

Journée d'actualisation des connaissances

Gembloux – 5 mai 2004

Dr Ir Christophe BLECKER

Unité de Technologie des Industries
Agro-alimentaires

Programme

- Volet théorique : les propriétés technofonctionnelles liées aux propriétés de surface
- Volet pratique : les outils de la tensiométrie permettant d'aborder la complexité de certains systèmes alimentaires

La Technofonctionnalité

- Les propriétés technofonctionnelles sont des propriétés physico-chimiques qui influencent la structure, l'aspect, la texture, la viscosité, la perception en bouche ou la rétention d'arôme du produit alimentaire



Propriétés technofonctionnelles liées aux propriétés de surface

- Propriétés émulsifiantes : sodas, sauces, margarines, charcuteries, ...
 - Propriétés moussantes : mousses au chocolat, mousses de yaourt, pâtisseries, ...
- ⇒ Protéines, mono et diglycérides, phospholipides, sucroesters, ...

Comment évaluer ce type de propriétés ?

- Modèles alimentaires
- Tests simplifiés, par exemple, la détermination de la capacité émulsifiante
- Etude des propriétés tensioactives qui gouvernent ces propriétés (étude de base)

Tension de surface

- Force par unité de longueur qui s'oppose à l'accroissement de surface (mN/m)
- Réside dans la distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules à la surface
- Assure la cohésion des molécules (~ peau du liquide !)
- Travail qu'il faut fournir pour produire un accroissement unitaire de surface

$$dW = F \cdot dx = \gamma \cdot dA \quad \longrightarrow \quad \gamma = dW/dA$$

Tension interfaciale

- Entre deux phases (la tension superficielle en est un cas particulier)
- Dépend de la force d'attraction des molécules de la phase 1 entre elles (γ_1), de la forces d'attraction des molécules de la phase 2 entre elles (γ_2) et de la force d'attraction entre les molécules des phases 1 et 2 entre elles (γ_{12})

Signification thermodynamique de la tension interfaciale

- Interface stable si énergie libre de sa formation positive
- Pour toute modification réversible, la variation d'énergie interne d'un système s'écrit :

$$dE = dQ + dW = T.dS + dW$$

$$dE = T.dS - p.dV + \sum \mu_i.dn_i + \gamma.dA$$

- D'autre part, l'énergie libre de Gibbs est définie par

$$G = H - T.S = E + p.V - T.S$$

- En différenciant cette relation et en substituant dE par la relation (1), on obtient

$$dG = -S.dT + P.dV + \sum \mu_i.dn_i + \gamma.dA$$

→ à T, V , composition de l'interface constants

$$\gamma = dG/dA$$

Equations fondamentales

- Equation de Laplace (décrit la différence de pression qui existe à travers les interfaces courbes)

$$\Delta P = \gamma \cdot (1/r_1 + 1/r_2)$$

Pour une interface sphérique $r_1 = r_2 = r$ donc

$$\Delta P = 2\gamma/r$$

$$dG = 8\pi \cdot r \cdot \gamma \cdot dr \quad dV = 4\pi \cdot r^2 \cdot dr$$

à l'équilibre $dG = dV \cdot \Delta P$

$$8\pi \cdot r \cdot \gamma \cdot dr = 4\pi \cdot r^2 \cdot dr \cdot \Delta P \quad \Rightarrow \quad \Delta P = 2\gamma/r$$

- Relation entre la tension superficielle et la température

$$G = H - T.S$$

Pour une surface unitaire, on a

$$G^s = H^s - T.S^s$$

En écrivant les dérivées partielles par rapport à T

$$(\delta G^s / \delta T)_p = (\delta \gamma / \delta T)_p = -S^s$$

$$\Rightarrow \gamma = H^s + T. (\delta \gamma / \delta T)_p$$

Adsorption aux interfaces

- L'adsorption de molécules amphiphiles à l'interface modifie l'énergie libre et donc la tension interfaciale (abaissement)
- Equation de Gibbs (exprime la relation qui existe entre la tension interfaciale et l'adsorption de molécules à l'interface)

Pour un processus réversible et à température constante, on peut démontrer que

$$A.d\gamma + \sum n_i^s.d\mu_i = 0$$

En définissant une grandeur $\Gamma_i = n_i^s/A$ appelée excès de surface, on obtient

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i \quad (\text{isotherme d'adsorption de Gibbs})$$

