they could be stored for several weeks without any appreciable change. The evolution of the gel stiffness during tempering was determined by the rate of partial coalescence which itself resulted from a subtle coupling between film rupturing and the crystallisation state of the droplets. We followed the kinetic evolution of the bulk elastic modulus  $G'$  at various temperatures and the experimental data were interpreted within the frame of percolation theory, using the characteristic rate of partial coalescence,  $k$ , as the unique fitting parameter. The variation of  $k$  with temperature provides an insight into the microscopic mechanism of partial coalescence, especially regarding the role of solid/liquid coexistence within the droplets.

*Emulsion preparation.* – Our emulsions are three-component suspensions consisting of dispersed oil, water as the continuous phase and a surface active species adsorbed at the oil/water interface. As the oil phase, we used milk fat (MF, density  $\approx 0.9 \text{ g cm}^{-3}$ ), provided by Flécharde (France). It consists of a complex mixture of triglycerides with a range of melting temperatures from  $-40^\circ\text{C}$  to  $+40^\circ\text{C}$ . Alternatively, we used a vegetable oil, cocoa butter (CB, density  $\approx 0.9 \text{ g cm}^{-3}$ ), provided by FDL (France) with a narrower melting domain, from  $+10^\circ\text{C}$  to  $+30^\circ\text{C}$ . These oils are composed of crystals of colloidal size dispersed in a melted phase. Because the fraction of crystallised oil can be varied continuously with temperature, from 0 to 100%, these oils are excellent models to probe the role of solid/liquid coexistence. Moreover, an important feature of these oils is their rheological behavior: they exhibit considerable yield stress and viscoelastic properties over almost their entire melting domain. The emulsions were stabilized by sodium caseinate, purchased from Aldrich. We chose this protein from empirical considerations, in order to ensure sufficient stability at temperatures such as the oil phase was totally melted. We first prepared a crude polydisperse emulsion by manually shaking a mixture of 70% oil, 3% sodium caseinate and 27% water at  $T = 60^\circ\text{C}$ . Quasi-monodisperse emulsions were obtained by shearing the polydisperse ones within a narrow gap in a laminar regime [8]. The oil mass fraction  $\phi = 45\%$  was then set by diluting the obtained emulsions with hot water ( $60^\circ\text{C}$ ). In order to check the reproducibility, all the experiments described below were repeated in triplicate and the error bars reported on the graphs represent the interval of variation of the measurements.

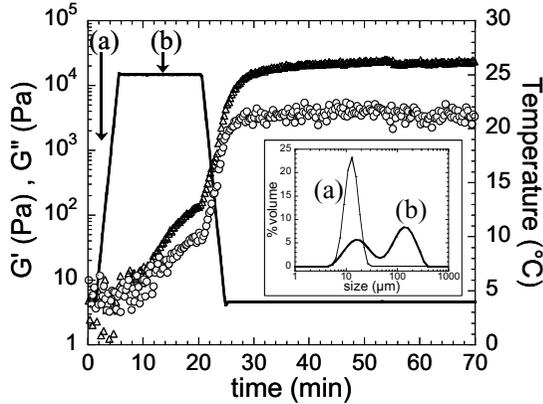


Fig. 1 – Evolution of the storage modulus  $G'$  ( $\Delta$ ) and loss modulus  $G''$  ( $\circ$ ) during the tempering cycle for an emulsion containing MF. Insert: size distribution before (a) and during (b) the tempering plateau.

*General phenomenology.* – We first consider the behaviour of an emulsion containing MF, with average droplet diameter  $d = 15 \mu\text{m}$ . The emulsion was remarkably stable whatever the temperature because of the presence of sodium caseinate at the interface. A non-ionic short surfactant, polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate (Tween 20, from Aldrich) was thus introduced in the continuous phase at a mass fraction of 0.5%. The addition of this surfactant induced sensitivity to partial coalescence by modifying the interactions between proteins, without changing the roughness of the interfaces [9]. The samples were quenched and stored at  $T_i = 4^\circ\text{C}$  for 20 h in order to achieve oil crystallisation. It is well known that the droplet size may affect the degree of crystallisation [10]. In order to check that crystallisation was uniform over the whole size distribution, we performed differential scanning calorimetric measurements (DSC, Perkin Elmer, Pyris 1) on two emulsions with identical droplet fractions and with average diameters of 5 and  $30 \mu\text{m}$ , after a storage period of 20 h at  $4^\circ\text{C}$ . The similarity of the enthalpic signals makes us fairly certain that the droplets were in the same crystallisation state within the explored size range. During the storage period, the emulsions remained stable, with no variation of the droplet size distribution. A sample was loaded into the gap of a strain-controlled rheometer (ARES-LS TA Instrument) equipped with a parallel-plate geometry (gap = 1 mm), thermostatically controlled by a built-in Peltier module. Despite the fact that the applied stress was not constant over the whole sheared volume, parallel-plate geometry was preferred in order to avoid problems related to confinement. Oscillatory rheological measurements were performed in the linear regime, at a constant frequency of 1 rad/s. In fig. 1, we report the evolution of the storage,  $G'$ , and loss,  $G''$ , moduli when a tempering cycle is applied. The thermal program is represented in the same figure.  $G'$  and  $G''$  exhibit low but measurable values at  $T_i = 4^\circ\text{C}$ , mainly reflecting the flocculated state of the droplets due the attractive depletion interaction induced by excess proteins and surfactant in the continuous phase [11]. After the warming step at  $+5^\circ\text{C min}^{-1}$ , the tempering plateau fixed at  $T_p = 25^\circ\text{C}$  was reached and maintained during 15 min. A substantial increase of both moduli is observed upon warming and during the tempering plateau. An even sharper raise occurs as temperature is lowered from  $T_p$  to  $T_i$  (at constant rate of  $-5^\circ\text{C min}^{-1}$ ) as a result of oil crystallisation, until the final asymptotic value is achieved ( $G'_f \sim 20000 \text{ Pa}$ ,  $G''_f \sim 3000 \text{ Pa}$ ). The comparatively large  $G'_f$  values reveal the essentially elastic nature of the materials and the presence of stress-bearing paths in the samples. Such rheological measurements were in qualitative agreement with ob-

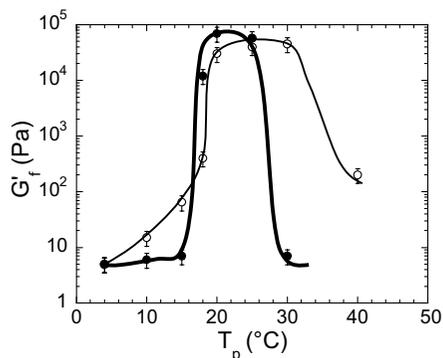


Fig. 2

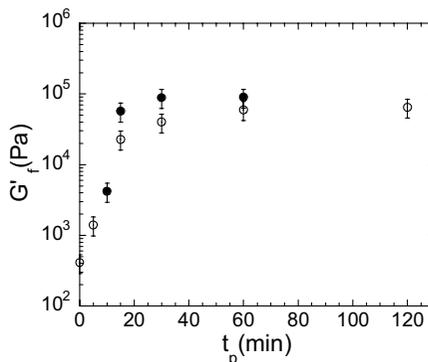


Fig. 3

Fig. 2 – Evolution of  $G'_f$  (measured at 4 °C after the tempering cycle) as a function of  $T_p$  at fixed  $t_p$ ;  $t_p = 30$  min for MF (○) and 15 min for CB (●).

Fig. 3 – Evolution of  $G'_f$  (measured at 4 °C after the tempering cycle) as a function of  $t_p$  at fixed  $T_p = 25$  °C for emulsions containing MF (○) and CB (●).

servations performed on macroscopic samples ( $\sim 10$  ml) submitted to tempering: the initial emulsions transformed into gels which did not flow anymore under their own weight. We could similarly observe the transition from fluid to solid consistency in the presence of CB and other types of crystallisable oils and with different types of surface active species (non-ionic surfactants, proteins). Therefore, this phenomenon is quite general and occurs when the tempering plateau lies within the melting domain of crystallisable oils with marked solid behaviour.

