



UNIVERSITE DU BURUNDI (UB)

**FACULTE D'AGRONOMIE ET DE BIO-INGENIERIE
(FABI)**

Département des Sciences et Technologie des Aliments (STA)

COURS DE CHIMIE DES COLLOIDES

Syllabus de Baccalauréat 3^{ème} année à la FABI

Pôle d'excellence

Théorie : 30 heures

Exercices et travaux pratiques : 15 heures

Année Académique 2026-2027

Préparé par Pr. Dr. Ir. NIYUKURI Jonathan

TABLE DE MATIERE

Figures.....	ii
Tableaux.....	ii
1. Introduction	1
1.1. Historique	1
2. Définition et classification et propriétés des systèmes de dispersion	1
2.1. Définition.....	1
2.2. Classification des systèmes colloïdaux	3
3. Propriétés cinétiques des solutions colloïdales	3
3.1. Dispersion	3
3.3. Les colloïdes lyophobiques	4
4. Polymères	6
4.4. Solutions très diluées	9
5. Propriétés cinétiques des solutions colloïdales	10
5.1. Introduction et généralités	10
5.2. Mouvement des particules dans un milieu liquide	12
6. Propriétés optiques des solutions colloïdales	22
7. Emulsion	28
7.1. Introduction	28
7.2. Définition.....	29
7.3. Différents systèmes sous le terme émulsion	29
7.4. Composition d'une émulsion	30
7.5. Types d'émulsion	31
7.5. Caractérisation des émulsions	32
7.6. Stabilité des émulsions et des suspensions	34
7.7. Stabilisation des émulsions et des suspensions	37
7.8. Emulsifiants	38
7.9. Agents stabilisants, épaississants ou gélifiants	41
8. Mousses	54
8.1. Introduction	54
8.2. Principes de formation de mousses	54
8.3. Définition et caractéristiques des mousses alimentaires	55
8.4. Instabilité d'une mousse	56

Figures

Figure 2-1:Mayonnaise au blanc d'œuf	2
Figure 2.2-1: Apparent viscosity (η_a) of polymer solutions of various concentration. Shear rate zero (extrapolated) for xanthan, about 100s^{-1} for the other solutions. (Approximate results after various sources.)	8
Figure 2.2-2: Example of a projection of a calculated random coil of 250 segments.....	10
Figure 2.2-3:particules colloïdales	11
Figure 2.2-4: Représentation du mouvement	22
Figure 2.2-5:Schéma de principe d'une DLS: dynamic light scattering «classique»	23
Figure 2.2-6:Diffusion des particules de grande taille	26
Figure 2.2-7:Lumière diffusée	27
Figure 7-1: Une émulsion huile dans l'eau	29
Figure 7-2: Une émulsion huile dans l'eau et eau dans l'huile	29
Figure 7-3:Les macro émulsions ou émulsions	29
Figure 7-4:émulsions simples.....	31
Figure 7-5:Schéma d'une émulsion, eau dans l'huile	31
Figure 7-6:Schéma d'une émulsion, huile dans l'eau	31
Figure 7-7:Schéma d'émulsion multiple type E/H/E et type H/E/H	32
Figure 7-8: Indice de réfraction entre la phase dispersante et la phase dispersée	32
Figure 7-9: mécanismes de rupture des stabilités des émulsions	35
Figure 7-10: Stucture d'emulsifinat	39

Tableaux

Tableau 1:Types d'état colloïdaux	3
Tableau 2:Emulsions simples	31
Tableau 3:Taux de rétention et type d'émulsion	33
Tableau 4:Emulsion alimentaire	40
Tableau 5:émulsifiants, gélifiants, stabilisants ou épaississants	42

1. Introduction

1.1. Historique

En 1861, le chimiste écossais Thomas Graham introduit le terme « colloïde » (de kolla, la colle en grec) pour décrire des « pseudo-solutions de Selmi » : le terme est alors associé à de faibles vitesses de diffusion et à l'absence de cristallinité. Graham déduit que la vitesse de diffusion permet de supposer la présence de particules de diamètre supérieur à 1 nm. Toutefois, les calculs de sédimentation montrent que ces mêmes particules ont un rayon inférieur à **1 µm**.

Depuis Graham, l'IUPAC est passée par là : le terme « colloïdes » s'applique aujourd'hui aux milieux qui contiennent **des molécules ou des associations moléculaires** dont une dimension est de l'ordre de **1 nm à 1 µm**, ou bien à des systèmes qui comportent des discontinuités séparées par des distances de cet ordre. Il n'est pas nécessaire que toutes les dimensions soient de cet ordre de grandeur : des fibres ont seulement deux directions de cet ordre, et des films minces une seule direction. Il n'est pas non plus nécessaire que les unités d'un système colloïdal soient séparées : des structures continues avec des sous-unités de dimensions colloïdales (solides poreux, gels et mousses) sont également considérées comme des systèmes colloïdaux ;

Ces systèmes sont fréquents dans le domaine alimentaire, notamment parce que les tissus végétaux et animaux, faits de cellules, dont la taille est de l'ordre du **µm**, sont « colloïdaux » selon la définition de l'IUPAC : les assemblages de **cellules** sont formellement des **gels** « non connectés », par opposition aux gels connectés tels que ceux de **gélatine**, où l'eau forme une phase continue liquide mêlée à une phase solide, le réseau de protéines collagéniques associées par leurs extrémités en segments de triples hélices.

Les « émulsions », également très fréquentes en cuisine (pensons à la sauce mayonnaise, à l'aïoli, aux sauces au vin montées au beurre...), furent identifiées dès 1560 par le père de la chirurgie moderne, Ambroise Paré, qui avait compris que les liquides analogues au lait étaient composés de matière grasse dispersée dans de l'eau, d'où le nom, forgé sur le mot latin *emulgere*, qui signifie « traire ».

2. Définition et classification et propriétés des systèmes de dispersion

2.1. Définition

Les systèmes colloïdaux peuvent être définis comme des systèmes contenant au minimum deux composants :

un milieu continu dispersant
une phase dispersée

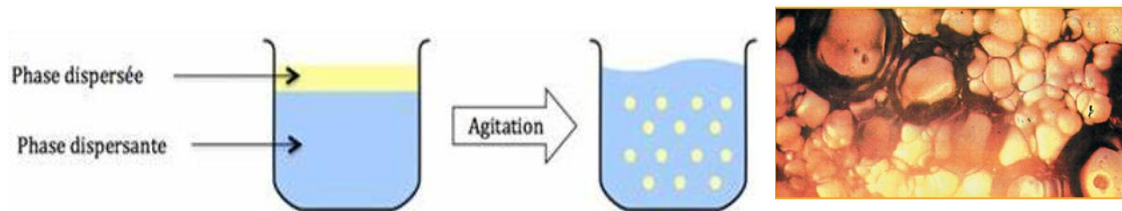


Figure 2-1: Mayonnaise au blanc d'œuf

Il y

a des nombreuses années, la science des colloïdes s'intéressait essentiellement à la description du comportement de très petites particules. La définition classique d'un système colloïdal correspond à une phase dispersée dont le diamètre des particules est compris entre 1nm (**10-9m**) et **1µm (10-6m)**. Des particules plus petites que 1µm n'existent pas comme phase discrète ou séparée, et dans les systèmes où elles existent ne peuvent être considérés comme hétérogènes. Cette définition dépend en fait du pouvoir de résolution du microscope optique et du diamètre des pores d'un papier filtre. Le terme colloïde est utilisé pour la matière très finement divisée et pour les très grosses molécules.

Quand un solide est cassé en morceaux de plus en plus petits, la surface totale augmente lorsque le diamètre de la particule diminue. Les lois définissant le comportement de la matière dans son état moléculaire ou dans sa masse peuvent être appliquées à l'état colloïdal. Les deux phénomènes importants qui caractérisent le comportement de petites particules d'autres particules non colloïdales sont :

1) la dispersion du matériau

2) les réactions chimiques à la surface des colloïdes

La chimie colloïdale traite de ces deux phénomènes. Elle traite également des méthodes de préparation et de la stabilité des systèmes colloïdaux. Il faut néanmoins se rendre à l'évidence que les limites de la classification ne sont pas rigides. La limite supérieure définie précédemment est un peu ambiguë. La taille de **1µm** a été définie pour des particules sphériques. Si, par exemple, la particule n'est pas sphérique et si le rapport surface/volume est supérieur à celui d'une particule sphérique ou encore si l'activité chimique de la surface de la particule est très grande, alors des particules dont le diamètre est supérieur au micron peuvent se comporter comme des particules colloïdales. Ainsi, peut-on considérer les particules argileuses comme colloïdales avec un diamètre voisin de **2 µm (2000nm)**.

Les systèmes colloïdaux se caractérisent par des réactions rapides d'adsorption, d'échange d'ions et de dispersion. Les mêmes réactions existent avec les grosses particules, mais l'étendue et la vitesse sont faibles, de telle sorte qu'on ne peut pas les suivre expérimentalement.

Les facteurs qui contribuent à la formation d'un système colloïdal sont principalement :

- la taille de la particule,
- la forme et la flexibilité de la particule,
- les propriétés de surface (électriques comprises),

- les interactions particule-particule,
- les interactions particule-solvant.

2.2. Classification des systèmes colloïdaux

Les systèmes colloïdaux peuvent être classés en trois groupes :

- 1) *Les dispersions colloïdales* : elles sont thermodynamiquement instables à cause de leur énergie libre de surface élevée ; ce sont des systèmes irréversibles dans le sens qu'on ne peut que très difficilement les reconstituer après séparation des phases
- 2) *Les solutions vraies de matériaux macromoléculaires (naturels ou synthétiques)* : elles sont, thermodynamiquement stables et réversibles dans le sens qu'on peut facilement les refaire après séparation du soluté du solvant
- 3) *Les associations colloïdales* (appelées quelquefois électrolytes colloïdaux) qui sont thermodynamiquement stables.

3. Propriétés cinétiques des solutions colloïdales

3.1. Dispersion

Les particules dans la dispersion colloïdale sont suffisamment grandes pour qu'il existe une surface de séparation nette entre les particules et le milieu dans lequel elles sont dispersées. On se trouve donc en présence de systèmes à deux phases. On distingue entre la **phase dispersée** (particules) et le **milieu dispersant**.

La nature physique de la dispersion dépend dans ce cas des rôles respectifs des phases ; par exemple, une émulsion d'huile dans l'eau (H/E) et une émulsion d'eau dans l'huile (E/H) peuvent avoir à peu près même composition, mais leurs propriétés physiques sont notablement différentes. Les solutions colloïdales et les émulsions sont de loin les types les plus importants de dispersions colloïdales.

Tableau 1: Types d'état colloïdaux

Micelles	Phase dispersante	Type d'état colloïdal	Exemples
L	L	Emulsion	Lait, mayonnaise, crème
S	L	Suspension, dispersion, sol, gel	Solution de protéines, d'amidons, gels, gelées, desserts congelés, graisses, pâtes ou purées
L	S	Sol solide	Beurre, margarine, chocolat
S	S	Sol solide	Bonbon de sucre partiellement cristallisé
G	L	mousse	Mousse de bière, blanc d'œuf battu, crème fouettée

L	G	aérosol	Brouillards
S	G	aérosol	fumée
G	S	Mousse solide	Mie de pain, crème glacée
L= liquide, S= Solide, G= gazeux			

On emploie quelquefois le terme **sol** pour distinguer une suspension colloïdale d'une suspension macroscopique ; il n'y a en effet pas de ligne de démarcation nette. Quand le milieu dispersant est aqueux, le terme **hydrosol** est généralement utilisé. Les **mousses** se différencient des systèmes précédents par le fait que c'est le milieu dispersant qui présente les dimensions colloïdales.

Importance de l'interface

Le caractère essentiel et commun de toutes les dispersions colloïdales est leur grand rapport surface/volume des particules dispersées. A l'interface entre la phase dispersée et le milieu dispersant apparaissent des propriétés telles que l'adsorption ou des effets de la double couche électrique qui jouent un rôle important dans les propriétés physiques du système dans son ensemble. C'est pour cette raison que la chimie de surface est intimement liée à la chimie colloïdale. Ceci nous amène à examiner plus en détail la classification et à considérer les propriétés chimiques des composants.

La comparaison de la stabilité et de la structure particulière des suspensions colloïdales montre que ces substances peuvent être séparées en deux groupes, les **systèmes ou colloïdes lyohiliques** (stables) et les **colloïdes lyophobiques** (métastables).

3.2. Les dispersions de colloïdes lyophiliques

Elles se forment quand des macromolécules se dissolvent dans des solvants convenables ou quand de petites molécules dissoutes s'associent spontanément pour former des micelles.

L'énergie libre décroît au cours de la dissolution et le système formé est thermodynamiquement stable.

3.3. Les colloïdes lyophobiques

Ils présentent la propriété caractéristique d'une interface « vraie » avec une tension de surface σ bien définie qui s'établit entre les particules, gouttelettes ou bulles et le milieu dispersant.

Chaque particule est constituée par beaucoup de molécules ou groupes d'atomes et existe comme une phase discrète. L'énergie libre du système dépendra de la surface spécifique de la substance constituant la particule. Les colloïdes lyophobes sont caractérisés comme ayant un excès d'énergie libre. Le rapport de la surface totale à la masse diminue spontanément avec la diminution de l'énergie libre, à moins qu'une barrière énergétique ne se crée entre les

particules, de manière à éviter leur approche. De cette sorte les solutions lyophobes sont métastables. Quand le milieu dispersant est l'eau, les colloïdes sont appelés **hydrophile** ou **hydrophobe**. Quand le milieu dispersant est un solvant organique, on parle de **colloïdes organophile** ou **organophobe**. Les mêmes termes sont utilisés pour donner l'affinité de mouillage pour les surfaces. Les surfaces hydrophobes sont les surfaces qui ne sont pas mouillées par l'eau. Celles mouillées, sont appelées hydrophiles. La plupart des minéraux, bien qu'appartenant au groupe des colloïdes hydrophobes, présentent des surfaces hydrophiles et adsorbent l'eau. Il y a un aspect qui crée la confusion (argiles). Considérons les variations d'énergie qui ont lieu au cours de la dispersion d'un matériau A dans un solvant B. Dans un système dispersé, les surfaces d'une particule A vont interagir soit avec les surfaces d'autres particules A pour donner des agrégats A-A, soit vont être solvates (hydratées) pour former des interfaces AB. Le solvant B-B doit se dissocier en molécules simples B avant qu'il ne puisse réagir avec les surfaces de la particule A.

Soient ΔG_{AA} l'enthalpie libre d'association des particules A,

ΔG_{BB} l'enthalpie libre d'association des molécules B (travail de cohésion),

ΔG_{AB} l'enthalpie libre d'adsorption des molécules B sur les surfaces de A avec formation d'une interface A-B (travail d'adhésion).

N.B. Tous les ΔG sont exprimés pour une mole de B.

Dans un système stable, A sera un colloïde lyophile et on a : $2\Delta G_{AB} < \Delta G_{AA} + \Delta G_{BB}$

Par contre, dans un système métastable (dispersion), A sera un colloïde lyophobe et on a :

$$2\Delta G_{AB} > \Delta G_{AA} + \Delta G_{BB}$$

Par conséquent, le système obtenu est essentiellement fonction des propriétés chimiques des deux composants du système. Si A est polaire, les interactions électrostatiques entre les particules seront prédominantes et $-\Delta G_{AA}$ sera très élevé. ΔG_{AA} sera, par contre, faible si A est apolaire ; les interactions de Van der Waals entre les particules seront alors prédominantes. Les interactions de Van der Waals entre particules augmentent, rappelons-le, lorsque le contact (la surface) augmente. La même analyse peut être faite pour B et $-\Delta G_{BB}$. Maintenant, si les deux composants sont polaires, il y aura solvation à cause de l'attraction électrostatique et $-\Delta G_{AB}$ sera élevé. Dans ce cas, A sera un colloïde lyophile. On rencontre ce cas avec le système protéine-eau. Les protéines sont des substances **amphotériques** provenant de la polymérisation d'acides aminés.