The temperature  $T_p$  and the holding time at the tempering plateau,  $t_p$ , were varied in order to explore their impact on the final elasticity. The evolution of  $G'$  was followed during and after the tempering process for both MF- and CB-based emulsions with  $d = 15 \mu\text{m}$  and  $d = 8 \mu\text{m}$ , respectively (no Tween 20 was added in the continuous phase of the CB-based emulsion). In all cases, the warming and cooling rates were fixed at  $+5$  and  $-5 \text{ °C min}^{-1}$ . In fig. 2, we report the evolution of the final value,  $G'_f$  (measured at  $T_i = 4 \text{ °C}$  after the tempering cycle), as a function of  $T_p$ , at constant  $t_p$  ( $t_p = 30$  min for MF and  $t_p = 15$  min for CB). The evolution is non-monotonous, with a maximum elasticity obtained at  $T_p \approx 25\text{--}30 \text{ °C}$  for MF and at  $T_p \approx 20 \text{ °C}$  for CB. The emulsions were submitted to the same temperature plateau,  $T_p = 25 \text{ °C}$ , for variable periods of time,  $t_p$ , ranging from 0 to 300 min. Figure 3 represents the evolution of  $G'_f$  as a function of  $t_p$ . The final elasticity regularly increases with  $t_p$ , until it reaches an asymptotic value. Other parameters had a noticeable influence on the final level of elasticity. For instance, increasing the average droplet size, increasing the droplet mass fraction or decreasing the cooling rate (all the other parameters being constant) had the effect to strengthen the gel. Tempering is thus a versatile route to obtain gels whose stiffness can be tuned by varying either the parameters of the thermal program (tempering plateau, holding time, rate of warming/cooling) or the properties of the primary emulsion (droplets size, droplet mass fraction).

The systems used in this study were not Brownian because of the large diameter of the droplets and their aggregated state. Gelation reflects the formation of irreversible links produced by partial coalescence between droplets in contact and the final level of elasticity is set by the density of such irreversible links. In order to reveal partial coalescence, droplet size measurements were performed using static light-scattering and Mie theory (Mastersizer Hydro-2000, Malvern Instruments) and confirmed by observations under the microscope. The gels were first heated at 60 °C so that the crystallisable droplets were totally melted and the

aggregates comprising partially coalesced droplets underwent shape relaxation that generated spherical drops. Droplet size measurements were then performed at 40 °C (oil was again totally liquid). The insert of fig. 1 shows the evolution of the size distribution for a gel containing MF. Partial coalescence is revealed by the occurrence of one or several modes at large droplet sizes that were not present in the primary emulsion. This evolution confirms that clusters of partially coalesced drops are being formed during the tempering plateau in accord with rheological measurements.

The gel structure formed after a long interval of tempering ( $\geq 60$  min) was almost bi-continuous with percolating domains of both oil and water phases. On the one hand, gels warmed above the upper limit of the oil melting domain exhibited rapid destabilization with total segregation of water and oil phases, suggesting the existence of a continuous hydrophobic network formed by partial coalescence. On the other hand, we performed a simple experiment in which a water drop containing a blue dye (copper sulfate at  $0.1 \text{ Mol l}^{-1}$ ) was deposited at the top of a gelled system stored at  $T = 4^\circ\text{C}$ . After a few hours of settling, the dye diffused over the whole sample, thus confirming the existence of a continuous water path.

*Discussion and theoretical approach.* – Partial coalescence requires the simultaneous presence of solid and liquid oil within the droplets but an excessive solid content inhibits coalescence. Indeed, we checked that coalescence did not occur over a period of at least one month at temperatures exceeding the upper limit of the oil melting domain. Gelation neither occurred at sufficiently low temperature, allowing us to store emulsions containing MF at  $T_i = 4^\circ\text{C}$  for at least ten days without any destabilization. It is thus interesting to correlate the rate of partial coalescence to the percent of crystallised matter at any temperature. In an attempt to characterize the rate of partial coalescence, we measured the evolution of  $G'$  at the tempering plateau (after a “sudden” jump from  $T_i$  to  $T_p$  at  $+5^\circ\text{C min}^{-1}$ ) in emulsions comprising MF. During the gelation process, irreversible bonds are randomly added to the medium and their concentration,  $p$ , evolves as

$$\frac{dp}{dt} = k(p_{\max} - p), \quad (1)$$

where  $p_{\max}$  is the maximum bond concentration which depends on the droplet mass fraction. The constant  $k$  reflects the kinetics of the partial coalescence process. The gels obtained by tempering are kinds of percolated materials whose elasticity follows a power-law scaling [12–16]:

$$G' \propto (p - p^*)^\alpha, \quad (2)$$

$p^*$  being the threshold bond concentration above which the percolated state is obtained. The previous relation is valid near the percolation threshold. Both  $p^*$  and the critical exponent,  $\alpha$ , are sensitive to the nature of the bonds formed between the droplets. If, as can be expected in our systems, the individual links between droplets can resist both stretching and bending, then numerical simulations predict that  $\alpha \approx 3.8$  [17], in agreement with experimental observations [18,19]. By combining eqs. (1) and (2), we derive the following expression for the kinetic evolution of the elastic modulus:

$$G' \propto [p_{\max} - (p_{\max} - p_0) \exp[-kt] - p^*]^\alpha, \quad (3)$$

where  $p_0$  is the initial density of irreversible links. We guess that  $p_{\max} \gg p_0$  and  $p_{\max} \gg p^*$ , so eq. (3) reduces to the simple functional form:

$$G' \propto [1 - \exp[-kt]]^\alpha. \quad (4)$$

The exponent  $\alpha$  was fixed at a constant value of 3.8 and the kinetic parameter  $k$  was determined from the best fit to the experimental curve  $G' = f(t)$  measured at  $T = T_p$  (during

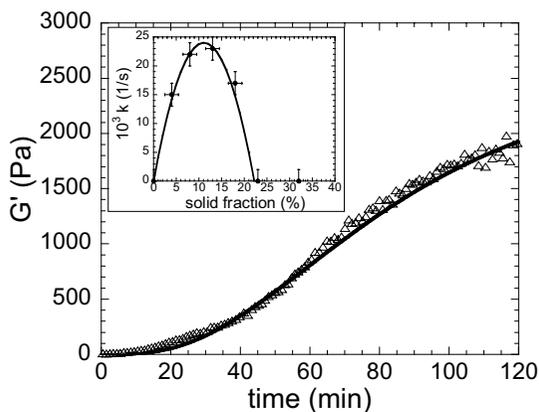


Fig. 4 – Experimental evolution of  $G'$  measured at  $T_p = 25^\circ\text{C}$  ( $\Delta$ ) for an emulsion containing MF. The solid line is the best fit to the experimental data using eq. (4) with  $\alpha = 3.8$  and  $k = 0.023\text{ s}^{-1}$ . Insert: evolution of  $k$  deduced from eq. (4) as a function of the percent of solid phase within the oil globules. The solid line is a theoretical fit using eqs. (5) and (6) with  $A = 4.5$ .

the tempering plateau). To be valid, eq. (2) requires large clusters to percolate through the system. Light-scattering measurements revealed the formation of droplets with diameter comparable to the rheometer's gap after a characteristic time  $\tau$  which was taken as the starting point for the fitting procedure (for example,  $\tau \approx 5$  min at  $T_p = 25^\circ\text{C}$ ). Experiments were performed at different temperatures from  $+15$  to  $+40^\circ\text{C}$  and the agreement between the model and the experimental data was satisfactory, as illustrated by the example given in fig. 4. For  $T_p \leq 15^\circ\text{C}$  and  $T_p \geq 40^\circ\text{C}$ , the variation of  $G'$  over time was always negligible and the constant  $k$  was considered to be nearly equal to zero.