L'interaction électrostatique de l'eau avec les groupements polaires de la macromolécule conduit à un $(-\Delta G_{AB})$ très élevé. Par contre, $(-\Delta G_{AA})$ est faible ou plus faible que prévu à cause de l'isomérisation des chaînes protéiniques. Les oxydes fortement polarisés (hydroxydes) de cations hautement chargés, comme le silicium, le fer et l'aluminium constituent des colloïdes lyophobes dans les solvants polaires (eau) à cause de leur très fort $(-\Delta G_{AA})$ (par exemple, les argiles). Maintenant, si les deux composants A et B sont non polaires (apolaires) alors, $(-\Delta G_{AB})$ ne sera pas très élevé, puisque les liaisons A-B seront du type de Van der Waals.

Cependant, puisque $(-\Delta G_{AA})$ et $(-\Delta G_{AB})$ sont également faibles, il est possible que le composant dispersé devienne un colloïde lyophile. C'est le cas notamment de solution de macromolécules organiques non polaires dans des solvants organiques. Si l'un des composants A ou B est apolaire, les liaisons entre A et B seront faibles et $(-\Delta G_{AB})$ est faible. La probabilité pour que A devienne un colloïde lyophile est alors aussi faible.

Les systèmes que l'on rencontre le plus couramment sont les systèmes colloïdaux du type :
- solide-liquide

- liquide-liquide

Nous serons donc surtout confrontés avec des problèmes en relation avec les interfaces solide-liquide et liquide-liquide.

4. Polymères

Presque tous les aliments contiennent des macromolécules, et la quasi-totalité de ces macromolécules sont des polymères. Les polymères possèdent des propriétés spécifiques qui justifient un traitement distinct.

4.1.Introduction

Une molécule de polymère, dans sa forme la plus simple, est une chaîne linéaire de monomères identiques liés par covalence. Le polyéthylène, obtenu par polymérisation linéaire de l'éthylène (CH_2CH_2), est un polymère synthétique très simple. Il donne $(-\text{CH}-)_n$, soit une très longue chaîne de paraffine. Le poly(oxyéthylène) $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ en est un autre exemple simple. n représente le degré de polymérisation et peut atteindre des valeurs très élevées, jusqu'à environ un million. Les monomères peuvent posséder un ou plusieurs groupements latéraux réactifs. Ces molécules présentent des propriétés très spécifiques, du fait de leur taille et de leur flexibilité. Prenons comme exemple une molécule linéaire avec $n = 10^4$, constituée de monomères de masse molaire 30 Da. Cette molécule est donc très volumineuse (masse molaire 300 kDa). Son rapport longueur/diamètre est comparable à celui d'une corde de 10 m de long et d'environ 1 mm d'épaisseur. Enroulée en une sphère compacte, elle aurait un diamètre d'environ 10 nm. Autrement dit, il s'agirait d'une taille colloïdale plutôt que moléculaire, et de nombreuses molécules de polymères sont encore bien plus grandes.

De manière générale, les solutions de polymères présentent des différences essentielles avec les solutions classiques et les dispersions colloïdales, et nécessitent un traitement particulier. Les systèmes polymères très concentrés se comportent différemment et tendent à former des solides amorphes.

4.2. Les plastiques et les caoutchoucs

Les plastiques et les caoutchoucs sont des exemples typiques de polymères **synthétiques** concentrés. Jusqu'à présent, on considérait uniquement des homopolymères linéaires identiques, mais de telles molécules sont plutôt exceptionnelles. Les polymères peuvent être hétérogènes ou plus complexes de diverses manières :

- La plupart des polymères, notamment synthétiques, présentent des degrés de polymérisation et donc des masses molaires variables. De plus, les longues molécules de polymères contiennent généralement quelques irrégularités, car une polymérisation sans erreur est quasiment impossible.

- **Les hétéropolymères** sont (volontairement) constitués de plusieurs types de **monomères**. Certains sont des copolymères, c'est-à-dire constitués de deux monomères différents (A et B). Ces derniers peuvent être agencés de différentes manières : de façon régulière (par exemple, en alternance),

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

au hasard,

-B-A-A-A-B-A-B-B-A-B-B-B-A-A-A-A-B-

ou en blocs relativement longs constitués d'un seul monomère.

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-

Si plusieurs monomères différents interviennent, les molécules peuvent être beaucoup plus complexes.

- **Des polymères ramifiés existent**, et divers modes de ramification et de sous-ramification ont été observés.
- **Les polyélectrolytes** contiennent des monomères chargés. Ce sont presque toujours des hétéropolymères, car seule une partie des monomères est chargée. Un polyélectrolyte peut être un polyacide, une polybase ou un polyampholyte (composé de groupes acides et basiques).

4.3. Les polymères naturels

Les polymères naturels présentent une composition et des propriétés bien plus variées que les polymères synthétiques. On distingue principalement trois grands types de polymères naturels, tous présents dans les aliments.

Les polymères naturels présentent une composition et des propriétés beaucoup plus variées que les polymères synthétiques. Ils se répartissent principalement en trois grandes catégories, toutes présentes dans les aliments.

- **Les acides nucléiques**, c'est-à-dire l'ADN et l'ARN, sont des hétéropolyélectrolytes linéaires (composés de quatre types de monomères) présentant un degré de polymérisation très élevé (en particulier pour l'ADN). Leur fonction biologique est le transfert d'information. Dans les aliments, leur concentration est généralement trop faible pour influencer les propriétés physico-chimiques ; ils ne seront donc pas abordés plus en détail.
- **Les protéines** sont des hétéropolyélectrolytes linéaires constitués d'acides aminés, soit 20 monomères différents présentant des configurations et des réactivités très variées. Leur degré de polymérisation est généralement d'environ 10^3 . Elles peuvent avoir diverses fonctions biologiques.
- **Les polysaccharides** sont des hétéropolymères linéaires ou ramifiés de sucres et de dérivés ; plusieurs d'entre eux sont des polyélectrolytes. Le degré de polymérisation est généralement de 10^3 à 10^4 . Leurs principales fonctions biologiques sont nutritionnelles (principalement l'amidon chez les plantes, le glycogène chez les animaux) et

structurales (chez les plantes). Ces dernières sont appelées polysaccharides structuraux ; elles se présentent sous une grande variété de formes et constituent généralement des structures mixtes et très complexes, notamment dans les parois cellulaires.

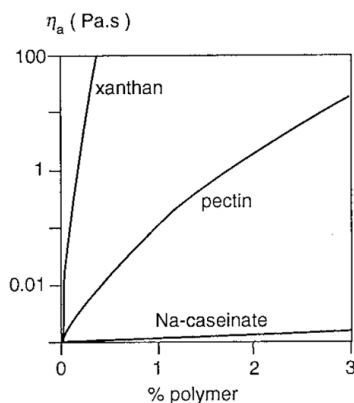


Figure 2.2-1: Apparent viscosity (η_a) of polymer solutions of various concentration. Shear rate zero (extrapolated) for xanthan, about 100s^{-1} for the other solutions. (Approximate results after various sources.)

Plusieurs polysaccharides et protéines peuvent être isolés pour être utilisés dans l'industrie agroalimentaire ; des exemples sont donnés dans le [tableau 1](#) est important de noter que les propriétés et la pureté de ces préparations peuvent varier considérablement.

Les polymères naturels ou modifiés sont souvent utilisés comme agents épaississants ou gélifiants, notamment les polysaccharides. La [figure 2](#) illustre l'influence de la concentration en polymère sur la viscosité apparente. Il est

clair que les polysaccharides peuvent être des épaississants très efficaces. Les polymères peuvent être utilisés pour obtenir une viscosité spécifique.

Table 1: Properties of Aqueous Solutions of Some Polymers

Name	Monomers or building blocks	n	M (Da)	Stiffness	Intrinsic viscosity		
				b (nm)	b/L	K (ml/g)	a
Synthetic							
Poly(oxyethylene)	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$200-2 \cdot 10^5$	10^4-10^7	1.6	4	0.01	0.8
Polyglycine	$-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$			0.7	2		
Poly(acrylic acid)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$	$100-3 \cdot 10^4$	$10^4-2 \cdot 10^6$	3.9	15	0.013	0.9
Neutral Polysaccharides							
Amylose ^a	1 $\rightarrow$ 4 Linked α -D-glucose	$10^4-6 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5-10^7$	2.2	5	0.115	0.5
Dextran (linear)	1 $\rightarrow$ 6, 1 $\rightarrow$ 3 and 1 $\rightarrow$ 4 linked α -D-glucose	10–1000	$2 \cdot 10^3-2 \cdot 10^5$	2.5	6	0.1	0.5
Locust bean gum	α -D-Mannose +25% α -D-galactose side groups	250–2500	10^5-10^5	8	13	0.008	0.79
Acid Polysaccharides							
CMC	1 $\rightarrow$ 4 Linked β -D-glucose with $-\text{OCH}_2\text{COOH}$ on C6	400–5000	10^5-10^6	8	16	0.01	0.91
Alginate	β -D-Mannuronic acid and α -L-glucuronic acid	600–17,000	$10^5-3 \cdot 10^6$	15	40	0.0005	1.15
κ -Carrageenan	β -D-Galactose-4-sulfate- (1 $\rightarrow$ 4) -3, 6-anh. α -D galactose.	50–4000	10^4-10^6	20	20	0.01	0.9
Pectin	1–4 Linked α -galacturonic acid, partly methylated	200–600	$4 \cdot 10^4-10^5$	15	30	0.02	0.8
Xanthan	D-Glucose, D-mannose and D-glucuronic acid ^b	300–10,000	$3 \cdot 10^5-10^7$	60	100	0.002	1.07
Proteins							
β -Casein	Amino acids	209	24000	2.5	7	—	—
Gelatin ^c	Amino acids	300–10,000	$3 \cdot 10^4-10^6$		0.003	0.8	

^a In 0.33 molar KCl^b Has very large side groups.

^c Solution properties highly dependent on gelatin type and temperature.

Approximate results from various sources. Conditions: Ionic strength ≈ 0.01 molar, neutral pH, room temperature. K and a are parameters in the Mark–Houwink equation.

4.4. Solutions très diluées

Dans cette section, nous étudierons les polymères non chargés à très faible concentration. Cela signifie que le comportement d'une molécule de polymère ne sera pas affecté par la présence d'autres molécules de polymère, mais uniquement par le solvant.

Conformation

Chaîne polymère idéale. Le modèle le plus simple d'une molécule de polymère est une chaîne linéaire de n segments, chacun de longueur L , où chaque segment peut adopter n'importe quelle orientation par rapport à ses voisins, et où toutes les orientations ont la même probabilité. La molécule, considérée dans son ensemble, possède alors une conformation qui peut être décrite par une marche aléatoire dans l'espace : tous les pas ont la même longueur L mais peuvent être effectués dans n'importe quelle direction. Ceci est très similaire à la trajectoire que suit une molécule ou une particule en diffusion au cours du temps, et peut être décrit par les mêmes statistiques. Un exemple d'une telle chaîne statistique ou aléatoire est représenté sur la figure 3. Si l'on considère la conformation moyenne, c'est-à-dire la moyenne des conformations d'une même molécule à différents instants ou des conformations de différentes molécules au même instant, la distribution des segments de la chaîne dans l'espace est gaussienne. Si le nombre de segments est

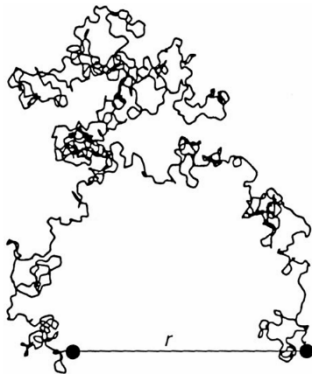


Figure 2.2-2: Example of a projection of a calculated random coil of 250 segments.

beaucoup plus grand que dans la figure 6.2, chaque molécule individuelle possède également, à tout instant, une distribution de segments plus ou moins gaussienne. La distance bout à bout de la chaîne r (voir figure 6.2) est en moyenne nulle, puisque r est en réalité un vecteur pouvant prendre n'importe quelle orientation. La théorie montre que pour de grandes valeurs de n , la distance quadratique moyenne r_m est donnée par

$$r_m = (r^2)^{0.5} = Ln^{0.5} \quad \text{Équation 1}$$

5. Propriétés cinétiques des solutions colloïdales

5.1. Introduction et généralités

Avant d'aborder ce paragraphe, il faut préciser certaines caractéristiques, à savoir :

- la forme de la particule
- sa flexibilité
- sa solvation

La forme de la particule

La symétrie ou l'asymétrie de la particule est un facteur important lors de la détermination des propriétés des systèmes colloïdaux. On peut grossièrement classer les particules colloïdales en 3 groupes selon la forme : **les particules corpusculaires, les particules lamellaires ou linéaires.**

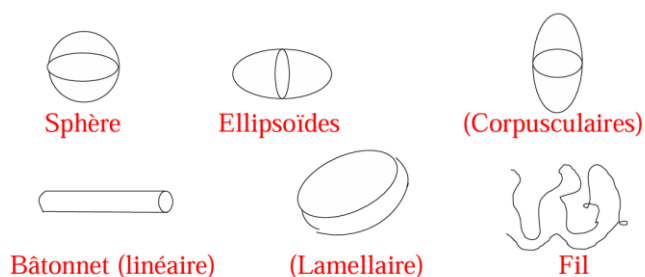


Figure 2.2-3: particules colloïdales

La forme exacte est en général plus compliquée. La plupart du temps on raisonne avec des particules sphériques ou pratiquement sphériques (latex, émulsions, etc....). Les corpusculaires sont traités comme des ellipsoïdes de révolution (protéines). Les suspensions argileuses contiennent des particules lamellaires. Les molécules de polymères sont souvent sous la forme de longs fils (les chaînes polypeptidiques, par exemple).

La flexibilité

Les molécules de polymère ayant la forme d'un fil présentent une flexibilité considérable due à la rotation des liaisons carbone-carbone et autres. En solution, la forme de ces molécules change constamment avec l'agitation thermique et on ne peut donner une forme rigide à ces molécules. On doit parler de *pelote statistique*, mais même ce modèle n'est pas correct. En effet, les chaînes hydrocarbonées peuvent s'étendre loin dans la solution et il faudra donc tenir compte des forces d'interactions polymère-polymère et polymère-solvant (polyacrylamides). Si ces chaînes s'agglomèrent, on peut aller jusqu'à la précipitation.

La solvation

Les particules colloïdales sont souvent solvatées, généralement avec une couche de molécules d'eau. Ce solvant fortement fixé doit être traité comme une partie intégrante de la particule. Quelquefois, des quantités importantes d'eau peuvent être piégées entre des agrégats de particules. Ceci se produit quand des hydroxydes volumineux ou floconneux précipitent. Dans certains cas, avec les molécules de polymère lorsqu'il y a interaction physique ou chimique on peut aboutir à une structure continue tridimensionnelle (effet thioxotrope-argiles). Si tout le solvant est mécaniquement piégé ou immobilisé dans cette structure, l'ensemble prend l'apparence d'un solide et l'on parle de gel.

Polydispersité

Les termes de masse moléculaire relative et de taille de particule n'ont de sens que si le système est monodisperse, c'est-à-dire, si les molécules ou les particules sont toutes pareilles. Les systèmes colloïdaux sont généralement polydispersés c'est-à-dire les particules de même forme ont des dimensions différentes. Très souvent, il est impossible de faire une détermination précise des masses moléculaires relatives ou la distribution de la taille des particules ; on parle à ce moment de « moyennes ». Le mot « moyennes » s'applique ou dépend des contributions relatives des différentes molécules ou particules à la propriété globale du système.

La pression osmotique qui est une propriété d'association dépend simplement du nombre de molécules présentes et se rapporte ainsi à une masse moléculaire relative définie par un nombre moyen :

$$M_n(\text{en nombre moyen}) = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad \text{Équation 2}$$

où n_i est le nombre de molécules de masse moléculaire M_i . Dans de nombreux cas, les particules larges apportent une contribution plus grande à la propriété mesurée.

Si la contribution est proportionnelle à la masse, on définit une masse moyenne relative du poids moléculaire ou masse de la particule.

$$M_w(\text{en masse moyenne}) = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad \text{Équation 3}$$

Pour tout système polydispersé, $M_w > M_n$. Le rapport M_w/M_n est une mesure du degré de Polydispersité du système. Après cette introduction sur les caractéristiques, nous allons examiner les propriétés cinétiques.