We then evaluated the percent of crystallised matter,  $S(T)$ , by proton pulsed-NMR with a Bruker Spectrospin Minispec mq 20H/10R analyser (Wissebourg, France). After a melting step at  $60^\circ\text{C}$ , bulk MF samples were cooled to and held at  $4^\circ\text{C}$  for 24 h. The temperature was then increased by  $5^\circ\text{C}$  and changes in  $S(T)$  were monitored from  $5$  to  $40^\circ\text{C}$  upon heating. In the insert of fig. 4, the evolution of  $k$  as a function of  $S(T)$  is reported. The experimental evolution obeys a nearly parabolic functional form, with a maximum rate of coalescence corresponding to a solid fraction of  $\sim 10$ – $15\%$ . The coalescence rates reported in fig. 4 are relative to the tempering plateau only. It is worth noting that the final elasticity reported in figs. 2 and 3 is influenced by coalescence events taking place not only during the tempering plateau but also during the warming and cooling steps, since the system experiences the whole set of coalescence rates as temperature is varied between  $T_i$  and  $T_p$ .

If we consider a thin liquid film separating two adjacent droplets, partial coalescence can be described as a bridging process, where a crystal protruding from one surface pierces a melted piece of area in the opposite surface. Within this description, the rate (probability) of coalescence should scale as

$$k \propto \Gamma(T)[1 - \Gamma(T)], \quad (5)$$

where  $\Gamma(T)$  is the fraction of the droplet surface covered by oil crystals. The maximum rate should therefore be observed at a temperature  $T^*$  such that  $\Gamma(T^*) \approx 1/2$ . For the sake of simplicity, we assume that the bulk and surface solid fractions are linked by the simple linear relation:

$$\Gamma(T) = AS(T), \quad (6)$$

where  $A$  is a non-universal parameter determined by the thermodynamics of crystal adsorption at the oil/water interface. In principle,  $A$  should be temperature-dependent but it can

be considered constant over the relatively narrow temperature range explored in our experiments. Equations (5) and (6) were combined to fit the experimental data reported in the insert of fig. 4: the best fit is obtained for a constant value  $A \approx 4.5$ . The agreement is rather satisfactory and supports the assumption that coalescence involves irreversible bridging between crystallised and melted patches in the thin liquid films. In order to reinforce our conclusion, we fabricated two distinct emulsions, one of them containing partially crystallised MF droplets with  $d = 15 \mu\text{m}$  and the other one containing totally liquid rapeseed oil droplets with  $d = 55 \mu\text{m}$ . Both emulsions were prepared separately and were kinetically stable at  $4^\circ\text{C}$ . The emulsions were mixed at  $4^\circ\text{C}$  (50 vol. % MF/50 vol. % rapeseed oil) and rapid evolution of the droplets size distribution was observed, confirming that coalescence between solid and liquid surfaces was occurring.

*Conclusion.* – In summary, we have presented experimental data showing formation of thermally induced gels in an arrested metastable state. The process followed a kinetic pathway involving unrelaxed coalescence in a primary emulsion whose droplets were composed of a mixture of solid and liquid oil. We have proposed a reliable method to measure the rate of partial coalescence and we have demonstrated the existence of an optimum solid oil fraction such as the rate is maximum. In this study, gelation was obtained in quiescent conditions and it should be within the reach of future work to examine the behaviour under shear. The structure of flow-induced gels results from a complex interplay between various phenomena involving clusters of partially coalesced droplets: aggregation, fragmentation and compaction (due to plastic deformations). In most of the practical applications, flow-induced gelation is only empirically controlled and understanding the evolution of the gel topology as a function of the crystallisation state of the droplets is a real challenge.

\* \* \*

The authors would like to thank the Conseil Régional d'Aquitaine for financial support.

#### REFERENCES

- [1] WHITESIDES G. M. and GRZYBOWSKI B., *Science*, **296** (2002) 2418.
- [2] BIBETTE J., LEAL-CALDERON F., SCHMITT V. and POULIN P., in *Springer Tracts in Modern Physics: Emulsion Science. Basic principles. An overview*, edited by HÖHLER G., Vol. **181** (Springer-Verlag, Berlin) 2002.
- [3] BECHER P., in *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Vol. **4** (Dekker, New York) 1996.
- [4] MANOHARAN V. N., ELSESSER M. T. and PINE D. J., *Science*, **301** (2003) 483.
- [5] BOODE K., BISPERINK C. and WALSTRA P., *Colloids Surf.*, **61** (1991) 55.
- [6] BOODE K. and WALSTRA P., *Colloids Surf. A*, **81** (1993) 121.
- [7] VAN AKEN G. A., *Colloids Surf. A*, **190** (2001) 333.
- [8] MABILLE C. *et al.*, *Europhys. Lett.*, **61** (2003) 708.
- [9] GOFF H. D. and JORDAN W. K., *J. Dairy Sci.*, **72** (1989) 18.
- [10] CLAUSSE D. *et al.*, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **117** (2005) 59.
- [11] DICKINSON E., GOLDING M. and POVEY M. J. W., *J. Colloid Interface Sci.*, **185** (1997) 515.
- [12] DE GENNES P. G., *J. Phys. (Paris) Lett.*, **37** (1976) L1.
- [13] ALEXANDER S., *J. Phys. (Paris)*, **45** (1984) 1939.
- [14] TRAPPE V. *et al.*, *Nature*, **411** (2001) 772.
- [15] FENG S., SEN P. N., HALPERIN B. I. and LOBB C. J., *Phys. Rev. B*, **30** (1984) 5386.
- [16] ARBABI S. and SAHIMI M., *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 7173.
- [17] SAHIMI M. and ARBABI S., *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 703.
- [18] WOIGNIER T. *et al.*, *J. Phys. (Paris)*, **49** (1988) 289.
- [19] DEPTUCK D., HARRISON J. P. and ZAWADZKI P., *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985) 913.





## Structured emulsions

F. Leal-Calderon<sup>a,\*</sup>, F. Thivilliers<sup>b</sup>, V. Schmitt<sup>b,1</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire des Milieux Dispersés Alimentaires, Université Bordeaux 1, Avenue des facultés, 33405 Talence, France*

<sup>b</sup> *Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS, Université Bordeaux 1, Avenue Schweitzer, 33600 Pessac, France*

Received 12 July 2007; accepted 18 July 2007

Available online 26 July 2007

---

### Abstract

Recent investigations have allowed a better understanding of interdroplets interactions, of the impact of protein–polysaccharide interactions on emulsion stability and of the mechanisms involved in the production of emulsion gels. Owing to the possibility of controlling the structural properties, the design of food emulsions with improved kinetic stability and/or novel functional properties becomes possible.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

*Keywords:* Food emulsions; Structure; Proteins; Polysaccharides; Stability

---

### 1. Introduction

This paper describes emulsion-based structures in foods and how they may be controlled. The ingredients of emulsions self-organize under the effect of different factors: physical (intermolecular or interdroplet forces, phase separations), chemical (formation of covalent bonds) and biological (fermentation, *etc.*). Because emulsions are metastable systems, their initial structure evolves with time during storage and/or transportation as a result of thermal treatments, mechanical stresses, physical coarsening and biological action. It is of primary importance to fabricate structures which are not only acceptable in terms of sensorial perception, but also stable enough to be commercially viable. An important challenge for food emulsion science is therefore to understand and control the evolution of colloidal interactions, microstructure and rheological properties during processing, storage and transportation.

Emulsions uses can be classified into two different types. Some emulsions are end products which should remain stable towards creaming and coalescence during their production and shelf-life. Products like mayonnaise and salad dressings are examples of this type. Emulsions can also be used as ingredients which participate in the formation of more complex products

such as yogurts, gelled systems, ice creams and other whipped products. In the case of whipped systems, the final structure of the products requires destabilization of the primary emulsion. It is clear that the requirements for the composition and properties of the emulsion droplets are different depending on the final use.

The behavior of food emulsions is determined by the three phases of the system: the fat or oil phase, the interfacial phase and the aqueous phase. The oil may be partly or totally crystallized depending on the temperature. The interface may be composed of proteins or of small emulsifiers such as mono-glycerides, phospholipids, fatty acids or mixtures of these surface-active molecules. The aqueous phase may contain ions, biomolecules such as polysaccharides or proteins, *etc.* which may exert stabilizing or destabilizing effects. Understanding the structural properties of emulsions requires a precise knowledge of the behaviors of these three phases, both individually and cooperatively.

The study of emulsion structures is entering a very productive period owing to the development of novel measuring techniques, such as backlight-scattering [1], confocal scanning laser microscopy [2], diffusing wave spectroscopy [3], ultrasound spectroscopy [4], spectrophotometry [5], image analysis [6] and NMR [7]. In this review, we aim to present the most recent advances over the last years, from 2005 to 2007, emphasising the fabrication of monodisperse emulsions, interdroplet interactions, bulk rheological properties and the design of emulsion-based food products with original properties.

---

\* Corresponding author. Fax: +33 5 56 37 03 36.

*E-mail addresses:* f.leal@istab.u-bordeaux1.fr (F. Leal-Calderon), schmitt@crpp-bordeaux.cnrs.fr (V. Schmitt).

<sup>1</sup> Fax: +33 56 84 56 00.

## 2. Fabrication of monodisperse emulsions

Emulsification consists of dispersing one fluid into another non-miscible one by creation of an interface. Emulsions properties (like stability, rheological properties) and their industrial uses are not only governed by variables such as temperature and composition but also by the droplet size distribution. The highest level of control consists of producing “monodisperse”, *i.e.* narrow size distributed emulsions with a tunable mean size. On a fundamental point of view, monodispersity has allowed significant progress in emulsion science [8].

Conventional emulsification devices, such as dispersing machines, colloid mills, and high pressure homogenizers are used to prepare emulsions by applying strong shearing stresses. For instance, high pressure homogenization is widely used for producing dairy and food emulsions. It consists of forcing the two fluids or a coarse premix to flow through an inlet valve into a mixing chamber under the effect of a very high pressure. The fluids undergo a combination of elongational and shear flows, impacts and cavitations. Despite the complexity of the involved mechanisms, the size distributions are usually reproducible and rather narrowly distributed with a mean size ranging from 200 nm to 5  $\mu\text{m}$  [9]. Upon application of high shear stresses, the final droplet size distribution results from a complex interplay between droplet fragmentation and recombination (coalescence) [10].

Novel techniques based on the application of low shear stresses have been recently developed. In this limit, the final state is determined solely by droplet fragmentation, allowing good control of the droplet size distribution. Among those techniques, we can mention membrane emulsification which consists of forcing the dispersed phase to permeate into the continuous phase through a membrane having a uniform pore size distribution. The dispersed phase is pressed perpendicular to the membrane while the continuous phase is flowing tangential to the membrane. This technique has been successfully applied to food colloids [11,12].

Micro-channel emulsification is another emerging technique that allows fabrication of monodisperse emulsions with an average droplet diameter ranging from 10 to 100  $\mu\text{m}$  [11]. In a typical setup, the dispersed phase is forced into the continuous phase through micro-channels manufactured by photolithography. The phase to be dispersed is pushed through a hole in the center of the plate in such a way that it passes through the micro-channels and inflates on the terrace in a disk-like shape. When it reaches the end of the terrace, the phase falls onto the well and a drop detaches. The spontaneous detachment and the relaxation into the spherical drop are driven by interfacial tension. Saito et al. [13] were able to produce emulsions stabilized by proteins such as bovine serum albumin (BSA),  $\beta$ -lactoglobulin, whey protein and soybean flour with outstanding monodispersity (Fig. 1). Although, the production rates are still low compared to standard emulsification methods, the very high monodispersity makes this emulsification process very suitable for some fundamental studies based on the use of monodisperse emulsions.

## 3. Interdroplet interactions in the presence of protein–polysaccharide mixtures

Proteins and polysaccharides play a key role in the structure formation and stabilization of food emulsions. Mixtures of both biopolymers can be found in the ingredients of a wide variety of food colloids ranging from mayonnaise to ice cream. Proteins are primarily used as emulsifying agents. The main role assigned to polysaccharides is to inhibit gravity-induced creaming and phase separation during long-term quiescent storage. The main effect of polysaccharides is based on the control of the rheology of the aqueous continuous phase located in the gaps between the dispersed droplets. This is certainly a realistic explanation at low oil volume fractions, where the well-dispersed droplets can be separately immobilized in an entangled polysaccharide network, and the buoyancy force acting on each droplet is insufficient to overcome the yield stress of the surrounding gel. As indicated by Moschakis et al. [2,14], for moderately concentrated emulsions (say 30 vol % oil), this explanation has to be revised because the evolving microstructure of the emulsion is highly heterogeneous. Indeed, local-phase separation occurs, due to depletion forces induced by the non adsorbing polysaccharide.

The overall stability and texture of food colloids containing biopolymer mixtures depends not only on the functional properties of the individual ingredients, but also on the nature and strength of the protein–polysaccharide interactions. In some cases, protein and polysaccharide interactions may synergistically improve the overall emulsion stability. When attractive forces arise, complexation results and the protein–polysaccharide complexes can be soluble or can lead to aggregative phase separation [15–17]. In a recent study by Neiryneck et al. [18], it has been shown that soluble whey protein–pectin complexes may adsorb at the oil/water interface and efficiently stabilize oil-in-water emulsions. Pectin has a stabilizing effect on whey protein-stabilized emulsions, both below and above the protein's isoelectric point, provided that electrostatic protein precipitation is prevented. Whatever the pH, the protein to polysaccharide ratio is

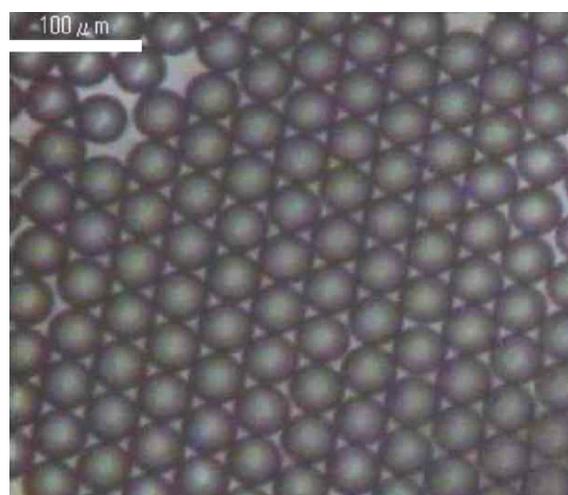


Fig. 1. Protein-stabilized monodisperse emulsion fabricated using the straight-through micro-channel emulsification technique. Reproduced from [13<sup>\*</sup>], with permission.

an important parameter determining both the stability to coalescence and the state of aggregation of the droplets. By using diffusing wave spectroscopy and ultrasound spectroscopy, Gancz et al. [19] were able to distinguish different regimes of droplet aggregation in whey protein-stabilized emulsions caused by addition of high methoxyl pectin. They measured the critical pectin concentrations above which depletion and polymer bridging flocculation occur.

When protein-stabilized emulsions are subjected to heat treatment, for pasteurization or sterilization purposes, they generally tend to aggregate and the resulting emulsions become flocculated. Parkinson and Dickinson [20] have studied the synergetic effect by which a very small amount of casein can impart stability to a whey protein-stabilized emulsion heated to 90 °C. Their results suggest that a combination of limited heating and casein addition could improve the long-term shelf life of a whey protein-based emulsion. Although soy proteins, as a result of their more rigid structure, are more heat-stable compared to whey proteins, they may also denature under prolonged heating, especially at temperatures above 85 °C, leading to droplet aggregation and emulsion destabilization. As demonstrated by Diftis and Kiosseoglou [21], heating oil-in-water emulsions stabilized by soy protein isolate (SPI) at 100 °C resulted in droplet aggregation. The presence of free dextran in the emulsion continuous phase enhanced droplet aggregation phenomena. However, incubation of an SPI–dextran mixture at 60 °C for 1 week resulted in an emulsion exhibiting no sign of droplet aggregation after prolonged heating in boiling water and the heat-treated emulsion remained stable against creaming following storage for 24 h. Suppression of droplet aggregation upon heating was interpreted as being due to SPI–dextran conjugate adsorption at the droplet surfaces leading to enhancement of repulsive steric interactions.