5.2. Mouvement des particules dans un milieu liquide

On étudiera plus spécialement le déplacement des particules dispersées dans un milieu aqueux sous l'influence de l'agitation thermique et le champ de gravitation de la terre (ou d'une centrifugeuse). L'agitation thermique est visible à l'échelle macroscopique par les différentes formes de diffusion ou d'osmose. Le champ de forces de la terre (gravité) conduit ou introduit la force de sédimentation. Parmi les techniques les plus simples de détermination de (poids) la taille des particules (ou leur forme) on trouve celles faisant appel aux propriétés précédentes. Le mouvement des particules colloïdales dans un champ électrique sera traité à part.

Vitesse de sédimentation

Considérons la sédimentation d'une particule non chargée de masse m , de volume spécifique V dans un liquide de masse volumique. La force de sédimentation de la particule qui est indépendante de la forme ou du degré de solvation de la particule est égale à :

$$f = m(1 - V\rho)g \quad \text{Équation 4}$$

où g est l'accélération de la pesanteur. Le facteur $(1 - V\rho)$ traduit la flottabilité dans le liquide. Le liquide résiste au mouvement de la particule et cette résistance augmente avec la vitesse. En admettant que la vitesse de chute n'est pas trop grande (ce qui est le cas pour les particules colloïdales) la résistance du liquide est, en première approximation, proportionnelle à la vitesse de sédimentation.

Dans un temps très court, une vitesse instantanée dx/dt est atteinte, quand la force de sédimentation et la résistance du liquide sont égales.

$$m(1-V_p)g = f \frac{dx}{dt} \quad \text{Équation 5}$$

avec f , le coefficient de friction de la particule dans le milieu pour des particules sphériques, ce coefficient est donné par la loi de Stokes :

$$f=6\pi\eta a \quad \text{Équation 6}$$

où η est la viscosité du milieu et a le rayon de la particule. Par conséquent, si ρ_2 est la densité de la particule sphérique (dans l'état dispersé ou solvaté), alors

$$\rho_2 = \frac{1}{V} \quad \text{et : } \frac{4}{3} \pi a^3 (\rho_2 - \rho) g = 6\pi\eta a \frac{dx}{dt}$$

$$\text{Soit } V = \frac{dx}{dt} = \frac{2a^2(\rho_2 - \rho)}{9\eta} \quad \text{Équation 7}$$

La dérivée de la loi de Stokes montre que :

1. Le déplacement de la particule sphérique est très lent.
2. Le milieu liquide s'étend à une distance infinie de la particule, c'est-à-dire la solution ou la suspension est extrêmement diluée.
3. Le milieu liquide est continu comparé à la dimension de la particule.
Cette affirmation est vraie pour le mouvement de particules colloïdales, mais non dans le cas de petites molécules ou d'ions dont le diamètre est comparable à celui des molécules du milieu liquide.

pour des particules colloïdales sphériques soumises à la sédimentation, la diffusion ou l'électrophorèse, les déviations à la loi de stocks sont inférieures à 1%.

Rapport de friction

Si la molécule ou la particule est asymétrique, c'est-à-dire, non sphérique, on définit un coefficient de friction. Lorsque la vitesse des particules est faible, la résistance du liquide est exprimée par un coefficient moyen, exprimant toutes les orientations possibles des particules (orientations au hasard). On définit également un rapport de coefficients de friction de solvation d'une particule :

$$r = \frac{f}{f_0} \quad \text{Équation 8}$$

où f et f_0 sont les coefficients respectifs de la particule solvatée et de la particule non hydratée.

Mouvement brownien

Une conséquence fondamentale de la théorie cinétique est que, en absence de toute force extérieure, toutes les particules en suspension, quelle que soit leur taille, possèdent la même énergie moyenne cinétique de translation. La moyenne de l'énergie cinétique est égale à :

$$\varepsilon_c = \frac{3}{2} kT \quad \text{Équation 9}$$

et selon les trois axes des, on a respectivement :

$$\varepsilon_{cx} = \frac{1}{2} kT, \quad \varepsilon_{cy} = \frac{1}{2} kT \quad \text{et} \quad \varepsilon_{cz} = \frac{1}{2} kT \quad \text{Équation 10}$$

C'est-à-dire on peut écrire :

$$\frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} kT \quad \text{Équation 11}$$

En d'autres termes, la vitesse moyenne de la particule augmente lorsque sa masse diminue. Le déplacement des particules individuelles change constamment de direction à la suite des collisions au hasard avec les autres particules, les molécules du milieu dispersant et les parois du récipient. Chaque particule suit un chemin compliqué en zigzag. Lorsque les particules sont suffisamment grosses, le déplacement est visible et l'on parle à ce moment de mouvement brownien. Si l'on traite le mouvement brownien comme un « cheminement tridimensionnel » au hasard, le déplacement moyen $\bar{x}$ de la particule à partir de sa position initiale le long d'un axe donné au bout d'un temps t est donné par l'équation d'Einstein :

$$\bar{X} = \sqrt{2Dt} \quad \text{Équation 12}$$

où D est le coefficient de diffusion que nous verrons dans la suite.

Le coefficient de diffusion du matériel dispersé est relié au coefficient de friction f des particules par la loi de diffusion d'Einstein :

$Df = kT$ Ainsi, pour les particules sphériques, on a :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} = \frac{kT}{6\pi\eta aN} \quad \text{Équation 13}$$

$$\text{où } \bar{X} = \sqrt{\frac{kT}{6\pi\eta aN}} \quad \text{Équation 14}$$

N est le nombre d'Avogadro. On a :

N.B. La mesure du déplacement moyen brownien a servi à la détermination du nombre d'Avogadro (Perrin).

Phénomène de diffusion

La diffusion est la tendance des molécules de migrer d'une région à forte concentration vers une région à faible concentration ; c'est une conséquence directe du mouvement brownien. La première loi de diffusion de Fick montre que la masse dm de substance qui diffuse dans la direction x dans un temps dt à travers une section A est proportionnelle à dC/dx :

où C est la concentration des particules au point considéré.

N.B. Le signe moins indique que la diffusion s'effectue dans une direction correspondant à une diminution de concentration (gradient de concentration).

La vitesse de variation de la concentration à n'importe quel point est donnée par une expression équivalente (la deuxième loi de Fick) :

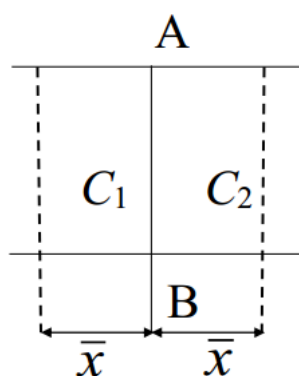
$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad \text{Équation 15}$$

Le facteur de proportionnalité D est appelé coefficient de diffusion. Ce n'est pas réellement une constante, car il dépend légèrement de la concentration.

On peut utiliser les lois de Fick pour retrouver les deux équations d'Einstein :

$$\bar{X} = \sqrt{2Dt} \quad Df = Kt \quad \text{Équation 16}$$

- 1- Equation de déplacement brownien Considérons un plan AB séparant deux régions de concentration C_1 et C_2 ($C_1 > C_2$) dans une dispersion. Le déplacement moyen d'une particule perpendiculaire à AB sera $\bar{x}$ au temps t .



La probabilité pour que la particule soit à gauche ou à droite est la même. La masse nette de particules déplacées à gauche vers la droite à travers l'unité de surface de AB au temps t sera égale à :

$$m = \frac{(C_1 - C_2)\bar{x}}{2} \quad \text{Équation 17}$$

$$m = \frac{(C_1 - C_2)\bar{x}^2}{2\bar{x}} \quad \text{Équation 18}$$

soit encore :

Si on suppose que x est faible, alors on peut écrire $\frac{(C_1 - C_2)}{\bar{x}} = -\frac{dC}{dx}$: Équation 19

et par conséquent : $m = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dx} \bar{x}^2$ Équation 20

comme $m = -D \frac{dc}{dx} t$

alors on tire : $Dt = \frac{\bar{x}^2}{2}$ Équation 21

ou encore

$$\bar{x} = \sqrt{2Dt}$$
 Équation 22

Equation de diffusion $Df = Kt$ Équation 23

On peut également démontrer l'équation de diffusion de la manière suivante : le travail nécessaire pour déplacer une particule d'une distance dx contre une force de résistance de friction au mouvement

$f \frac{dx}{df}$ peut être égalisé à la variation du potentiel chimique μ donné

$$d\mu = kT dnC$$
 Équation 24

c'est-à-dire :

$$f \frac{dx}{dt} = kT \ln C$$
 Équation 25

et par conséquent :

$$-\frac{dm}{dt} dx = AC \frac{dx}{dt} \quad \text{avec } -dm = DA \frac{dc}{dx} \quad (\text{vitesse de flux}) \text{ et en combinant avec :}$$

$$\text{on obtient : } C \frac{dx}{dt} = D \frac{dc}{dx}$$
 Équation 26

ce qui donne :

$$Df = kT$$
 Équation 27

Pour un système contenant des particules sphériques, rappelons que :

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta aN} \quad \text{Équation 28}$$

C'est-à-dire :

puisque la masse m de la particule de masse volumique ρ est donnée par :

$$D \propto \frac{1}{m^{1/3}}$$

$$m = V\rho = \frac{4}{3}\pi a^3\rho \quad \text{Équation 29}$$

Pour des systèmes avec des particules asymétriques, D est plus faible ; puisque, le rapport D_0/D (D étant le coefficient de diffusion expérimental et D_0 celui de la particule non solvatée) sera égal à l'inverse du rapport des coefficients de friction f_0/f .

Ultracentrifugation

Il existe un certain nombre de techniques expérimentales qui permettent de déterminer une courbe de distribution de taille des particules basées sur la sédimentation sous l'influence de la gravité. Cependant, cette sédimentation est limitée lorsqu'on atteint un diamètre d'environ 1 μm . Les particules colloïdales de taille inférieure sédimentent tellement lentement que les effets de mélange, de diffusion et de convection les maintiennent dispersées.

On fait appel à la centrifugation. Dans ce cas, la force F qui agit sur la particule ou la molécule sera égale à :

$$F = m(1 - V\rho)\omega^2 \quad \text{Équation 30}$$

où ω est la vitesse angulaire et x la distance de la particule à l'axe.

Données :

Uniquement sédimentation à 20°C dans l'eau : $\rho = 2\text{g.cm}^{-3}$, selon la loi de Stokes :
Pour $a = 100\text{ nm}$, vitesse = 80 $\mu\text{m/heure}$ Pour $a = 1\text{ }\mu\text{m}$, vitesse = 8 mm/heure .

Vitesse de sédimentation avec la centrifugeuse

Si l'on néglige la force de sédimentation dans le champ avec la résistance de friction du milieu liquide, on a :

$$m(1 - V\rho)\omega^2 x = f \frac{dc}{dx}$$

et puisque, alors :

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \frac{mD(1-V\rho)\omega^2 x}{kT} \\ &= \frac{MD(1-V\rho)\omega^2 x}{RT}\end{aligned}$$

Équation 31

avec M la masse molaire du solide.

L'équation précédente peut s'écrire : $f \frac{dx}{x} = m S \omega^2 dt$

où S est donné par : $S = \frac{MD(1-V\rho)}{RT}$ Équation 32

L'intégration de l'équation précédente entre les instants t_1 et t_2 correspondants aux distances x_1 et x_2 de l'axe de rotation donne :

$$S = \frac{\ln\left(\frac{x_2}{x_1}\right)}{\omega^2(t_2 - t_1)} \quad \text{Équation 33}$$

Par

$$M = \frac{RT \ln\left(\frac{x_2}{x_1}\right)}{D(1-V\rho)(t_2 - t_1)\omega^2} \quad \text{conséquent : Équation 34}$$

Si l'on connaît le coefficient de diffusion D , on peut donc accéder à la masse moléculaire. Pour cela, il faut réaliser une expérience supplémentaire. Il faut aussi s'assurer que le système ne flocule pas et reste dispersé. Inversement, connaissant la masse moléculaire M et le volume V , on peut déterminer D_0 et par conséquent le rapport D/D_0 .

Equilibre de sédimentation

Considérons à nouveau le flux de molécules ou de particules à travers la surface A d'une solution colloïdale où la concentration est C et le gradient de concentration dC/dx .

La vitesse du flux sera

$$CA \left(\frac{dx}{dt} \right)$$

due à la sédimentation et d'après la loi de Fick (1ère loi)

elle sera égale à $-DA \left(\frac{dC}{dx} \right)$ due à la diffusion.

Quand l'équilibre de sédimentation est atteint (flux zéro), on a :

$$C \frac{dx}{dt} = D \frac{dC}{dx}$$

Équation 35

et puisque :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{MD(1 - V\rho)\omega^2 x}{RT}$$

Équation 36

alors :

$$\frac{dC}{C} = \frac{M(1 - V\rho)\omega^2 x dx}{RT}$$

Équation 37

et en intégrant, on a :

$$M = \frac{2RT \ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right)}{\omega^2 (1 - V\rho)(x_2^2 - x_1^2)}$$

Équation 38

où C_1 et C_2 sont les concentrations de sédimentation à l'équilibre aux distances x_1 et x_2 à partir de l'axe de rotation. On suppose que l'on a un comportement idéal. Par conséquent, lorsqu'un équilibre sédimentation – diffusion est atteint, on peut déterminer la masse moléculaire sans connaître le coefficient de diffusion D ; ceci constitue un avantage certain – car la connaissance de la solvation ou de la forme des molécules n'est pas indispensable. La Polydispersité introduit évidemment des complications (M varie avec x). Le désavantage de cette méthode est le temps très long nécessaire à l'établissement de l'équilibre.

Effets de charges

La théorie de la sédimentation et de la diffusion est un peu plus compliquée lorsque les particules sont chargées. Les conterions plus petits sédimentent moins vite que les particules et restent en arrière ; ceci se traduit par l'établissement d'un potentiel qui tend à restituer la situation primitive, c'est-à-dire l'électroneutralité du système. Par conséquent, les conterions vont se mettre à sédimenter plus vite et les particules colloïdales moins vite que prévu. La situation est inverse pour la diffusion : les conterions petits diffusent plus vite que les particules colloïdales et entraînent ces dernières avec eux et augmentent ainsi leur vitesse de diffusion. On remédie à ces inconvénients en travaillant dans un milieu à forte concentration en sel (électrolyte). Dès qu'un potentiel se développe, il est aussitôt neutralisé par un nombre important de conterions.

Pression osmotique

La mesure des propriétés associatives (ou d'association) (abaissement de la pression de vapeur, abaissement du point de congélation, élévation du point d'ébullition ou de la pression osmotique) constitue un procédé standard pour la détermination de la masse moléculaire de substances dissoutes. Parmi ces méthodes, seule la mesure de la pression osmotique apporte des résultats valables dans l'étude des macromolécules. Considérons par exemple, une solution de 1 g de matériau macromoléculaire de masse 50 000 dissout dans 100 cm³ d'eau. Si l'on admet un comportement idéal, l'abaissement du point de congélation :

$$\Delta t = \frac{KC}{M} = \frac{1,86K(kg.mol^{-1}).10^{-2}(g.soluté/g.eau)}{50000.10^{-3}(kg.mol^{-1})} = 0,0037K$$

sera donc impossible à être mesuré avec précision. Soit C est la concentration du soluté, on a :

$$C = \frac{n_{soluté}}{V_{solution}} = \frac{m_{soluté}}{M_{soluté} V_{solution}} = \frac{1(g)}{50000(g.mol^{-1}) 100.10^{-6}(m^3)} = 0,2(mol.m^{-3})$$

La pression osmotique à 20°C est donnée par :
 $P_{os} = CRT$

Donc on a :

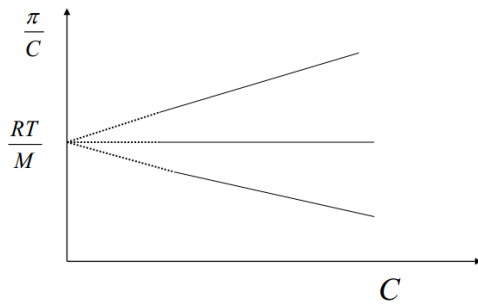
$$P_{os} = 0,2(mol.m^{-3}).8,314(J.K^{-1}.mol^{-1}).293(K) = 495N.m^{-2} = 495Pa = 5cm H_2O$$

Néanmoins, la technique est limitée à des masses moléculaires relatives comprises entre 10⁴ et 10⁶. Au-dessous de 10⁴, la perméabilité de la membrane aux molécules crée des perturbations et au-dessus de 10⁶, la pression osmotique devient trop faible pour une mesure suffisamment précise.