The possible interactions between emulsion droplets and the other components of a food can be very complex. As mentioned above, several ingredients are generally present and give rise to final structures which are dependent on the overall composition, on the manner in which the ingredients are added and on the time/temperature variations to which they are submitted during manufacture. It is clear that the level of knowledge about such structures is still insufficient mainly because of the complexity of the interactions, reactions and products.

#### 4. Bulk rheological properties of concentrated emulsions

Because of the deformability of the droplets, emulsions may be concentrated up to volume fractions much higher than the volume fraction  $\phi^*$ , corresponding to the close packing of an equivalent suspension of hard spheres. For randomly packed monodisperse spheres,  $\phi^*=0.64$ . Emulsions are systems comprised of fluids, but at a high internal phase volume fraction, they become remarkably rigid and resemble an elastic solid. As pointed out by Princen and Kiss [22] and Mason et al. [23,24], the considerable elasticity and yield stress of the concentrated emulsions exist because the repulsive droplets have been compressed by an external osmotic pressure. Indeed, two droplets forced together will begin to deform before their interfaces actually touch, because of the intrinsic repulsive interactions between them. Thus,

emulsions minimize their total free energy by reducing the repulsion (which may have different origins) at the expense of creating some additional surface area by deforming the droplet interfaces. The excess surface area of the droplets determines the equilibrium elastic energy stored and the additional excess surface area created by shear deformation determines the elastic shear modulus,  $G'(\phi)$ . In concentrated emulsions stabilized by low-molecular-weight surfactant molecules, the elastic shear modulus increases by nearly 4 decades as  $\phi$  increases from 0.5 to about 0.9 and exhibits a universal dependence on the effective oil volume fraction, when scaled with the Laplace pressure ( $\sigma/R$ ,  $\sigma$  being the interfacial tension and  $R$  the droplet radius) of the nondeformed droplets [23,24]. The scaling with  $\sigma/R$  confirms that the elasticity of compressed emulsions depends only on the packing geometry of the droplets.

Being high molecular-weight surface active species with strong lateral interactions, proteins form 2D layers at the interface with unique viscoelastic properties. As a consequence, droplet deformation is not only controlled by Laplace pressure and the dimensionless shear elastic modulus  $G' / (\sigma/R)$  of the emulsions stabilized by proteins is generally larger than for equivalent low-molecular-weight surfactant-stabilized emulsions [25,26]. At an applied level, the incorporation of low-molecular-weight surfactants in protein-stabilized emulsions is rather usual in many industrial applications. Derkatch et al. [27] have studied the rheological behavior of polydisperse concentrated oil-in-water emulsions stabilized by mixtures of globular proteins (BSA) and small surfactant molecules (Tween 80: polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate). The rheological properties depend greatly on the surfactant/protein molar ratio in the aqueous phase. The addition of surfactant to the system leads to a significant loss in elasticity in comparison with the emulsion stabilized by the protein only. With increasing surfactant concentration, the yield stress and elastic modulus continue to decrease and in approaching to the surfactant/protein molar ratio close to 20, elasticity tends to disappear and the emulsions start to coalesce. The decrease of the yield stress and the elasticity is explained in terms of the gradual displacement from the interfacial layers of the protein, which is responsible for the high elasticity, by surfactant as a result of competitive adsorption. The protein displacement is practically completed at the high values of the surfactant/protein ratio, although in this case, the concentration of surfactant is insufficient to fully cover the droplet surface and ensure emulsion stability.

#### 5. Complex emulsion-based food products

##### 5.1. Double emulsions

Recently, there has been increasing interest in the development of multiple or double emulsions, *e.g.* water-in-oil-in-water (W/O/W) and oil-in-water-in-oil (O/W/O). For example, W/O/W emulsions consist of small water droplets dispersed in larger oil globules, which are themselves dispersed in an aqueous continuous phase. Double emulsions present many interesting possibilities for the controlled release of chemical substances initially entrapped in the internal droplets [28]. They also have a

number of potential benefits over conventional emulsions, such as reduction of fat content [29], taste masking and protection of labile ingredients or sensitive probiotics [30]. Nevertheless, there have been many difficulties associated with preparing this type of multiple emulsion with sufficient stability for utilization within the food industry, due to coalescence or due to diffusion of water molecules from the internal aqueous phase to the bulk aqueous phase or *vice-versa*.

During years of investigations to improve stability and to control sustained release of active species, short surfactant molecules have been progressively replaced by polymeric emulsifiers. Polymeric amphiphilic molecules, synthetic or naturally occurring ones, are known to improve the interfacial coverage, to impart better emulsion stability, to insure better encapsulation and controlled release of the species entrapped in the internal droplets of the double emulsion globules [28–34]. Benichou et al. [35,36] have investigated the potentiality of protein/polysaccharide conjugates to stabilize double emulsions. By properly selecting the type of protein (whey protein isolate, WPI) and the polysaccharide (xanthan gum), and by using specific ratios of the two polymers and their solution concentrations, amphiphilic biopolymer adducts were formed. A synergism in the emulsification properties was observed in WPI/polysaccharide conjugates compared to each of the biopolymers alone. These adducts served as thick and efficient barriers against release of hydrophilic molecules dissolved in the internal water droplets of W/O/W emulsions [35] and of lipophilic molecules dissolved in the internal oil droplets of O/W/O emulsions [36].

Kim et al. [37] show that various types of emulsions can be prepared by mixing an oil-in-water emulsion with a mixed biopolymer solution that separates into two phases. The polymer mixture was composed of heat-denatured whey protein isolate (HD-WPI) and pectin. Under certain conditions, the biopolymers form a two-phase system consisting of a HD-WPI-enriched lower phase (W1) and a pectin-enriched upper phase (W2) which was attributed to the thermodynamic incompatibility of the biopolymers. Water-in-water emulsions (W1/W2 or W2/W1) could be formed by blending incompatible W1 and W2 phases at different ratios. The authors showed that WPI-stabilized oil droplets preferentially partition into the W1 phase. This enabled to prepare multiple emulsions by mixing a whey protein-stabilized oil-in-water emulsion with incompatible W1 and W2 phases. These multiple emulsions were either of the oil-in-water-in-water (O/W1/W2) type or the mixed oil-in-water/water-in-water (O/W1–W2/W1) type depending on the initial biopolymer composition of the system. This kind of emulsion may have a variety of applications within the food industry, for example to create novel textures and for the development of novel delivery systems.

The physical state of the oil phase influences the rate of release. Weiss et al. [38] have investigated the possibility of using a semi-crystalline oil phase in W/O/W to modify the release of encapsulated hydrophilic compounds from polysaccharide gels embedded multiple emulsions. L-tryptophan was dissolved within the internal droplets of a W/O/W emulsion, which itself was homogeneously dispersed in a  $\text{Ca}^{2+}$ -alginate gel with maltodextrine. Various lipid phases, including liquid

medium-chain-triglyceride-oils and different semi-crystalline vegetable fats, were investigated for their ability to act as hydrophobic barrier in the oil phase. A marked increase in the encapsulation efficiency was observed by lowering the storage temperature of the emulsions from 23 to 7 °C. Among the various lipids used for sample preparation, differences in release rate were found. Increasing the solid fat content in the oil phase resulted in reduced decreased diffusion. The lowest release rate was achieved by using the fat with the highest melting point and by increasing the fat content to 100% of the oil phase.

### 5.2. Gels deriving from crystallizable oil-in-water emulsions

Very often the dispersed phase in food emulsions is composed of totally or partially crystallized oils. Upon cooling, the spherical shape of the warm dispersed droplets which is controlled by surface tension evolves into a rough and rippled surface due to the formation of irregularly shaped/oriented crystals. From dilute to highly concentrated, emulsions made of crystallizable oils exhibit variable internal dynamics and mechanical properties. In the crystallized or solidified state, droplets possess specific surface properties which may have a strong impact on the bulk behavior. In this class of colloids, gelling is a generic evolution that may occur over a wide variety of conditions. It may be produced either by application of an intense shear [39–41] or upon centrifugation [42]. Whatever the kinetic pathway followed to attain the final gelled state, the thermal history influences the final properties of the material.

Gelling of the emulsions can be induced by the so-called “partial coalescence” phenomenon [43]. Crystals located nearby the oil/water interface can protrude into the continuous phase and when such crystals are present within the thin film separating two droplets, they may pierce the film and bridge the surfaces, causing the droplets to coalesce. If the crystallized fraction within the globules is sufficient, the intrinsic rigidity inhibits relaxation to the spherical shape driven by surface tension after each coalescence event. As time passes, large stress bearing clusters appear and grow by the accretion of any other primary droplet or cluster until a rigid network made of partially coalesced droplets is formed, in which the original droplet shape remains recognizable.

Partial coalescence may be provoked in quiescent conditions upon application of a specific thermal treatment called “tempering”. Tempering consists of applying a temperature cycle that produces partial melting of the crystal mass (warming step), followed by recrystallization (cooling step). Tempering is known as an efficient way to transform an initially fluid cream into a material with thick or solid consistency. On the same track as the previous studies of Boode et al. [44], Kiokias and Bot [45,46] and Bot et al. [47] observed that partial coalescence occurred in pre-heated acidified whey protein-stabilized emulsions during temperature cycling thus provoking a significant increase in the emulsion firmness. Experiments with controlled degree of thermal denaturation of the whey protein showed that the destabilization of the emulsion occurred when insufficient native whey protein remained to cover the interface. Thivilliers et al. [48] described the same phenomenology in triglyceride (anhydrous

milk fat and cocoa butter)-in-water emulsions stabilized by sodium caseinate/surfactant mixtures. Owing to temperature cycling, the initially fluid emulsions turned into hard gels that became trapped in a deep metastable state as they could be stored for several weeks without any appreciable change. The gel structure formed after a long interval of tempering was almost bicontinuous with percolating domains of both oil and water phases. The authors followed the kinetic evolution of the bulk elastic modulus  $G'$  at various temperatures during tempering and the experimental data were interpreted within the frame of percolation theory. The variation of the coalescence rate with temperature provides an insight into the microscopic mechanism of partial coalescence, especially regarding the role of solid/liquid coexistence within the droplets. The results support the assumption that partial coalescence involves irreversible bridging between a crystallized patch in one droplet surface and a melted patch on an adjacent droplet surface. Consequently, the maximum probability for coalescence is achieved for an optimum interfacial solid fraction, as observed experimentally.

Gelling in emulsions has also been studied in model crystallizable droplets made of alkanes or paraffin oils with high melting temperature. Following the pioneering work of Golemanov et al. [42], Giermanska et al. [49] have investigated two possible routes to produce emulsion gels in quiescent conditions, both of them exploiting the crystallized state of the droplets (Fig. 2). One is due to partial coalescence which induces formation of a 3-D rigid network of interconnected droplets. This scenario occurs preferentially when the average droplet size is large. The second route occurs without film rupturing (no coalescence at all) and is provoked by a restriction of the internal dynamics (“jammed” state) due to surface roughness or droplet anisotropy. This latter situation is preferentially observed in emulsions with small average droplet diameter.

### 5.3. Emulsions in whipped products

Emulsions may in many cases be regarded as structural entities in foods. For instance, aerated materials are obtained through a whipping process during which the gas phase (air, nitrogen) is progressively incorporated in a primary oil-in-water emulsion

under vigorous agitation. An important feature of these materials is their rheological behavior: very often, they exhibit considerable yield stress and viscoelastic properties. The agitation applied during the whipping process favors coalescence phenomena and the characteristic mechanical properties of whipped creams mainly arise from the formation of a network of partially coalesced droplets. The rigidity is maintained as long as the fat remains partially crystalline, but also collapses once the whipped topping or cream is warmed above the melting point of the fat crystals.

Drelon et al. [50,51] have examined the lifetime and rheological properties of whipped dairy creams submitted to soft thermal treatments. It is well known that such systems evolve rapidly when stored at 4 °C immediately after their preparation, in the absence of additives in the continuous phase such as polysaccharides. After 48 h, concentration gradients appear under the effect of buoyancy: both fat and air bubbles tend to concentrate at the top of the sample and the foam starts to collapse. Drelon et al. have demonstrated that the application of a tempering cycle prior to storage at 4 °C, considerably enhances the firmness and structural stability of whipped creams. The effect is significant for foams deriving from native dairy creams whose fat content varies between 20 and 40 wt.%. The gain in lifetime is spectacular since whipped creams tempered at 25 °C for 15 min could be stored at 4 °C for more than 15 days without exhibiting any significant evolution of their structure. The authors used oscillatory shear rheology to characterize the mechanical properties of whipped systems. Both the elastic and loss moduli increased upon application of a tempering cycle. Droplet size measurements revealed that the connectivity between fat globules increased after tempering. The same results were reproduced with emulsions made of different fractions of anhydrous milk fat [51].

The protein composition and degree of denaturation is also an important parameter within the prospect of increasing the lifetime and firmness of whipped creams. Relkin et al. [52,53] have studied some factors affecting fat droplet aggregation in whipped frozen protein-stabilized emulsions. Different vegetable oil-in-water emulsions stabilized by native or heat pre-denatured whey proteins in the absence and in the presence of casein were whipped and frozen for several weeks. Their results underline a significant effect of pre-heating proteins before homogenization

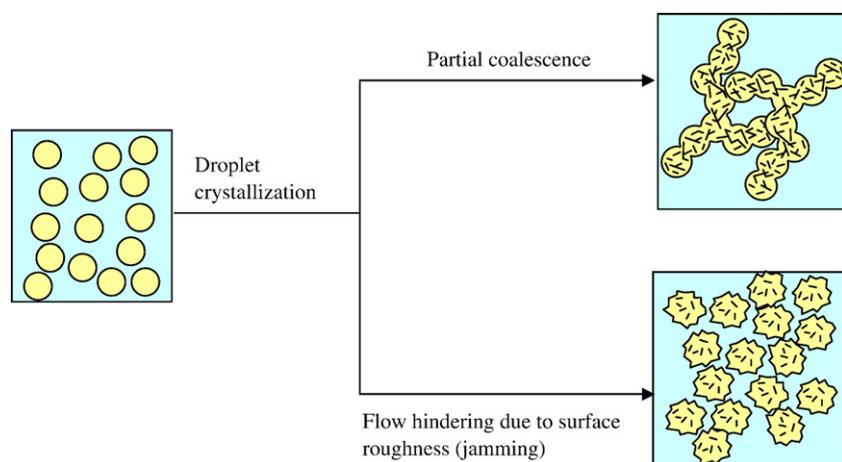


Fig. 2. Scheme of the two limiting gelling mechanisms: partial coalescence and jamming.

with consequence not only on protein surface adsorption but also on fat globule microstructure. Indeed, scanning electron microscopy experiments indicated that in aerated products, partial replacement of native whey protein by pre-denatured whey proteins or caseins introduced more homogeneity in air bubble size, more attachment of fat globule to the air-serum interface and higher degree of connectivity in the fat globules network.