On rappelle que le phénomène d'osmose s'établit quand une solution et un solvant (ou deux solutions de concentrations différentes) sont séparés par une membrane semi-perméable, c'est-à-dire, une membrane qui laisse passer le solvant, mais pas le soluté. La tendance à l'équilibre des potentiels chimiques (et par conséquent de concentration) de chaque côté de la membrane conduit à une diffusion du solvant à travers la membrane. La contre-pression nécessaire pour équilibrer ce flux osmotique est appelée la pression osmotique. Le phénomène d'osmose se manifeste également dans les gels et constitue un important phénomène de gonflement. La pression osmotique π d'une solution est décrite par l'équation du viriel :

$$\pi = CRT \left(\frac{1}{M} + B_2 C + B_3 C^2 + \dots \right) \quad \text{Équation 39}$$

C est la concentration de la solution, M la masse moléculaire du soluté et B_2 , B_3 , etc. sont des constantes qui dépendent du solvant et de la forme des molécules.



$$M = \frac{RT}{\lim_{C \rightarrow 0} \left[\pi / C \right]} \quad \text{Équation 40}$$

Des déviations du comportement idéal sont relativement petites pour les solutions de macromolécules compactes, mais peuvent être appréciables pour des polymères linéaires. Ceci est lié au fait d'un changement ou d'une variation importante du terme entropique lors du mélange. L'activité du solvant est plus petite que dans le cas idéal, c'est-à-dire une augmentation apparente de la concentration, soit une augmentation de la pression osmotique (Fuoss-Mead osmomètre).

L'équilibre membranaire de Donnan (effet de Donnan)

Des complications apparaissent lorsque des solutions contenant chacune des espèces ioniques qui ne diffusent pas et des espèces ioniques qui diffusent sont en présence. Donnan a montré que lorsque les ions qui ne diffusent pas sont concentrés sur un côté de la membrane semi-perméable, la distribution des ions qui diffusent est inégale à l'équilibre. Elle est plus grande du côté de la membrane où se trouvent les ions qui ne diffusent pas. La distribution peut être calculée avec la thermodynamique bien qu'une simple analyse cinétique soit suffisante. Supposons que nous ayons des volumes égaux d'une solution de sel de sodium d'une protéine et d'une solution de chlorure de sodium dont les concentrations respectives **a** et **b** sont égales et séparées par une membrane semi-perméable.

Concentrations initiales

(1)	(2)
$Na^+ = a$	$Na^+ = b$
$Pr^- = a$	$Cl^- = b$
$Na^+ = a+x$	$Na^+ = b-x$
$Pr^- = a$	$Cl^- = b-x$
$Cl^- = x$	

Concentrations à l'équilibre

Pour maintenir la neutralité électrique, il faut que les ions Na^+ et Cl^- diffusent par paire à travers la membrane. La vitesse de diffusion dans n'importe quelle direction dépendra de la probabilité des ions Na^+ et Cl^- d'arriver à un même endroit de la membrane en même temps. Cette probabilité est proportionnelle au produit des concentrations ioniques de Na^+ et Cl^- (plus précisément de leurs activités) de sorte que :

Vitesse de diffusion de (1) vers (2) = $k(a+x)^x$

Vitesse de diffusion de (2) vers (1) = $k(b-x)^2$

A l'équilibre, ces vitesses de diffusion doivent être égales :

$$(a+x)^x = (b-x)^2$$

C'est-à-dire :

$$x = \frac{b^2}{a + 2b}$$

Équation 41

A l'équilibre les concentrations des ions qui diffusent dans les compartiments (1) et (2) seront donc $(a+2x)$ et $2(b-x)$, de sorte que l'excès de concentration dans le compartiment (1) sera $(a-2b+4x)$. Remplaçons x par sa valeur dans $(a-2b+4x)$, on a :

$$(a - 2b + 4x) = (a - 2b) + \frac{4b^2}{a + 2b} = \frac{a^2}{a + 2b}$$

Équation 42

Par conséquent, les résultats des mesures de pression osmotique avec des solutions de particules colloïdales chargées, comme les protéines, seront perturbés, à moins que l'on prenne des précautions, soit en corrigeant ou en éliminant l'effet Donnan. On peut éliminer l'effet Donnan en travaillant par exemple avec les solutions de protéines au **pH** du point isoélectrique, mais à ce moment on risque d'introduire d'autres erreurs par exemple provoqués par la coagulation de la protéine. Si l'on travaille avec une solution de sel de faible concentration et une faible concentration en protéines, on peut pratiquement éliminer l'effet Donnan.

Mouvement brownien de rotation

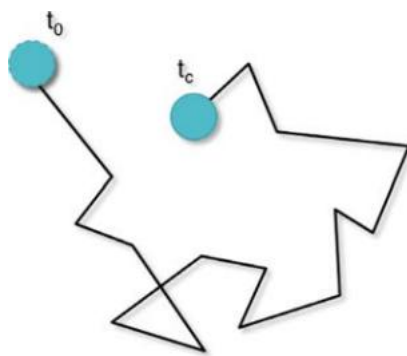


Figure 2.2-4: Représentation du mouvement brownien d'une particule entre t_0 et t_c .

Les molécules et les particules en plus de leur déplacement de translation présentent également des mouvements de rotation autour de leurs axes si elles ne sont pas symétriques. En absence de toute force extérieure, il existe une orientation au hasard. On définit des coefficients de rotation (ellipsoïdes de révolution par exemple). Sous l'influence de forces extérieures d'orientation, un alignement des molécules se fait et le système devient anisotrope. On peut tirer des conclusions concernant les dimensions des particules et leur forme. Les méthodes utilisées sont la biréfringence d'écoulement ou la mesure de la dispersion diélectrique (molécules dipolaires, par exemple).

6. Propriétés optiques des solutions colloïdales

Diffusion de la lumière

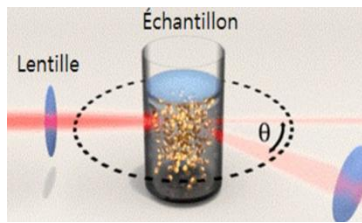


Figure 2.2-5: Schéma de principe d'une DLS: dynamic light scattering «classique»

Quand un faisceau de lumière tombe sur une solution colloïdale ou une dispersion, une partie de la lumière est absorbée (coloration si certaines longueurs d'ondes sont sélectivement absorbées) une autre est diffusée et une troisième est transmise sans changement à travers l'échantillon.

Effet Tyndall-turbidité

Toutes les substances sont capables de diffuser la lumière (effet de Tyndall). Toutefois, la turbidité importante des dispersions colloïdales conduit à une diffusion beaucoup plus importante de la lumière. Les rayons du soleil sont quelquefois visibles en regardant la poussière de l'air. Les solutions de certaines substances macromoléculaires apparaissent transparentes, mais en réalité il existe une faible turbidité. Uniquement un système parfaitement homogène ne diffuse pas la lumière, par conséquent, même les liquides purs ou les gaz sans poussière sont légèrement turbides. La turbidité d'une substance est définie par l'expression :

$$\frac{I_t}{I_0} = \exp(-\tau l)$$

Équation 43

où I_0 et I_t sont les intensités respectives des faisceaux incident et transmis, l la longueur de l'échantillon traversé et τ la turbidité.

Mesure de la lumière diffusée

Comme nous allons le voir, l'intensité, la polarisation et la distribution angulaire de la lumière diffusée à partir d'une dispersion colloïdale dépendent de la taille et de la forme des particules, des interactions entre particules et le milieu dispersant. Ces mesures sont par conséquent, très importantes pour la détermination du système et elles ont trouvé un impact certain dans l'étude des matériaux macromoléculaires dissous. L'intensité de la lumière diffusée par une solution colloïdale ou d'une suspension de faible turbidité est mesurée directement. Une cellule de détection est montée sur un bras rotatif qui permet de mesurer l'intensité diffusée selon différents angles et elle est munie d'un polaroïde pour étudier la polarisation de la lumière diffusée. Bien que simple dans son principe, les mesures de la lumière diffusée présentent de nombreuses difficultés expérimentales, les plus importantes étant liées à la présence d traces de poussière dans les échantillons qui peuvent introduire des erreurs considérables.

Diffusion par les particules de petites tailles

Raleigh a posé les fondements de la théorie de la diffusion de la lumière en appliquant la théorie électromagnétique de la lumière à la diffusion de la lumière sur de petites particules sphériques n'adsorbant pas la lumière dans un milieu gazeux. Quand une onde électromagnétique

d'intensité I_0 et de longueur d'onde λ tombe sur une particule de petite taille inférieure à $\lambda/20$ et de polarisabilité α , il apparaît des dipôles induits oscillants dans la particule. La particule constitue alors une deuxième source d'émission d'une radiation diffuse de même longueur d'onde que celle de la lumière incidente. Pour un faisceau non polarisé, L'intensité I_θ à la distance r de la particule et faisant un angle θ avec le faisceau incident est donné par l'expression :

$$\frac{I_\theta r^2}{I_0} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) = R_\theta (1 + \cos^2 \theta)$$

Équation 44

La quantité $R_\theta (1 + \cos^2 \theta)$ est appelée le coefficient de Raleigh. Le terme $(1 + \cos^2 \theta)$ correspond à la composante verticale de la lumière diffusée et le terme $\cos^2 \theta$ à la composante horizontale. Puisque l'intensité diffusée est proportionnelle à $1/\lambda^4$, la lumière bleue ($\lambda \sim 450$ nm) est diffusée beaucoup plus que la lumière rouge ($\lambda \sim 650$ nm). Avec une lumière blanche, la substance diffusante apparaîtra légèrement bleutée lorsqu'on l'observe avec un angle de 90° , et légèrement rouge lorsqu'on regarde l'axe.

Ce phénomène apparaît dans le bleu du ciel, la fumée, le lait dilué, etc. dans le rouge-orange au coucher du soleil.

Interférences interparticules

Si les sources de diffusion sont très proches les unes des autres et réparties d'une manière régulière (espacement), comme dans une substance cristallisée, on aura une diffusion cohérente et par conséquent une destruction presque totale des ondes diffusées par interférence, de sorte que l'intensité de la lumière diffusée résultante sera pratiquement nulle. Quand les sources sont réparties au hasard, ce qui est virtuellement le cas des gaz, des liquides et des solutions ou suspensions diluées, il n'existe pas de relations définies entre phases (on a une diffusion incohérente) et la neutralisation des ondes diffusées sera incomplète.

Pour un système de sources diffusantes indépendantes (points) réparties complètement au hasard, les ondes émises ont la même probabilité soit de détruire, soit d'interférer ou d'augmenter les autres ondes. Les amplitudes des ondes diffusées s'additionnent ou se soustraient au hasard avec pour résultat que *l'amplitude de la lumière totale diffusée devienne proportionnelle à la racine carrée du nombre de particules diffusantes*. Puisque l'intensité de l'onde est proportionnelle au carré de son amplitude, l'intensité totale de la lumière diffusée sera proportionnelle au nombre de particules.

Détermination des masses moléculaires à l'aide des mesures de diffusion de la lumière

Si les dimensions de la particule diffusante sont toutes inférieures à environ à $\lambda/20$, alors les ondes de lumière diffusée provenant des différentes parties de la particule ne peuvent pas être hors phase de plus d'environ $\lambda/10$, et ainsi leurs amplitudes sont pratiquement additives. L'amplitude totale de la lumière diffusée à partir d'une telle particule sera, par conséquent, proportionnelle au nombre de parties diffusantes de la particule c'est-à-dire à son volume et

par conséquent sa masse. L'intensité totale de la lumière diffusée sera de ce fait proportionnelle au

carré de la masse de la particule. De ce fait, pour une dispersion au hasard contenant N particules

de masse m , la quantité totale de lumière diffusée sera proportionnelle à Nm^2 ; mais comme Nm est proportionnel à la concentration C de la phase dispersée, alors : La lumière totale diffusée $\propto Cm$ Une approche différente mais similaire, est la théorie des fluctuations dans laquelle la lumière diffusée est considérée comme résultant de fluctuations au hasard de la concentration et par conséquent de l'indice de réfraction (à cause du déplacement au hasard des molécules). On peut écrire dans ces conditions la relation ci-dessous sous une forme quantitative pour une solution macromoléculaire diluée (Debye).

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2BC}{RT} \quad \text{Équation 45}$$

où H est une constante, R la constante de gaz parfaits et M la masse moléculaire.

où H est une constante, R la constante de gaz parfaits et M la masse moléculaire.

On peut ainsi écrire :

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{HC}{\tau} \right) = \frac{1}{M} \quad \text{Équation 46}$$

qui correspond à :

$$H = \frac{32\pi^3 n_0^2}{3N\lambda_0^4} \left(\frac{dn}{dC} \right)^2 \quad \text{Équation 47}$$

où n_0 et n sont les indices de réfraction respectifs du solvant et de la solution, λ_0 la longueur d'onde dans le vide, $\lambda_0 = n\lambda$ dans laquelle λ est la longueur d'onde de la lumière dans la solution, τ est calculé à partir de l'intensité de la lumière diffusée pour un angle connu (généralement 90° ou 0°) :

$$\tau = \frac{16\pi}{3} \omega_{90^\circ} \quad \text{Équation 48}$$

avec :

$$\omega_\theta = \frac{3\tau}{16\pi} (1 + \cos^2 \theta) \quad \text{Équation 49}$$

où ω_θ , défini dans la relation de Raleigh, se rapporte à la diffusion primaire par unité de volume de la solution. Par conséquent :

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{3HC}{16\pi\omega_{90^\circ}} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{KC}{\omega_{90^\circ}} \right) = \frac{1}{M}$$

Équation 50

et on a :

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{N\lambda_0^4} \left(\frac{dn}{dC} \right)^2$$

Équation 51

où Dn/dC est mesuré avec précision avec un réfractomètre différentiel. Contrairement à la pression osmotique, les mesures par diffusion de la lumière sont de plus en plus faciles lorsque le diamètre des particules augmente.

Pour des particules sphériques, la limite supérieure d'applicabilité de l'équation de Debye est un diamètre d'environ $\lambda/20$ (c'est-à-dire 20 à 25 nm pour $\lambda_0 \cong 600$ nm, ou $\lambda_{H_2O} \cong 450$ nm) ou alors une masse moléculaire de l'ordre de 107. Pour des particules asymétriques, cette limite supérieure est plus faible. Toutefois, avec des modifications de la théorie on peut étudier des particules de diamètre plus grand.

Diffusion par les particules de grande taille

La théorie de la diffusion de la lumière est plus compliquée quand une ou plusieurs dimensions de la particule dépassent $\lambda/20$. Ces particules ne peuvent alors plus être considérées comme des sources ponctuelles de lumière diffusée et des interférences de lumière diffusée par différents points de la même particule doivent être prises en considération. Il existe une interférence destructive interparticulaire des ondes lumineuses ; elle tend vers zéro dans la direction $\theta = 0^\circ$ ou mieux, *elle est nulle dans la direction de la lumière transmise.*

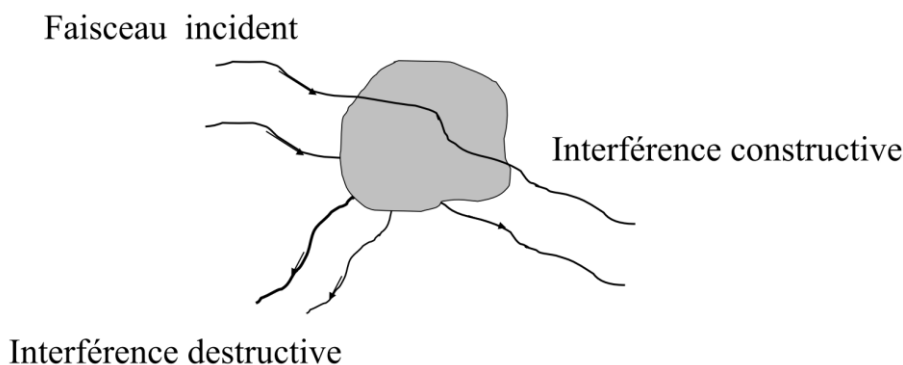


Figure 2.2-6: Diffusion des particules de grande taille

L'extinction s'établira entre les ondes diffusées en arrière par la particule sphérique de diamètre $l/4$ (la différence de chemin étant $l/2$). La radiation enveloppe d'une telle particule sera, de ce fait, non symétrique ; davantage de lumière étant diffusée vers l'avant que vers l'arrière.