## 6. Conclusion

Food emulsions are non-equilibrium assemblies governed not only by thermodynamic conditions but also by the entire process history. The basic knowledge about the structural properties of food emulsions is progressing but the inherent complexity of such materials is permanently raising a variety of fundamental questions at the frontier between physics, chemistry and biology. As discussed in this article, three phenomena of potential relevance to the formulation of novel functional and structured systems are the droplet attractive interactions, the formation of a polymer network in the continuous phase and the heat induced gelation of protein-stabilized emulsions at around room temperature.

An important question which was out of the scope of this paper is the taste and perceived texture of food emulsions. These latter depend not only on the flavor components, but also on the structures that are formed by the components used to fabricate emulsions. Recently growing interest is found towards the oral behavior of foods [54]. Important knowledge of food emulsions and foams under oral conditions, more specifically regarding structural changes provoked by the flow fields induced by mastication, release of flavors and interactions with saliva, is lacking.

## References and recommended readings

- [1] Jang W, Nikolov A, Wasan DT. Effect of protein on the texture of food emulsions under steady flow. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:4855–62.
- [2] Moschakis T, Murray BS, Dickinson E. Particle tracking using confocal microscope to probe the microrheology in a phase-separating emulsion containing nonadsorbing polysaccharide. *Langmuir* 2006;22:4710–9. Direct observations based on confocal microscopy provide unambiguous evidence for the dominant role of the interconnected depletion-flocculated network of oil droplets in the mechanism by which hydrocolloid thickener like xanthan control creaming phenomena of concentrated oil-in-water emulsions.
- [3] Blijdenstein TBJ, van der Linden E, van Vliet T, van Aken GA. Scaling behavior of delayed demixing, rheology, and microstructure of emulsions flocculated by depletion and bridging. *Langmuir* 2004;20:11321–8.
- [4] Chanamai R, Herrmann N, McClements DJ. Ultrasonic spectroscopy study of flocculation and shear-induced floc disruption in oil-in-water emulsions. *J Colloid Interface Sci* 1998;204:268–76.
- [5] Thakur RK, Villette C, Aubry JM, Delaplace G. Spectrophotometric method associated with formulations scans for application of hydrophilic–lipophilic deviation concept in food emulsions. *Colloids Surf A* 2007;301:469–74.
- [6] Loren N, Alskar A, Hermansson AM. Structure evolution during gelation at later stages of spinodal decomposition in gelatine/maltodextrin mixtures. *Macromolecules* 2001;34:8117–28.
- [7] Haiduc AM, van Duynhoven PM, Heussen P, Reszka AA, Reiffers-Magnani C. Multivariate modelling of the microstructural quality of food emulsions based on NMR. *Food Res Int* 2007;40:425–34.
- [8] Leal-Calderon F, Schmitt V, Bibette J. *Emulsion science. Basic Principles* Second Edition. New York: Springer; 2007.
- [9] Mohan S, Narsimhan G. Coalescence of protein-stabilized emulsions in a high-pressure homogenizer. *J Colloid Interface Sci* 1997;192:1–15.
- [10] Paquin P. Technological properties of high pressure homogenizers: the effect of fat globules, milk proteins, and polysaccharides. *Int Dairy J* 1999;9:329–35.
- [11] Charcosset C, Fessy H. Membrane emulsification and microchannel emulsification processes. *Rev Chem Eng* 2005;21:1–32.
- [12] Bouaouina H, Labbafi M, Desrumeaux A, Vial C, Insel E, Durosset P, Bérôt S. Influence of emulsification step on whipped dairy food properties. *Sci Aliments* 2005;25:353–66. O/W emulsions fabricated through the membrane technique were used as a precursor to produce whipped dairy creams.
- [13] Saito M, Yin L-Y, Kobayashi I, Nakajima M. Preparation characteristics of monodisperse oil-in water emulsions with large particles stabilized by proteins in straight-through emulsification. *Food Hydrocoll* 2005;19:745–51. Highly monodisperse O/W emulsions stabilized by various proteins were produced using the microchannel emulsification technique. This technique is promising within the prospect of preparing materials with well defined and reproducible properties provided the production rates are augmented.
- [14] Moschakis T, Murray BS, Dickinson E. Microstructural evolution of viscoelastic emulsions stabilised by sodium caseinate and xanthan gum. *J Colloid Interface Sci* 2005;284:714–28.
- [15] De Kruijff CG, Tuinier R. Polysaccharide protein interactions. *Food Hydrocoll* 2001;15:555–63.
- [16] Dickinson E. Emulsion stabilization by polysaccharides and protein–polysaccharide complexes. In: Stephen AM, editor. *Food polysaccharides and their applications*. New York: Marcel Decker Inc; 1995. p. 501–15.
- [17] Ercelebi EA, Ibanoglu E. Influence of hydrocolloids on phase separation and emulsion properties of whey protein isolate. *J Food Eng* 2007;80:454–9. A detailed study about the influence of ionic and neutral hydrocolloid gums on phase separation, surface activity and emulsion stability of whey protein isolates.
- [18] Neiryck N, van der Meeren P, Lukaszewicz-Lausecker M, Cocquyt J, Verbeke D, Dewettinck K. Influence of pH and biopolymer ratio on whey protein–pectin interactions in aqueous solutions and in O/W emulsions. *Colloids Surf A* 2007;298:99–107. It is demonstrated that pectin has a stabilizing effect on whey protein-stabilized emulsions both below and above the protein's isoelectric point, provided that electrostatic protein precipitation is avoided.
- [19] Gancz K, Alexander M, Corredig M. In situ study of flocculation of whey protein-stabilized emulsions caused by addition of high methoxyl pectin. *Food Hydrocoll* 2006;20:293–8. Bridging and depletion flocculation of whey protein-stabilized emulsions was investigated using two promising non-destructive spectroscopic techniques, ultrasonic spectroscopy and diffusion wave spectroscopy.
- [20] Parkinson EL, Dickinson E. Synergetic stabilization of heat-treated emulsions containing mixtures of milk proteins. *Int Dairy J* 2007;17:95–103. It is shown that casein addition can inhibit phase separation of  $\beta$ -lactoglobulin-stabilized emulsions for more than 1 year. The enhanced stability may be increased further by thermal processing. The extra stabilizing effect of heating in the presence of caseins opens the possibility of improving the shelf life of products like whipped toppings.
- [21] Diftis N, Kiosseoglou V. Stability against heat-induced aggregation of emulsions prepared with a dry-heated soy protein isolate–dextran mixture. *Food Hydrocoll* 2006;20:787–92. A simple route to avoid thermally-induced droplet aggregation in emulsions stabilized by soy protein isolates is proposed. It consists of incubating soy protein isolates–dextran mixtures in water at 60 °C for time periods up to 30 min prior to emulsification. The stabilizing effect is explained in terms of polysaccharide–protein hybrid formation, which then adsorbed at the emulsion droplet surfaces thus preventing droplet aggregation.

• Of special interest.

•• Of outstanding interest.

- [22] Princen HM, Kiss AD. Rheology of foams and highly concentrated emulsions: III. Static shear modulus. *J Colloid Interface Sci* 1986;112:427–37.
- [23] Mason TM, Bibette J, Weitz DA. Elasticity of compressed emulsions. *Phys Rev Lett* 1995;75:2051–4.
- [24] Mason TG, Krall AH, Gang H, Bibette J, Weitz DA. Monodisperse emulsions: properties and uses. In: Becher P, editor. *Encyclopaedia of Emulsion Technology*. New York: Marcel Dekker; 1996. p. 299. [Ch.6].
- [25] Dimitrova T, Leal Calderon F. Bulk, elasticity of concentrated protein-stabilized emulsions. *Langmuir* 2001;17:3235–44.
- [26] Bressy L, Hébraud P, Schmitt V, Bibette J. Rheology of emulsions stabilized by solid interfaces. *Langmuir* 2003;19:598–604.
- [27] Derkach SR, Levachov SM, Kuhkushkina AN, Novossyolova NV, Kharlov AE, Matveenko VN. Rheological properties of concentrated emulsions stabilized by globular protein in the presence of non-ionic surfactant. *Colloids Surf A* 2007;298:225–34.  
 An interesting study about the viscoelastic properties of concentrated oil-in-water emulsions as a function of the surfactant/protein molar ratio in the aqueous phase. The elasticity drastically falls above some threshold value of the molar ratio because of the gradual displacement of the protein by the surfactant.
- [28] Fechner A, Knoth A, Scherze I, Muschiolik G. Stability and release properties of double-emulsions stabilized by caseinate–dextran conjugates. *Food Hydrocoll* 2007;21:943–52.
- [29] Lobato-Calleros C, Rodriguez E, Sandoval-Castilla O, Vernon-Carter EJ, Alvarez-Ramirez J. Reduced-fat white fresh cheese-like products obtained from  $W_1/O/W_2$  multiple emulsions: viscoelastic and high-resolution image analyses. *Food Res Int* 2006;39:678–85.
- [30] Shima M, Morita Y, Yamashita M, Adachi S. Protection of *Lactobacillus acidophilus* from the low pH of a model gastric juice by incorporation in a  $W/O/W$  emulsion. *Food Hydrocoll* 2006;20:1164–9.  
 A water-in-oil-in-water emulsion ( $W/O/W$ ) was used to protect bacteria against the bactericidal effect of the gastric fluids. Lactic acid bacteria were included in the internal water phase, which was protected by the oil phase against the low pH in the external water phase. This strategy is interesting within the prospect of improving the beneficial effects of viable probiotics.
- [31] Garti N, Aserin A, Cohen Y. Mechanistic considerations on the release of electrolytes from multiple emulsions stabilized by BSA and non-ionic surfactants. *J Control Release* 1994;29:41–51.
- [32] Sela Y, Magdassi Y, Garti N. Release of markers from the inner water phase of  $W/O/W$  emulsions stabilized by silicone based polymeric surfactants. *J Control Release* 1995;33:1–12.
- [33] Pays K, Giermanska-Kahn J, Poulligny B, Bibette J, Leal-Calderon F. Double emulsions: how does release occur? *J Control Release* 2002;79:193–205.
- [34] Michaut F, Hébraud P, Perrin P. Amphiphilic polyelectrolyte for stabilization of multiple emulsions. *Polym Int* 2003;52:594–601.
- [35] Benichou A, Aserin A, Garti N.  $W/O/W$  double emulsions stabilized with WPI–polysaccharide complexes. *Colloids Surf A* 2007;294:20–32.  
 Biopolymeric complexes of protein and polysaccharide are used to stabilize  $W/O/W$  double emulsions. It is likely that such complexes adsorb onto the oil globules, forming thick and efficient barriers against release of the species initially encapsulated in the internal water droplets.
- [36] Benichou A, Aserin A, Garti N.  $O/W/O$  double emulsions stabilized with WPI–polysaccharide conjugates. *Colloids Surf A* 2007;297:211–20.
- [37] Kim H-J, Decker EA, McClements DJ. Preparation of multiple emulsions based on thermodynamic incompatibility of heat-denatured whey protein and pectin solutions. *Food Hydrocoll* 2006;20:586–95.  
 This study shows that various types of multiple emulsions can be prepared by mixing an  $O/W$  emulsion, with a mixed biopolymer solution that separates into two phases. In particular,  $O/W/W$  emulsions are produced. Such systems may have novel applications in the food industry, such as production of reduced fat products, controlled release of non polar components from oil droplets.
- [38] Weiss J, Scherze I, Muschiolik G. Polysaccharide gel with multiple emulsions. *Food Hydrocoll* 2005;19:605–15.  
 It is demonstrated that the totally or partially crystallized state of the oil in  $W/O/W$  emulsions may slow down the rate of release of encapsulated hydrophilic compounds.
- [39] Davies E, Dickinson E, Bee R. Shear stability of sodium caseinate emulsions containing monoglyceride and triglyceride crystals. *Food Hydrocoll* 2000;14:145–53.
- [40] van Aken GA. Aeration of emulsions by whipping. *Colloids Surf A* 2001;190:333–54.
- [41] Guery J, Bertrand E, Rouzeau C, Levitz P, Weitz DA, Bibette J. Irreversible shear-activated aggregation in non-Brownian suspensions. *Phys Rev Lett* 2006;96:198301.  
 This paper describes the effect of shear on the stability of emulsions made of non-Brownian semi-crystalline droplets. The authors demonstrate the existence of an irreversible transition where the droplets aggregate at relatively low volume fractions. The work reveals the importance of hydrodynamic forces in reducing the energy barrier that prevents droplets from aggregation.
- [42] Golemanov K, Tcholakova S, Denkov ND, Gurko T. Selection of surfactants for stable paraffin-in-water dispersions, undergoing solid–liquid transition of the dispersed particles. *Langmuir* 2006;22:3560–9.  
 It is demonstrated that gelation may be induced by a jamming transition (flow hindering) induced by droplet anisotropy upon crystallisation.
- [43] Boode K, Walstra P. Partial coalescence in oil-in-water emulsions. 1: nature of the aggregation. *Colloids Surf A* 1993;81:121–37.
- [44] Boode K, Bisperink C, Walstra P. Destabilization of  $O/W$  emulsions containing fat crystals by temperature cycling. *Colloids Surf A* 1991;61:55–74.
- [45] Kiokias S, Bot A. Effect of denaturation on temperature cycling stability of heated acidified protein-stabilized  $O/W$  emulsion gels. *Food Hydrocoll* 2005;19:493–501.  
 This paper addresses how protein type and state affect the temperature cycling stability of acidified protein-stabilized  $O/W$  emulsions.
- [46] Kiokias S, Bot A. Temperature cycling stability of pre-heated acidified whey protein-stabilized  $O/W$  emulsion gels in relation to the internal surface area of the emulsion. *Food Hydrocoll* 2006;20:245–52.
- [47] Bot A, Duval FP, Bouwman WG. Effect of processing on droplet cluster structure in emulsion gels. *Food Hydrocoll* 2007;21:844–54.  
 The paper presents the potentiality of a non-invasive technique, spin-echo small angle neutron-scattering to probe the structure of emulsion droplet aggregates.
- [48] Thivilliers F, Drelon N, Schmitt V, Leal-Calderon V. Bicontinuous emulsion gels induced by partial coalescence: kinetics and mechanism. *Europhys Lett* 2006;76:332–8.  
 An interesting study about the microscopic mechanism at the origin of partial coalescence. The experimental data support the idea that coalescence requires the contact between solid and liquid patches in the thin liquid films separating two partially crystallized droplets.
- [49] Giermanska J, Schmitt V, Drelon N, Thivilliers F, Leal-Calderon F. Gelling of oil-in-water emulsions comprising crystallized droplets. *Langmuir* 2007;23:4792–9.
- [50] Drelon N, Gravier E, Boisserie L, Omari A, Leal-Calderon F. Influence of temperature cycling (“tempering”) on the mechanical properties of whipped dairy creams. *Int Dairy J* 2006;16:1454–63.
- [51] Drelon N, Gravier E, Boisserie L, Omari A, Leal-Calderon F. Consolidation of foams deriving from emulsions by temperature cycling (“tempering”). *Colloids Surf A* 2006;282–283:360–8.
- [52] Relkin P, Sourdets S. Factors affecting fat droplet aggregation in whipped frozen protein-stabilized emulsions. *Food Hydrocoll* 2005;19:503–11.
- [53] Relkin P, Sourdets S, Smith AK, Goff HD, Cuvelier G. Effects of whey protein aggregation on fat globule microstructure in whipped frozen emulsions. *Food Hydrocoll* 2006;20:1050–6.  
 This paper provides a useful trick to improve the textural properties of whipped frozen products. It is demonstrated that in aerated products, partial replacement of native whey proteins by pre-denatured whey proteins or casein modifies the microstructure, promoting a smaller and more uniform air bubble size distribution and a higher degree of connectivity between the fat globules.
- [54] Kokini J, van Aken G. Discussion session on food emulsions and foams. *Food Hydrocoll* 2006;20:438–45.