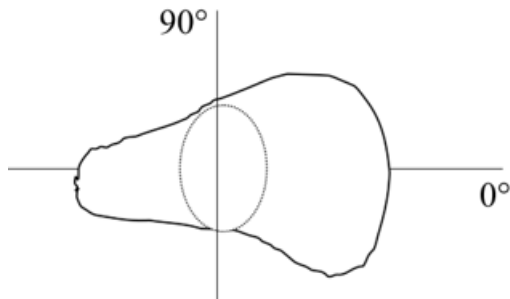


Figure 2.2-7: Lumière diffusée

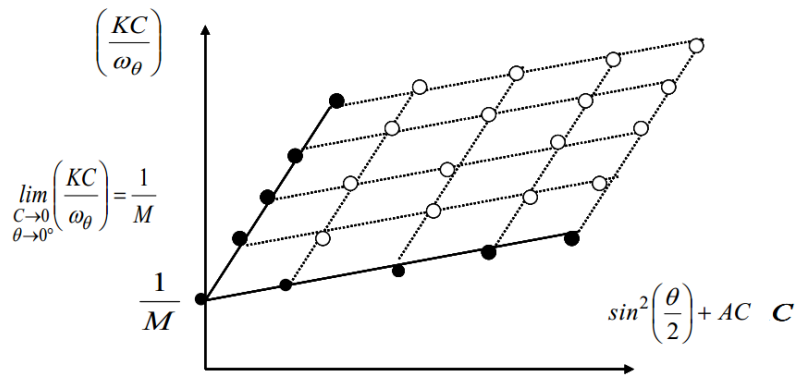
Quand des particules d'indice de réfraction très différents de celui du milieu dispersant présentent un diamètre supérieur à environ $l/4$, l'extinction à des angles intermédiaires devient possible et des maxima et minima de diffusion peuvent être observés à des angles différents. La situation de ces maxima et minima dépendra de la longueur d'onde bien sûr ; ainsi, si on utilise la lumière blanche et un système monodispersé, on observe des séquences de spectres colorés (connues sous le nom de « spectres de Tyndall d'ordre supérieur »). Mie (1908) a élaboré une théorie quantitative de la diffusion de la lumière pour les particules sphériques. L'intensité de la lumière diffusée aux différents angles dépend de m (la masse), du rapport des indices de réfraction des particules et celui du milieu, et du paramètre

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda}$$

Équation 52

La théorie de Mie a été vérifiée par La Mer et Coll. Par des mesures de la lumière diffusée en fonction de l'angle en utilisant une solution colloïdale de soufre monodispersé contenant des particules de rayon compris entre 300 nm et 600 nm. Puisque la lumière diffusée vers l'avant (0°) ne souffre d'aucune interférence interparticulaire, son intensité est proportionnelle au $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + AC$ carré de la masse de la particule. En mesurant la lumière diffusée par une solution colloïdale en fonction à la fois de l'angle et de la concentration et en extrapolant l'angle et la concentration vers zéro, on peut calculer le diamètre de particules relativement grosses en utilisant l'équation de Debye. Cette extrapolation (représentation de Zimm) est effectuée en portant (KC/ω_θ) en fonction de

où A est une constante arbitraire permettant une bonne représentation graphique



Représentation de Zimm :

○ : points expérimentaux et ● : points extrapolés

Microscope électronique

Les particules colloïdales sont souvent trop petites pour être observées, avec le microscope optique dont le pouvoir de résolution est limité par la longueur d'onde λ de la lumière utilisée. La limite de résolution δ étant égale à :

$$\delta = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \quad \text{Équation 53}$$

où α est l'ouverture angulaire de l'objectif, n l'indice de réfraction du milieu et $(n \sin \alpha)$ l'ouverture numérique de l'objectif dans un milieu d'immersion donné.

N.B. On fait appel au microscope électronique dans le cas d'un difficile contraste optique entre la particule et le milieu

7. Emulsion

7.1. Introduction

Les émulsions sont méconnues du grand public et pourtant elles sont utilisées à de nombreuses reprises dans la vie quotidienne. Elles permettent d'associer des produits normalement incompatibles en leur donnant parfois des propriétés hors du commun (toucher, odeur, goût, etc.).

Les émulsions sont omniprésentes dans beaucoup de domaines. Elles se retrouvent dans l'agro-alimentaire en particulier la vinaigrette, la mayonnaise ou encore la sauce barbecue. Elles sont également présentes dans les cosmétiques tels que les crèmes, les shampoings, les déodorants, la crème à raser ou encore le mascara.

7.2.Définition

Une émulsion est un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre, sous une forme plus ou moins stable. Une émulsion est souvent décrite comme une dispersion de gouttelettes de l'une des phases dans l'autre. On distingue donc une phase **dispersée** et une **phase continue**.

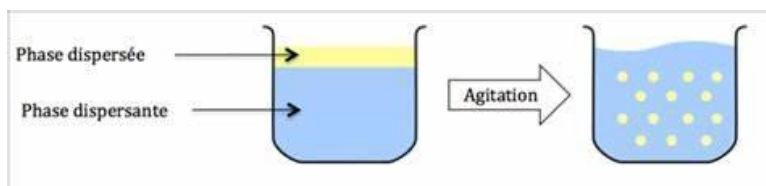


Figure 7-1: Une émulsion huile dans l'eau

Pour que l'émulsion soit durable (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation mécanique cesse), il est nécessaire d'utiliser un agent

émulsionnant ou émulsifiant. Son rôle est de stabiliser le système dispersé en inhibant les phénomènes de dégradation. Les tensioactifs, les polymères et les solides divisés sont des agents émulsionnants. Ceux les plus largement utilisés sont les tensioactifs.

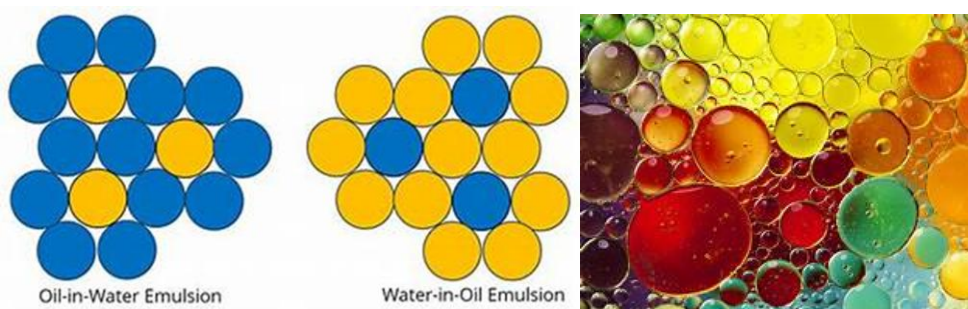


Figure 7-2: Une émulsion huile dans l'eau et eau dans l'huile

7.3.Différents systèmes sous le terme émulsion

✓ Les macro émulsions ou émulsions :

Il s'agit de systèmes dispersés hors équilibre comportant deux phases liquides non miscibles. Les émulsions sont des systèmes instables du point de vue thermodynamique, car la séparation

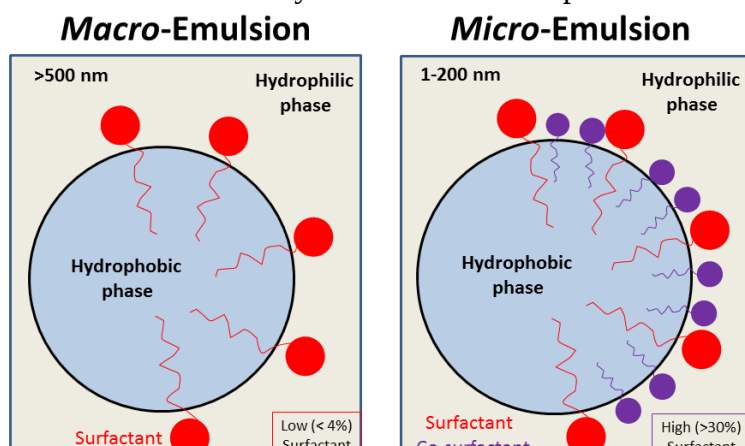


Figure 7-3: Les macro émulsions ou émulsions

des deux phases conduit à une diminution de l'énergie libre. Cependant, la cinétique de grossissement de gouttes peut être suffisamment retardée pour que l'émulsion reste stable pendant une durée déterminée. Le diamètre moyen de ces émulsions classiques est

supérieur ou égal au micromètre. Compte tenu de leur taille, et en fonction de la viscosité de la phase continue, les gouttes des émulsions sédimentent (ou crèment) sous l'effet de la gravité.

✓ **Les nano/mini émulsions :**

Ces deux termes sont utilisés pour nommer des systèmes biphasiques, de taille de gouttes comprises entre 20 et 200 nm. En raison de la taille des gouttes, les nanoémulsions sont transparentes ou translucides à l'œil et sont stables à la sédimentation ou au crémage. La préparation des nanoémulsions exige soit l'utilisation de méthodes hautement énergétiques, comme la microfluidisation, ou bien l'utilisation de méthodes non conventionnelles et complexes, mais de faible consommation énergétique, comme l'inversion de phase. L'avantage des miniémulsions est leur extraordinaire stabilité au vieillissement et à la dilution.

✓ **Les microémulsions :**

Ce terme est utilisé aujourd'hui pour désigner un système monophasique dans lequel un tensioactif particulièrement performant rend possible la coexistence, à l'échelle quasi moléculaire, des phases eau et huile. Contrairement aux macro ou nanoémulsions, elles sont thermodynamiquement stables.

7.4. Composition d'une émulsion

Une émulsion est, en général, composée de deux phases : une phase hydrophile et une phase lipophile. Il existe également d'autres appellations pour ces phases. La lettre H peut désigner tant la phase lipophile (huile) que la phase hydrophile (eau). Ces symboles ne s'utilisent donc que par couple (H/L, L/H, etc.) et le premier symbole désigne toujours la phase dispersée.

✓ **La phase lipophile**

La phase lipophile, également appelée phase grasse, phase huileuse ou phase organique, est généralement constituée d'un mélange d'ingrédients d'origines variées. Elle peut être composée d'huiles, de graisses et/ou de cires qui, à température ambiante, se trouvent respectivement sous forme liquide, semi-solide et solide. Des substances synthétiques peuvent aussi être utilisées.

✓ **La phase hydrophile**

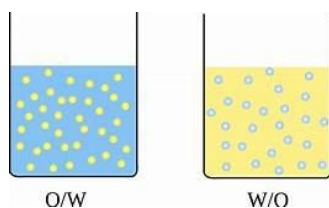
La phase hydrophile, appelée également phase aqueuse, contient généralement de l'eau et des composés solubles en phase aqueuse appelés composés hydrosolubles.

Selon le domaine d'application (alimentaire, cosmétique ou pharmaceutiques) et le type d'émulsion, différentes substances peuvent être ajoutées dans la phase lipophile ou hydrophile afin de conférer au produit diverses propriétés. Ces différents ingrédients se distribuent entre les deux phases en fonction de leur solubilité.

7.5. Types d'émulsion

Il existe plusieurs types d'émulsions. Les émulsions simples composées de deux phases (hydrophile et lipophile) et les émulsions multiples constituées de deux phases lipophiles et d'une phase hydrophile ou de deux phases hydrophiles et d'une phase lipophile.

○ Les émulsions simples



Une émulsion simple est une émulsion composée d'une phase hydrophile, d'une phase lipophile et d'un émulsifiant.

Figure 7-4:émulsions simples

Tableau 2:Emulsions simples

Sens de l'émulsion	Phase dispersée	Phase dispersante	Symbole
Emulsion Huile dans Eau	Lipophile	Hydrophile	H/E, L/H, O/W,
= émulsion de type aqueuse			
Emulsion Eau dans huile	Hydrophile	Lipophile	E/H, H/L, W/O
= émulsion de type huileuse			

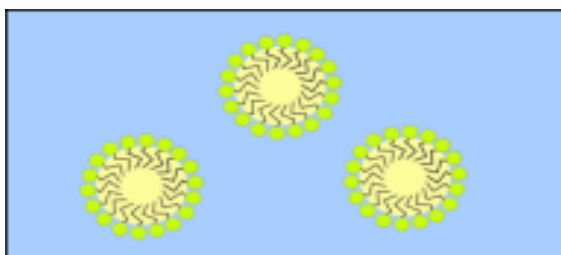


Figure 7-6:Schéma d'une émulsion, huile dans l'eau

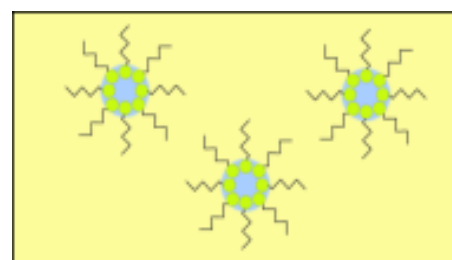


Figure 7-5:Schéma d'une émulsion, eau dans l'huile

○ Les émulsions multiples

Il s'agit d'émulsions d'émulsions ou de dispersion d'une émulsion dans une phase dispersante :

- La dispersion d'une émulsion H/L dans une phase aqueuse (H) donne une émulsion H/L/H (ou E/H/E ou W/O/W) ;
- A l'inverse, la dispersion d'une émulsion L/H dans une phase huileuse (L) donne une émulsion L/H/L.

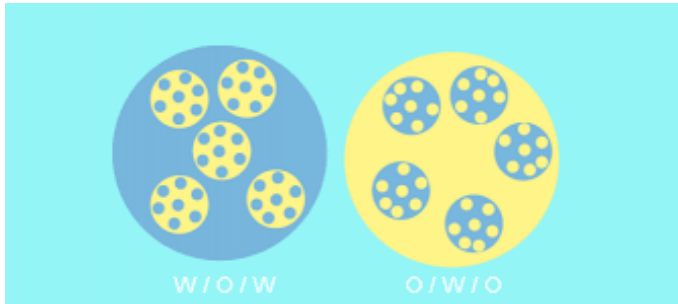


Figure 7-7: Schéma d'émulsion multiple type E/H/E et type H/E/H

On y distingue trois phases : interne / intermédiaire/ externe. Les sphères formées par la phase intermédiaire sont généralement qualifiées de globules, dispersés dans la phase externe, et les sphères de phase interne sont appelées gouttelettes. Cette distinction n'existe pas pour les émulsions simples pour

lesquelles les sphères de phase dispersée sont appelées indifféremment gouttelettes ou globules. La figure ci-dessus présente une microphotographie d'émulsion H/L/H. Chaque phase peut contenir des ingrédients actifs différents, ce qui permet la présence d'actifs incompatibles, l'un en phase interne, l'autre en phase externe. Ce type d'émulsion permet aussi de protéger un principe actif contenu dans l'eau interne ou l'huile interne ou, plus généralement, de séparer des ingrédients solubles mais ne devant pas être en contact dans la même phase. **Les émulsions multiples sont surtout utilisées en pharmacie et en cosmétique.** Leur formulation est plus complexe que celle des émulsions simples.

7.5. Caractérisation des émulsions

7.5.1. Aspect

L'aspect des émulsions dépend de trois paramètres :

- La taille des gouttelettes de la phase dispersée ;
- La concentration de l'émulsion ;
- Le rapport d'indice de réfraction entre la phase dispersante et la phase dispersée.

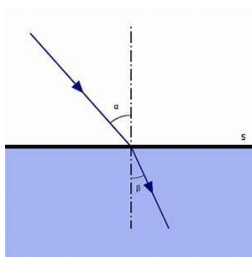


Figure 7-8: Indice de réfraction entre la phase dispersante et la phase dispersée

L'aspect des émulsions dépend de l'importance de la lumière transmise par rapport à la lumière diffusée. Plus les gouttelettes sont grosses, plus la diffusion est importante. Pour les nano-émulsions, une partie de la lumière est transmise. Plus l'émulsion se rapproche de la solution (finesse des gouttelettes, dilution importante), plus elle est transparente. Pour modifier l'aspect de l'émulsion sans changer la granulométrie ni la fraction volumique de la phase dispersée, il faut faire varier l'indice de réfraction de l'une des deux phases en augmentant sa concentration, par

exemple en saccharose.

7.5.2. Concentration

La concentration de l'émulsion, ou concentration de la phase dispersée, est mesurée par la fraction volumique de la phase dispersée Φ où le taux de rétention :

$$\Phi = \frac{V_d}{V_d + V_c} \quad \text{Équation 54}$$

V_d = Volume de la phase dispersée

V_c = Volume de la phase continue

Ce paramètre est important car il influe sur la stabilité de l'émulsion, sa fabrication et ses propriétés macroscopiques.

Tableau 3: Taux de rétention et type d'émulsion

Taux de rétention	Type d'émulsion
$< 0,02$	Emulsion diluée
$0,3 < \Phi < 0,74$	Emulsion concentrée
$> 0,74$	Emulsion très concentrée

La distinction entre émulsions diluées et concentrées renvoie aux interactions entre gouttelettes de la phase dispersée : les gouttelettes d'une émulsion diluée ont peu d'interactions les unes avec les autres, contrairement à celles d'une émulsion concentrée. Généralement une émulsion est dite concentrée si la phase dispersée représente plus de 30 % de l'ensemble en volume. Un taux de rétention de 0,3 peut être retenu comme valeur seuil.

Les émulsions concentrées ont des propriétés rhéologiques particulières et les globules de phase dispersée ne sont plus sphériques mais facettés. Les raisonnements et calculs considérant des gouttelettes sphériques ne peuvent donc se tenir que pour $\Phi < 0,3$. En théorie la valeur maximale de Φ est de 0,74 correspondant à l'empilement maximal de gouttes (chaque goutte est alors entourée de 12 gouttes).

En pratique, la fraction volumique peut atteindre des valeurs supérieures (par exemple pour la mayonnaise) du fait de la déformabilité des gouttelettes (la phase dispersée étant fluide) et de l'hétérogénéité (les gouttes n'ont pas toutes la même taille) permettant d'optimiser l'occupation de l'espace. Cependant le seuil de 0,74 reste pertinent puisque, pour des valeurs supérieures, des changements de comportement sont observés, notamment au cours de l'émulsification. Inversement, dans les émulsions diluées, définies pour un taux de rétention très faible ($\Phi < 0,02$), les interactions répulsives ou attractives entre goutte- lettes sont nulles.

7.5.3. Granulométrie

La granulométrie est l'étude de la taille des gouttelettes de la phase dispersée. Elle permet de déterminer les différentes tailles de gouttelettes ainsi que leur diamètre moyen.

Dans une émulsion la taille des gouttelettes présentes dans la phase dispersée peut varier. Il existe différentes méthodes pour mesurer la granulométrie d'une émulsion.

La méthode la plus simple est l'utilisation d'un microscope optique. Elle consiste à prendre une photographie représentative de l'ensemble des gouttelettes de l'émulsion à partir d'un microscope et d'analyser l'image obtenue à l'aide d'un logiciel spécialisé. On obtient ainsi une description numérique et géométrique de l'ensemble des gouttelettes présentes dans l'émulsion.

Il existe également une autre technique appelée la granulométrie laser basée sur le principe de la diffraction de la lumière. Les gouttelettes présentes dans l'émulsion diffractent la lumière émise par un faisceau laser. Cette technique est plus précise qu'une analyse au microscope. Elle permet d'observer les gouttelettes de la taille du nanomètre de microémulsions invisibles au microscope optique.

7.6. Stabilité des émulsions et des suspensions

Les émulsions, contrairement aux microémulsions, sont thermodynamiquement instables car leur décomposition résulte d'une diminution d'énergie libre. Cependant les mécanismes cinétiques impliqués dans la démixtion des 2 phases peuvent être si lents que l'émulsion peut être considérée comme stable.

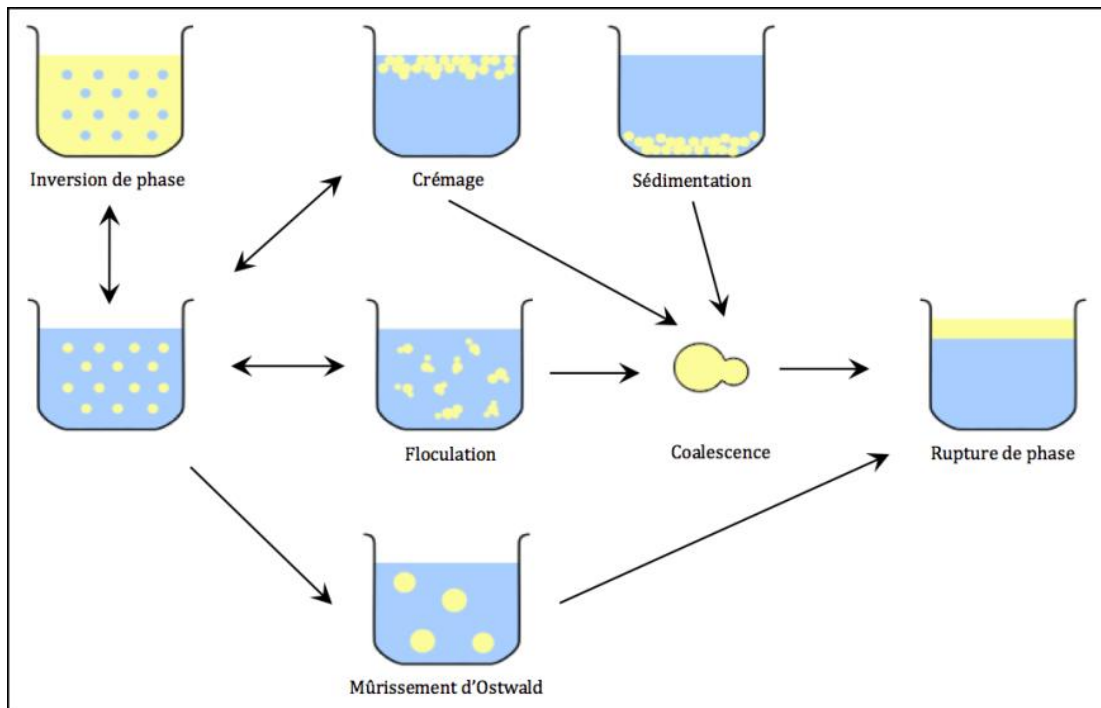


Figure 7-9: mécanismes de rupture des stabilités des émulsions

Différents mécanismes de rupture existent, ils peuvent être réversibles ou irréversibles :

7.6.1. Crémage et sédimentation

Ce mécanisme résulte de la différence de densité entre la phase dispersée et la phase continue. On parle de crémage quand il s'agit d'une ascension de la phase dispersée et de sédimentation quand la phase dispersée chute. C'est un phénomène réversible : l'interface existe toujours, il suffit d'agiter pour revenir à l'émulsion.

Pour limiter ce phénomène, on a plusieurs possibilités :

- Réduire la taille des gouttes de phase dispersée,
- Ajouter un agent qui augmente la viscosité,
- Diminuer la différence de densité entre les deux phases,
- Eviter l'agréation des gouttes.

7.6.2. Flocculation

Ce mécanisme résulte de l'agréation des gouttelettes due aux interactions attractives. L'énergie d'interactions entre les particules est due à la somme des forces de répulsions électrostatiques et au potentiel d'attraction de type Van der Waals. Ce phénomène peut être

réversible lorsque l'attraction est peu énergétique ou irréversible lorsqu'elle est très énergétique.

Pour éviter ce phénomène, il faut :

- En augmentant la viscosité de la phase dispersante : l'épaississement de cette phase diminue la fréquence de collision entre les gouttelettes.
- augmenter les répulsions stériques et électrostatiques (en utilisant des tensioactifs ioniques par exemple).

7.6.3. Coalescence

Ce mécanisme, irréversible, résulte de la rupture du film interfacial entre les gouttes de la phase dispersée. Deux ou plusieurs gouttes fusionnent pour former une goutte plus grosse. Le processus se répétant, l'aire interfaciale devient de plus en plus petite et la phase dispersée démixte, et à terme on revient au système diphasique de départ.

La coalescence peut être maîtrisée de plusieurs manières :

- En limitant les phénomènes de floculation, de crémage et de sédimentation.
- En augmentant le phénomène de répulsion entre des gouttelettes dispersées.

7.6.4. Mûrissement d'Ostwald ou diffusion moléculaire

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

Le mûrissement d'Ostwald peut être maîtrisé en :

- Homogénéisant les gouttelettes.
- Veillant à ce que la phase dispersante ne contienne pas de substance capable de solubiliser les molécules de la phase dispersée.
- Ajoutant des émulsifiants : ils favorisent la répulsion entre les gouttelettes dispersées

7.6.5. Inversion de phase

Une inversion de phase est le passage d'une émulsion H/E à une émulsion E/H, ou inversement. Ce phénomène modifie les propriétés du produit.

L'inversion de phase peut être maîtrisée en contrôlant les paramètres suivants :

- La concentration de l'émulsion.
- Le type et la concentration de l'émulsifiant.
- La température.

Il existe deux types d'inversion de phase : une inversion de phase « traditionnelle » (réversible) et une inversion de phase « catastrophique » (irréversible). L'inversion de phase a généralement lieu lors de la préparation ou de la conservation du produit.

Par exemple, lorsque le taux de gouttelettes de la phase dispersée excède 75 % (Emulsion très concentrée), des inversions de phase « catastrophique » peuvent être observées.

7.7. Stabilisation des émulsions et des suspensions

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

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

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

Les phénomènes suivants sont responsables de la stabilité des émulsions et des suspensions :

i. *La petite taille des particules* constitue un premier facteur de stabilité, la taille influence en effet la vitesse de sédimentation c'est-à-dire la séparation des phases par décantation. On sait que la chute sous l'influence de la pesanteur se fait à vitesse croissante jusqu'à ce que la force frictionnelle de résistance due au milieu où se produit la chute devienne égale à la force gravitationnelle.

$F_f = 6 \eta r v$ (1) Force frictionnelle

$F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g$ (2) Force gravitationnelle

A partir de ce moment, la chute se poursuit à une vitesse constante v_0 .

$$v_0 = \frac{2}{9} \frac{(\rho - \rho_0) g}{\eta} r^2 \quad \text{Équation 55}$$

Où :

r= rayon de la particule supposé sphérique

ρ = densité de la particule

ρ_0 = densité de la phase dispersante

η =coefficient de viscosité de la phase dispersante

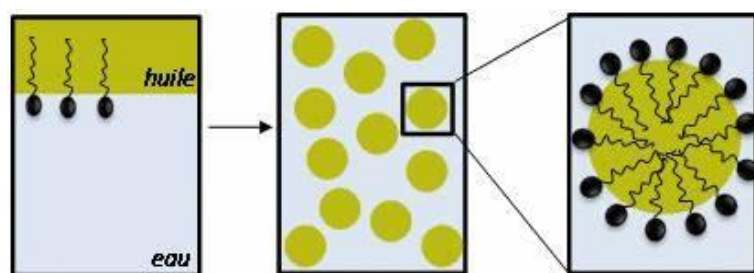
La sédimentation est donc d'autant plus lente que la taille des particules est petite, que la différence de densité entre particule et phase dispersante est faible et que la viscosité de phase dispersante est élevée.

- ii. *Une viscosité élevée de la phase dispersante* stabilise les émulsions et les suspensions en ralentissant la décantation mais aussi en s'opposant à la floculation. L'addition d'agents épaississants hydrophiles constitue un des moyens efficaces de stabilisation. L'augmentation d'agents stabilisants est parfois très élevée puisque certains agents stabilisants provoquent la formation d'un gel.
- iii. *Un faible volume de la phase dispersée*, est aussi un facteur de stabilité. Dans le cas des particules sphériques identiques au contact l'une de l'autre, le volume maximum de la phase dispersée atteint 74.1% de volume total. Cette proportion peut être plus élevée si les particules ne sont sphériques et de même taille et sont plus ou moins comprimés.
- iv. *La présence sur les particules de charges électrostatiques de même signe* contribue aussi à la stabilité. Elle est même le facteur de stabilité surtout dans le cas des particules colloïdes hydrophobes. Ces charges sont le résultat de phénomène non homogène d'ionisation, d'adsorption ou de dissolution d'ions et donnent naissance à un potentiel électrique de surface. Une modification du pH ou l'addition d'électrolyte peut annuler ce potentiel et provoquer une floculation pratiquement instantanée.

7.8. Emulsifiants

Pour que l'émulsion soit persistante (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation mécanique cesse), il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant ou émulsifiant. Bien qu'il puisse aussi faciliter le phénomène de dispersion en abaissant la tension interfaciale, le rôle de l'agent émulsifiant est surtout de stabiliser le système dispersé en inhibant les phénomènes de dégradation.

Les émulsifiants appelés émulsionnants, tensioactifs, surfactants ou agents de surface, sont des



substances qui forment un « film *interfacial* » autour des gouttelettes se trouvant dans la phase dispersée. Elle donne une stabilité importante dans le temps aux émulsions.

Schéma simplifié d'un tensioactif :



Exemple avec le SLS (lauryl sulfate de sodium) :

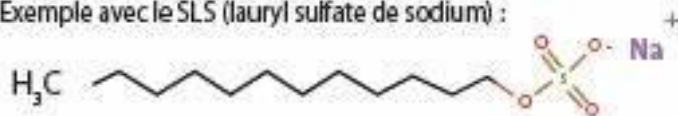


Figure 7-10: Structure d'émulsifiant

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui possèdent une partie hydrophile et une partie lipophile. Cette caractéristique leur permet de s'adsorber à l'interface du mélange eau/huile, abaissant ainsi la tension interfaciale, et

stabilisant les gouttelettes dans l'émulsion.

Lorsqu'on se propose de former ou de stabiliser une émulsion ou une mousse ou même simplement favoriser le mouillage ou la dispersion des particules solides, il se pose le problème du choix de l'agent tensio-actif à employer. Ce choix est le plus souvent empirique. Un mélange de plusieurs agents tensio-actifs est souvent plus efficace qu'un seul agent.

Il existe cependant une méthode qui facilite le choix d'un mélange d'émulsifiant, il s'agit du calcul du HLB. Le concept HLB, permet de formuler, d'une manière particulièrement rationnelle, des émulsions stables. La méthode HLB est basée sur une classification des tensioactifs par hydrophilie croissante. Elle correspond au rapport entre la proportion des groupements hydrophiles, ayant une affinité pour l'eau, et la longueur de la chaîne lipophile, ayant une affinité pour l'huile.

Le HLB des émulsifiants peut être classé selon l'échelle de Davies. En dessous d'un HLB d'une valeur de 9, l'émulsifiant est de caractère lipophile tandis qu'entre 11 et 20, il a un caractère hydrophile. Les meilleurs agents mouillants, détergents ou stabilisants (phase dispersante aqueuse) ont tous un HLB élevé.

En règle générale, le tensioactif doit présenter une bonne affinité pour la phase continue : l'obtention d'une émulsion de type huile dans eau (H/E) nécessite un tensioactif à caractère plutôt hydrophile et inversement une émulsion de type eau dans l'huile (E/H) fera appel à un tensioactif à caractère lipophile (Kabalnov et Wennerström, 1996).

Tableau 4: Emulsion alimentaire

Aliment	Type d'émulsion	Rapport		Emulsifiant et dose
		$\frac{\text{huile}}{\text{eau}}$	$\frac{\text{Air}}{\text{huile} + \text{eau}}$	
Lait homogénéisé (3.5% de MG)	H/E	0,04	0	Pas d'émulsifiants synthétiques. Présence naturelle de protéines et de phospholipides. Addition

				de lécithines pour le lait en poudre.
Mayonnaise (80% de MG)	H/E	5,3	0	Lécithine d'œuf. Parfois GMS+ stabilisants hydrophiles. Doses très faibles
Margarine (80% de la MG)	E/H	≈5	0	Lécithines, protéines, GMS, environ 1%
Beurre	E/H	≈5	Très faible	Voir lait
Crème glacées	H/E	0,2	1	Protéines, GMS+ agents stabilisants hydrophiles et agents gélifiants. Environ 1%

7.9. Agents stabilisants, épaississants ou gélifiants

Les principaux agents stabilisants sont les amidons naturels et modifiés, la cellulose modifiée, les pectines, les gélatines et autres protéines. Ces agents sont utilisés surtout pour augmenter la viscosité des solutions, des suspensions et d'émulsions et de mousses dont la phase dispersante est aqueuse, ils agissent en tant qu'épaississants. L'augmentation de la viscosité peut conférer une texture particulière, stabiliser la phase dispersée, empêcher ou réduire la formation des cristaux de sucre ou de glace en ralentissant la diffusion des molécules.

Les colloïdes hydrophiles favorisent aussi la rétention d'eau et jouent parfois le rôle de liant entre divers ingrédients. On les appelle parfois émulsions secondaires, car ils sont souvent utiles en association avec les émulsifiants tensio-actifs.

Liste des agents émulsifiants, gélifiants, stabilisants ou épaississants

Cette liste des agents émulsifiants, gélifiants, stabilisants ou épaississants autorisés énonce les additifs alimentaires utilisés pour former ou conserver une émulsion uniforme de deux phases ou plus dans les aliments, donner aux aliments une texture particulière grâce à la formation d'un gel, préserver la dispersion uniforme de deux ingrédients ou plus dans les aliments, ou modifier la viscosité des aliments (Tableau 5).

Tableau 5:émulsifiants, gélifiants, stabilisants ou épaississants

Additifs	Permis dans ou sur
1. Gomme arabique	(1) Achards (<i>relish</i>); cornichons à la moutarde; crème; lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; mincemeat; sauce à salade; sauce vinaigrette (2) Lait glacé; mélange pour lait glacé (3) crème glacée; mélange pour crème glacée (4) Sorbet laitier (5) Aliments non normalisés (6) Margarine réduite en calories (7) Asperges en conserve; haricots jaunes en conserve; haricots verts en conserve; pois en conserve
2. Gomme d'acacia modifiée avec l'anhydride octénylsuccinique (AOS)	(1) Glaces; sauce à salade; sauces d'assaisonnement non normalisées; sauces non normalisées; sauce vinaigrette (2) Boissons non normalisées (3) Préparations aromatisantes non normalisées
3. Monoglycérides acétylés	Aliments non normalisés
4. Esters tartriques des mono- et diglycérides acétylés	(1) Pain (2) Aliments non normalisés (3) Préparations pour nourrissons à base d'acides aminés cristallisés
5. Agar-agar	(1) Achards (<i>relish</i>); cornichons à la moutarde; crème; fromage de porc; gelée de (nom du fruit) avec pectine; lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; liant à viande ou liant à (désignation du produit de viande) lorsqu'il est vendu pour servir dans la viande préparée et dans les sous-produits de viande préparés dans lesquels il est permis d'ajouter un agent gélatinisant; (nom de la volaille) en conserve; pain de viande; sous-produits de viande en pain; sous-produits de viande en pot; tête fromagée; viande en pot (2) Lait glacé; mélange pour lait glacé (3) Crème glacée; mélange pour crème glacée (4) Sorbet laitier (5) Aliments non normalisés (6) Margarine réduite en calories (7) Poisson préparé ou chair préparée
6. Algine	(1) Achards (<i>relish</i>); ale; bière; cornichons à la moutarde; crème; lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; liqueur de malt; porter; sauce à salade; sauce vinaigrette; stout

	(2) Préparations pour nourrissons
	(3) Fromage cottage; fromage cottage en crème
	(4) Sorbet laitier
	(5) Aliments non normalisés
	(6) Margarine réduite en calories
	(7) Crème sure
	(8) Asperges en conserve; haricots jaunes en conserves; haricots verts en conserves; pois en conserve
	(9) Préparations pour nourrissons à base d'acides aminés isolés ou d'hydrolysats de protéines, ou des deux
	(10) Préparations pour nourrissons sans lactose, à base de protéines du lait
	(11) Crème glacée; mélange pour crème glacée
	(12) Lait glacé; mélange pour le lait glacé
7. Acide alginique	Mêmes aliments que pour l'algine
1. Alginate d'ammonium	Mêmes aliments que pour l'algine
2. Carraghénine ammoniacale	(1) Ale; bière; bière légère; cornichons à la moutarde; crème; fromage de porc; gelée de (nom du fruit) avec pectine; lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides de lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; liant à viande (quand il est vendu pour servir dans les viandes ou dans les sous-produits de la viande conditionnés dans lesquels un agent gélifiant est autorisé); liqueur de malt; (nom de la volaille) en conserve; sauce à salade; sauce vinaigrette; sous-produits de viande en pain; pain de viande; porter; viande en pot; sous-produits de viande en pot; achards (relish); tête fromagée; stout
	(2) Fromage cottage; fromage cottage en crème
	(3) Lait évaporé
	(4) Sorbet laitier
	(5) Lait concentré partiellement écrémé; lait évaporé partiellement écrémé
	(6) Préparations pour nourrissons à base d'acides aminés isolés ou d'hydrolysats de protéines, ou les deux
	(7) Préparations pour nourrissons
	(8) Aliments non normalisés
	(9) Margarine réduite en calories
	(10) Crème sure
	(11) Asperges en conserve; haricots jaunes en conserve; haricots verts en conserve; pois en conserve
	(12) Fromage à la crème; fromage à la crème (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage conditionné à froid (indication de la variété) (avec indication des ingrédients ajoutés); préparation de fromage conditionné à froid; préparation de fromage conditionné à froid (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(13) Préparations pour nourrissons sans lactose, à base de protéines du lait
	(14) Poisson préparé ou chair préparée
	(15) Crème glacée; mélange pour crème glacée

	(16) Lait glacé; mélange pour lait glacé
	(17) Fromage à la crème à tartiner; fromage à la crème à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(18) Fromage fondu à tartiner; fromage fondu à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés)
3. Furcelleran d'ammonium	Mêmes aliments que pour le furcelleran
4. Sel d'ammonium de glycérade phosphorylé	(1) Achards (relish); cornichons à la moutarde; crème; lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; pain
	(2) Lait glacé; mélange pour lait glacé
	(3) Crème glacée; mélange pour crème glacée
	(4) Sorbet laitier
	(5) Aliments non normalisés
	(6) Produits de chocolat; produits du cacao
5. Arabinogalactane	Bases pour boissons non normalisées; huiles essentielles; mélanges pour boissons non normalisés; mélanges pour garnitures à tarte; mélanges pour poudings; sauces d'assaisonnement non normalisées
6. Levure de boulanger Glycan	Aliments non normalisés
7. Alginate de calcium	Mêmes aliments que pour l'algine
8. Carbonate de calcium	(1) Aliments non normalisés
	(2) Mélange de poisson et de chair préparés visé à l'alinéa B.21.006n)
9. Carraghénine calcique	(1) Achards (relish); ale; bière; bière légère; cornichons à la moutarde; crème; fromage de porc; (nom de la volaille) en conserve; gelée de (nom du fruit) avec pectine; lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides de lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; liant à viande (quand il est vendu pour servir dans les viandes ou dans les sous-produits de la viande conditionnés dans lesquels un agent gélifiant est autorisé); liqueur de malt; pain de viande; porter; sauce à salade; sauce vinaigrette; sous-produits de viande en pain; sous-produits de viande en pot; stout; tête fromagée; viande en pot
	(2) Fromage cottage; fromage cottage en crème
	(3) Sorbet laitier
	(4) Lait concentré partiellement écrémé; lait évaporé partiellement écrémé
	(5) Préparations pour nourrissons à base d'acides aminés isolés ou d'hydrolysats de protéines, ou les deux
	(6) Préparations pour nourrissons
	(7) Aliments non normalisés
	(8) Margarine réduite en calories
	(9) Crème sure

	(10) Asperges en conserve; haricots jaunes en conserve; haricots verts en conserve; pois en conserve
	(11) Fromage à la crème; fromage à la crème (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage conditionné à froid (indication de la variété) (avec indication des ingrédients ajoutés); préparation de fromage conditionné à froid; préparation de fromage conditionné à froid (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(12) Préparations pour nourrissons sans lactose, à base de protéines du lait
	(13) Poisson préparé ou chair préparée
	(14) Crème glacée; mélange pour crème glacée
	(15) Lait glacé; mélange pour lait glacé
	(16) Fromage à la crème à tartiner; fromage à la crème à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(17) Fromage fondu à tartiner; fromage fondu à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés)
10. Citrate de calcium	(1) Fromage à la crème à tartiner; fromage à la crème à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage fondu à tartiner; fromage fondu à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage fondu (indication de la variété); fromage fondu (indication de la variété) (avec indication des ingrédients ajoutés); préparation de fromage fondu; préparation de fromage fondu (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(2) Aliments non normalisés
11. Furcelleran de calcium	Mêmes aliments que pour le furcelleran
12. Gluconate de calcium	Aliments non normalisés
13. Glycérophosphate de calcium	Mélanges pour desserts non normalisés
14. Hypophosphite de calcium	Mélanges pour desserts non normalisés
15. Phosphate bicalcique	(1) Fromage à la crème à tartiner; fromage à la crème à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage fondu à tartiner; fromage fondu à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage fondu (indication de la variété); fromage fondu (indication de la variété) (avec indication des ingrédients ajoutés); préparation de fromage fondu; préparation de fromage fondu (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(2) Aliments non normalisés
16. Phosphate tricalcique	Aliments non normalisés
17. Sulfate de calcium	(1) Lait glacé; mélange pour lait glacé
	(2) Crème glacée; mélange pour crème glacée
	(3) Sorbet laitier
	(4) Aliments non normalisés
	(5) Fromage cottage en crème
	(6) Crème à fouetter thermisée à une chaleur supérieure à 100 °C
	(7) Mélange de poisson et de chair préparés visé à l'alinéa B.21.006n)
18. Tartrate de calcium	Aliments non normalisés
19. Carboxyméthylcellulose	Mêmes aliments que pour la carboxyméthylcellulose sodique
20. Gomme de caroube	(1) Achards (<i>relish</i>); cornichons à la moutarde; crème; lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme);

	lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; Mince meat; sauce à salade; sauce vinaigrette
	(2) Fromage cottage; fromage cottage en crème
	(3) Crème glacée; mélange pour crème glacée
	(3) Lait glacé; mélange pour lait glacé
	(4) Margarine réduite en calories
	(5) Sorbet laitier
	(6) Crème sure
	(7) Aliments non normalisés
	(8) Fromage à la crème; fromage à la crème (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage conditionné à froid (indication de la variété) (avec indication des ingrédients ajoutés); préparation de fromage conditionné à froid; préparation de fromage conditionné à froid (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(9) Fromage à la crème à tartiner; fromage à la crème à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(10) Fromage fondu à tartiner; fromage fondu à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés)
21. Carraghénine	(1) Achards (relish); ale; bière; bière légère; cornichons à la moutarde; crème; fromage de porc; gelée de (nom du fruit) avec pectine; lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides de lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; liant à viande (quand il est vendu pour servir dans les viandes ou dans les sous-produits de viande conditionnés dans lesquels un agent gélifiant est autorisé); liqueur de malt; (nom de la volaille) en conserve; pain de viande; porter; sauce à salade; sauce vinaigrette; sous-produits de viande en pain; sous-produits de viande en pot; stout; tête fromagée; viande en pot
	(2) Fromage cottage; fromage cottage en crème
	(3) Lait évaporé
	(4) Sorbet laitier
	(5) Filets de poisson congelés; filets de poisson congelés et préparés; lait concentré partiellement écrémé; lait évaporé partiellement écrémé
	(6) Préparations pour nourrissons à base d'acides aminés isolés ou d'hydrolysats de protéines, ou les deux
	(7) Préparations pour nourrissons
	(8) Aliments non normalisés
	(9) Margarine réduite en calories
	(10) Crème sure
	(11) Asperges en conserve; haricots jaunes en conserve; haricots verts en conserve; pois en conserve
	(12) Fromage à la crème; fromage à la crème (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage conditionné à froid (indication de la variété) (avec indication des ingrédients ajoutés); préparation de fromage conditionné à froid; préparation de fromage conditionné à froid (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(13) Préparations pour nourrissons sans lactose, à base de protéines du lait

	(14) Poisson préparé ou chair préparée
	(15) Crème glacée; mélange pour crème glacée
	(16) Lait glacé; mélange pour lait glacé
	(17) Fromage à la crème à tartiner; fromage à la crème à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(18) Fromage fondu à tartiner; fromage fondu à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(19) Fortifiant pour lait humain
22. Gomme de cellulose	Mêmes aliments que pour la carboxyméthylcellulose sodique
23. Esters citriques des mono- et diglycérides	(1) Préparations pour nourrissons à base d'acides aminés cristallisés ou d'hydrolysats de protéines, ou des deux; préparations pour nourrissons à base de protéines entières à des fins diététiques spéciales
	(2) Aliments non normalisés
24. Furcelleran	(1) Ale; bière; bière légère; liqueur de malt; porter; stout
	(2) Aliments non normalisés
	(3) Margarine réduite en calories
	(4) Asperges en conserve; haricots jaunes en conserve; haricots verts en conserve; pois en conserve
25. Gélatine	(1) Achards (relish); cornichons à la moutarde; crème; fromage de porc; gelée de (nom du fruit) avec pectine; jambons, épaules, socs de porc, jambons pique-nique et jambons de longe préparés; lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; liant à viande ou liant à (désignation du produit de viande) lorsqu'il est vendu pour servir dans la viande préparée et dans les sous-produits de viande préparés dans lesquels il est permis d'ajouter un agent gélifiant; (nom de la volaille) en conserve; pain de viande; sous-produits de viande en pain; sous-produits de viande en pot; tête fromagée; viande en pot
	(2) Fromage cottage; fromage cottage en crème
	(3) Sorbet laitier
	(4) Crème sure
	(5) Aliments non normalisés
	(6) Fromage à la crème; fromage à la crème (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage conditionné à froid (indication de la variété) (avec indication des ingrédients ajoutés); préparation de fromage conditionné à froid; préparation de fromage conditionné à froid (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(7) Crème glacée; mélange pour crème glacée
	(8) Lait glacé; mélange pour lait glacé
	(9) Poisson préparé ou chair préparée
	(10) Margarine réduite en calories
	(11) Fromage à la crème à tartiner; fromage à la crème à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(12) Fromage fondu à tartiner; fromage fondu à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés)
26. Gomme gellan	(1) Confiseries non normalisées; produits de glaçage

	(2) Aspics; produits de fruits transformés non normalisés; tartinades de fruits non normalisées
	(3) Margarine réduite en calories
	(5) Produits laitiers non normalisés
	(6) Garnitures; gélatines non normalisées; mélanges pour garnitures; mélanges pour poudings; poudings; sauce à salade; sauces d'assaisonnement non normalisées; sauce vinaigrette
	(7) Mélanges pour pâtisseries; produits de boulangerie non normalisés
	(8) Glaçages; mélanges pour glaçages; sauces non normalisées; sirops de table non normalisés
	(9) Boissons non normalisées
	(10) Grignotines
	(11) Tartinades réduites en matière grasse
	(12) Lait (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait
	(13) Fortifiant pour lait humain à base d'hydrolysats de protéines
	(14) Produits liquides, à base d'isolats de protéines végétales, qui ressemblent aux produits d'œufs
	(15) Blanchisseurs à boisson
27. Gomme de guar	(1) Achards (relish); cornichons à la moutarde; crème; lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; mincemeat; pain; sauce à salade; sauce vinaigrette
	(3) Fromage cottage; fromage cottage en crème
	(4) Préparations pour nourrissons
	(5) Sorbet laitier
	(6) Aliments non normalisés
	(7) Margarine réduite en calories
	(8) Crème sure
	(9) Asperges en conserve; haricots jaunes en conserve; haricots verts en conserve; pois en conserve
	(10) Fromage à la crème; fromage à la crème (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage conditionné à froid (indication de la variété) (avec indication des ingrédients ajoutés); préparation de fromage conditionné à froid; préparation de fromage conditionné à froid (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(11) Préparations pour nourrissons à base d'acides aminés isolés ou d'hydrolysats de protéines, ou des deux
	(12) Préparations pour nourrissons sans lactose, à base de protéines du lait
	(13) Crème glacée; mélange pour crème glacée
	(14) Lait glacé; mélange pour lait glacé
	(15) Fromage à la crème à tartiner; fromage à la crème à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés)

	(16) Fromage fondu à tartiner; fromage fondu à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés)
28. Gomme sénégal	Mêmes aliments que pour la gomme arabique
29. Hydroxylécithine	(1) Produits de chocolat; produits du cacao
	(2) Aliments non normalisés
30. Hydroxypropyl cellulose	Aliments non normalisés
31. Hydroxypropyl méthylcellulose	(1) cornichons à la moutarde; achards (<i>relish</i>); lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; sauce à salade; sauce vinaigrette
	(2) Aliments non normalisés
32. Gélose de mousse d'Irlande	Mêmes aliments que pour la carraghénine
33. Gomme sterculia (Karaya)	(1) Achards (<i>relish</i>); cornichons à la moutarde; lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; lait (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; sauce à salade; sauce vinaigrette
	(2) Fromage cottage; fromage cottage en crème
	(3) Sorbet laitier
	(4) Aliments non normalisés
	(5) Margarine réduite en calories
	(6) Crème glacée; mélange pour crème glacée
	(7) Lait glacé; mélange pour lait glacé
34. Mono- et diglycérides lactylés	(1) Shortening
	(2) Aliments non normalisés
	(3) Yogourt fouetté
35. Esters lactyliques d'acides gras	(1) Aliments non normalisés
36. Lécithine	(1) Achards (<i>relish</i>); cornichons à la moutarde; crème; lait (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme); lait écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; lait partiellement écrémé (indication de l'arôme); lait partiellement écrémé (indication de l'arôme) additionné de solides du lait; pain

	(2) Mélange pour lait glacé; lait glacé
	(3) Préparations pour nourrissons
	(4) Sorbet laitier
	(5) Aliments non normalisés
	(6) Margarine
	(7) Margarine réduite en calories
	(8) Fromage fondu à tartiner; fromage fondu à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage fondu (indication de la variété); fromage fondu (indication de la variété) (avec indication des ingrédients ajoutés); préparation de fromage fondu; préparation de fromage fondu (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(9) Crème glacée; mélange pour crème glacée
	(10) Poudre de lait
	(11) Produits de chocolat; produits du cacao
	(12) Fortifiant pour lait humain
37. Gomme de caroubier	Mêmes aliments que pour la gomme de caroube
38. Chlorure de magnésium	Tofu
39. Méthylcellulose	(1) Ale; bière; bière légère; liqueur de malt; porter; sauce à salade; sauce vinaigrette; stout
	(2) Aliments non normalisés
40. Cellulose méthyl-éthyl-ique	Aliments non normalisés
41. Monoglycérides	(1) Crème; pain; pâte de poisson

	(2) Produits de chocolat; produits du cacao
	(3) Mélange pour crème glacée; mélange pour lait glacé
	(4) Fromage cottage en crème
	(5) Préparations pour nourrissons
	(6) Boyaux de saucisse
	(7) Margarine
	(8) Sorbet laitier
	(9) Shortening
	(10) Crème sure
	(11) Aliments non normalisés
	(12) Fromage fondu à tartiner; fromage fondu à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés); fromage fondu (indication de la variété); fromage fondu (indication de la variété) (avec indication des ingrédients ajoutés); préparation de fromage fondu; préparation de fromage fondu (avec indication des ingrédients ajoutés)
	(13) Viande préparée; sous-produits de viande préparés; viande conservée; sous-produits de viande conservés; saucisse; pain de viande; pain de sous-produits de viande; pain de viande et de sous-produits de viande; liant à viande; viande de volaille préparée; sous-produits de viande de volaille préparés; viande de volaille conservée; sous-produits de viande de volaille conservés; tête en fromage; produits de poisson non normalisés
	(14) Fortifiant pour lait humain
42. Mono- et diglycérides	(1) Crème; pain; pâte de poisson
	(2) Produits de chocolat; produits du cacao
	(3) Mélange pour crème glacée; mélange pour lait glacé

	(4) Fromage cottage; fromage cottage en crème
	(5) Préparations pour nourrissons
	(6) Boyaux de saucisse
	(7) Margarine
	(8) Sorbet laitier
	(8) Shortening
	(9) Crème sure
	(10) Aliments non normalisés
	(11) Fromage fondu à tartiner; fromage fondu à tartiner (avec indication des ingrédients ajoutés); Fromage fondu (indication de la variété); fromage fondu (indication de la variété) (avec indication des ingrédients ajoutés); préparation de fromage fondu; préparation de fromage fondu (avec indication des ingrédients ajoutés)

8. Mousses

8.1. Introduction

Le terme « mousse » vient probablement du vieux français « molse » qui désigne une plante rase et douce sans fleur qui forme une couche épaisse. Ce terme désigne également aujourd'hui un système complexe constitué d'un milieu liquide ou semi-solide appelé phase continue, intimement mêlé à du gaz. Le gaz (souvent de l'air) est donc dispersé en de nombreuses bulles ; on parle de la phase dispersée.

D'un point de vue thermodynamique, une mousse est instable (Prins, 1988). En pratique, on constate cependant des durées de vie qui peuvent atteindre plusieurs jours, voire plusieurs mois. La stabilisation dynamique d'un tel système dépend à la fois du mode de dispersion du gaz dans la phase continue et du savoir-faire du formateur à qui revient le choix des stabilisants, ainsi que du mode de stabilisation. Par exemple, la crème glacée qui contient environ 50% de gaz est stabilisée par la congélation alors que le biscuit est stabilisé par la cuisson.

Cependant, il faut signaler que la fabrication des mousses est restée jusqu'à un passé encore récent un savoir-faire empirique et traditionnel. Il n'y a qu'à partir de la deuxième moitié du 20ème siècle que la production des mousses, appelée encore le foisonnement, a fait l'objet d'études scientifiques.

8.2. Principes de formation de mousses

Depuis quelques années, le marché des produits alimentaires ayant une texture de mousse est en pleine expansion. La présence du gaz induit une meilleure sensation dans la bouche et développe de nouvelles propriétés de texture : légèreté et tartinabilité. Les produits avec une telle texture se trouvent aussi bien les domaines de la pâtisserie, de la confiserie ou des produits laitiers, que ceux des produits à base de viande, de poissons ou de légumes. Au-delà d'un phénomène de mode, l'incorporation de gaz permet de donner aux produits des propriétés sensorielles originales appréciées par les consommateurs.

De plus, l'intérêt économique de ces produits à forte valeur ajoutée justifie leur développement. Ainsi, dans le but de satisfaire le choix des consommateurs et de leur proposer des produits innovants allégés ou encore sans matière grasse, un intérêt particulier est de plus

en plus porté à l'étude des mécanismes de dispersion et de stabilisation de la phase gaz. En effet, les aliments sous forme de mousse représentent également des aliments à basses calories pour le même volume, ce qui est apprécié par les consommateurs. Cependant, la maîtrise de cette opération nécessite la compréhension des interactions entre d'une part, les différents ingrédients de la formulation et d'autre part, entre la formulation et le procédé de fabrication. Ces interactions affectent les paramètres clés de ce procédé à savoir, la fraction volumique du gaz incorporée dans le produit, la taille et la distribution des bulles au sein de la phase continue qui définissent la microstructure de la mousse et la stabilité du produit foisonné au cours du temps qui sont en rapport direct avec la qualité finale de la mousse.

8.3. Définition et caractéristiques des mousses alimentaires

Par définition, une mousse alimentaire est une dispersion spatialement homogène de bulles de gaz dans une phase alimentaire continue aqueuse (boissons gazeuses), grasse (mousse au chocolat) ou encore émulsionnée (mousses laitières).

Les mousses alimentaires peuvent être classées selon des critères différents, en fonction de leurs propriétés physiques, leur microstructure ou leur stabilité :

- La distinction entre une mousse liquide et une mousse solide est basée sur l'état physique de la phase continue. Une mousse liquide est un amas serré de bulles qui se forment par exemple à la surface de la bière ou autres boissons. Deux bulles de gaz sont séparées par un film de liquide. Trois films liquides se rejoignent le long d'une ligne appelée « bord de Plateau ». Quatre bords de Plateau se rejoignent en un point appelé sommet.

Une mousse solide provient d'une mousse liquide après « solidification » du liquide. Celle-ci peut être obtenue par différentes voies selon la nature du liquide : solidification (par exemple au cours d'une trempée thermique), polymérisation, gélification... Lorsque les films liquides séparant les bulles de la mousse liquide survivent à la solidification, on parle de mousse fermée. Dans le cas contraire, on parle de mousse ouverte. Le pain est un exemple de mousse solide : la pâte s'est solidifiée lors de la cuisson. La mie de la plupart des pains est une mousse ouverte qui sèche assez vite car l'air circule en son sein. Toutefois, les mies de certains pains sont des mousses fermées : ces pains sèchent beaucoup moins vite, même une fois entamés.

- Une autre distinction très répandue est celle faite entre des mousses humides à bulles sphériques et des mousses sèches à bulles polyédriques. Elle est étroitement liée à la fraction volumique du gaz incorporée dans la phase continue. D'une manière générale, les mousses humides contiennent moins de 70% à 80% de gaz alors que les mousses sèches sont davantage aérées et présentent des structures de bulles différentes selon le niveau des interactions entre les bulles.
- Enfin, selon leur stabilité, on distingue les mousses éphémères des mousses durables. C'est l'exemple de la mousse de bière qui ne persiste que quelques secondes alors que les mousses laitières ont une durée de vie plus longue de plusieurs jours ou plus, grâce à la structuration de la phase continue qui limite la déstabilisation de la mousse. Cependant, dans cette thèse nous nous intéresserons aux mousses liquides ou semi solides à bulles sphériques et stables au moins sur 24 heures.

8.4. Instabilité d'une mousse

Comme définie précédemment, une mousse est une dispersion de bulles de gaz dans une phase continue liquide, solide ou semi-solide. Ainsi, il s'agit d'un système au minimum biphasique avec un mélange de deux phases non miscibles dont les masses volumiques et les viscosités sont très différentes et qui est instable d'un point de vue thermodynamique (Dickinson, 1992). Autrement dit, les bulles dispersées constituent autant de points de haute énergie matérialisés par des tensions de surface très élevées. Ainsi, la mousse tend à se déstabiliser pour revenir à un état minimal d'énergie en limitant la surface de contact des bulles avec la phase continue, induisant la formation de deux phases distinctes. En l'absence des mécanismes capables de ralentir voire d'inhiber la séparation des phases, le film liquide qui entoure les bulles de gaz continue à s'amincir jusqu'à sa rupture induisant la destruction de la mousse.

8.4.1. Le drainage

Le drainage d'une mousse n'est pas nécessairement un processus de destruction de la mousse. En effet, le drainage contribue à l'amincissement du film interfacial, mais ne provoque pas sa rupture. Deux phénomènes sont à l'origine du drainage : les effets de capillarité et la gravitation.

8.4.2. Le crémage

C'est un phénomène qui se traduit par le mouvement ascendant des bulles, régi par la loi de Stokes pour une bulle isolée. Cette relation est basée sur la différence de densité entre la phase continue et la phase dispersée selon l'équation.

$$v_0 = \frac{2}{9} \frac{(\rho - \rho_0) g}{\eta} r^2$$

Où :

r = rayon de la particule supposé sphérique

ρ = densité de la particule

ρ_0 = densité de la phase dispersante

η = coefficient de viscosité de la phase dispersante

Le crémage aboutit à la formation d'une couche concentrée en bulles à la surface. Il peut être ralenti en diminuant la taille des bulles, en diminuant la différence de densité ou en augmentant la viscosité de la phase continue. Dans une mousse, l'encombrement stérique entre les bulles se traduit par une diminution de la vitesse de crémage.

8.4.3. Le disproportionnement

C'est un phénomène qui correspond à une évolution lente de la distribution des tailles des bulles vers les tailles les plus élevées. Il s'agit d'un phénomène d'origine thermodynamique lié à la pression de Laplace (ΔP). En effet, à l'intérieur d'une bulle, la pression est supérieure à la pression extérieure. Cette différence de pression, appelée pression de Laplace, est d'autant plus forte que le diamètre de la bulle (d) est faible et que la tension interfaciale (σ) est grande. Cette pression est donnée par l'équation.

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{d}$$

La différence de potentiels chimiques résultant des effets de surface représente la force motrice du phénomène de diffusion du gaz. En effet, le gaz soluble dans la phase continue diffuse des petites aux grandes bulles. La disparition des petites bulles au profit des plus grosses s'appelle le disproportionnement ou encore le mûrissement d'Ostwald.

8.4.4. La coalescence

La coalescence est l'inverse de l'étape de dispersion et se traduit par un effet marquant sur le plan sensoriel. Deux bulles au moins vont fusionner pour former une bulle plus grosse.

L'origine de ce phénomène est la rupture du film liquide lorsque il atteint une épaisseur critique très fine.

On retiendra que les phénomènes de déstabilisation sont à éviter lors de la production des mousses. Au fait, la stabilité d'une mousse dans le temps s'obtient en premier lieu par une rigidification des interfaces gaz-liquide grâce à la formation d'une couche adsorbée cohésive ou d'un film interfacial incluant soit des protéines, soit des surfactants, soit un mélange des deux. Ce phénomène peut être complété par une action de la phase continue qui consiste à former des réseaux stables qui vont ralentir ou inhiber la déstabilisation, voire figer la phase continue.

8.4.5. Processus de stabilisation des mousses

Globalement, la stabilité d'une mousse est favorisée par une faible teneur en phase dispersée, une réduction de la taille des bulles, une augmentation de la viscosité et de l'élasticité de la phase continue. On peut dire que les mécanismes capables de ralentir ou d'inhiber la déstabilisation des mousses peuvent être de quatre natures : rhéologique, stérique, électrostatique et électrostérique.

- **La stabilisation rhéologique** consiste à incorporer un ou plusieurs additifs qui ne s'adsorbent pas aux interfaces gaz-liquide et qui permettent d'augmenter la viscosité, voire de gélifier ou de solidifier la phase continue, tels que des polysaccharides, de manière à ce que les bulles dispersées soient moins mobiles et que leur probabilité de mise en contact diminue
- **La stabilisation stérique** est une méthode de stabilisation dans laquelle des macromolécules tels que les polymères amphiphiles, sont ajoutés. Ces macromolécules s'adsorbent à l'interface des bulles et forment des membranes qui constituent une barrière physique qui augmente la distance entre les bulles. Ce phénomène peut être interprété de deux manières : soit par un effet entropique, parce que les chaînes adsorbées se compriment, en réduisant leur volume, ce qui entraîne une réduction de l'entropie et provoque la répulsion désirée des bulles ; soit par une répulsion osmotique basée sur l'interpénétration des couches adsorbées, qui provoque une augmentation de la concentration en segments polymères dans la région de recouvrement. En conséquence, la pression osmotique dans cette région augmente, ce qui tend à séparer les bulles entre elles. Ce type de stabilisation peut aussi se produire par l'ajout de particules solides comme la silice, qui s'adsorbent également aux interfaces gaz-liquide et les stabilisent.

○ **La stabilisation électrostatique** résulte du fait que dans un milieu aqueux, une bulle comme une particule acquiert une charge électrique en surface qui dépend de sa structure, de la présence de groupements ionisables et/ou de l'adsorption sélective d'ions présents dans le milieu. Il apparaît alors une charge superficielle, positive ou négative selon le pH du milieu. Les ions avec une charge de signe opposé à celle de la particule (contre-ions) vont se concentrer autour de sa surface, tandis que les ions avec la charge de même signe (co-ions) seront repoussés vers l'extérieur. Loin de la surface, la concentration en ions positifs et négatifs est la même, ce qui induit un milieu électriquement neutre. Lorsque deux particules chargées s'approchent, l'interpénétration des doubles couches électriques va générer un potentiel de répulsion électrostatique. L'ajout d'un sel au système fait augmenter la force ionique, ce qui comprime la double couche, réduit la portée de la répulsion et peut favoriser la coalescence. La présence d'espèces adsorbées chargées comme des tensioactifs ioniques, peut évidemment produire le même effet, en générant une zone de charge nette non nulle près de l'interface et la répulsion correspondante.

○ Enfin, **la stabilisation électrostérique** correspond à une combinaison des deux effets précédents, provoquée par des macromolécules présentant des groupements ioniques distribués dans la chaîne principale ou dans les ramifications. Ces molécules apportent à la particule un effet stérique à courte portée et un effet électrostatique à longue portée.

(Hamieh 2000)(Dickinson and Bergensdhl 2004)(Mainard and Jacob 1827)(Graham 2008)(Walstra 2003)

Références bibliographiques

(Myers 1999)Dickinson E, Bergensdhl B (2004) Food Colloids Proteins, Lipids and Polysaccharides.

Cambridge

Graham D (2008) Descriptions formelles pour penser ... et pour la formulation. 1857:11–14

Hamieh T (2000) Physico-chimie des colloïdes. pp 1–80

Mainard M, Jacob D (1827) Comprendre. La mesure de taille de nanoparticules par diffusion dynamique de la lumière. Cah Tech 1827:40–44

Myers D (1999) SURFACES, INTERFACES, AND COLLOIDS

Walstra P (2003) Physical Chemistry of Foods