Pour un solvant 1 et un soluté 2, l'équation s'écrit

$$d\gamma = - \Gamma_1 \cdot d\mu_1 - \Gamma_2 \cdot d\mu_2$$

Pour des solutions diluées

$$\Gamma_2 = -1/(2.R.T) \cdot (d\gamma/d \ln c_2)$$

Monocouches

- Compressibilité et élasticité de surface

Module de compressibilité correspond est défini par

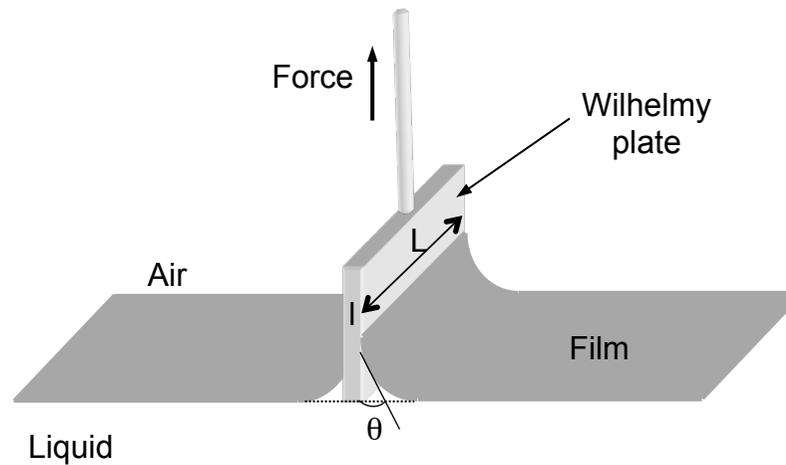
$$C_s = - dA/d\Pi \cdot 1/A \quad \text{où} \quad \Pi = \gamma_0 - \gamma$$

Module d'élasticité = inverse du module de compressibilité

$$E = 1/C_s$$

Techniques utilisées en tensiométrie

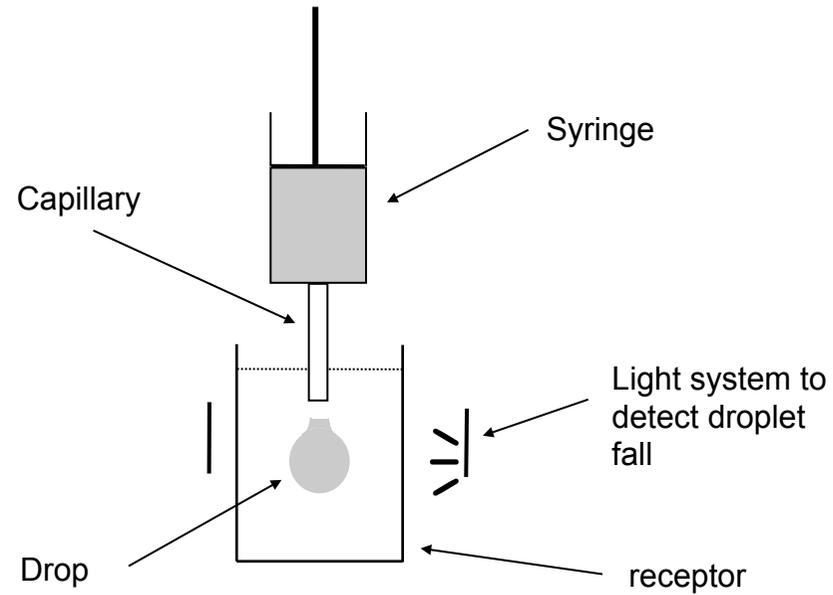
- Tensiomètre à lame de Wilhelmy – anneau de du Noüy



Mesure de force

$$\gamma = F / (2L \cdot \cos \theta)$$

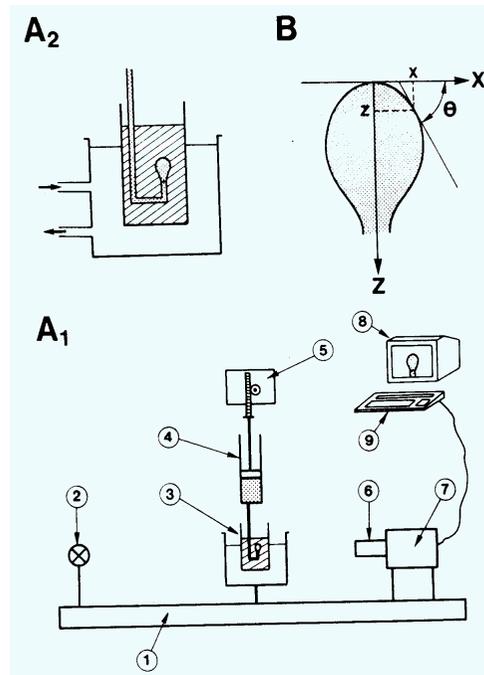
- Tensiomètre à volume de goutte



Cohésion

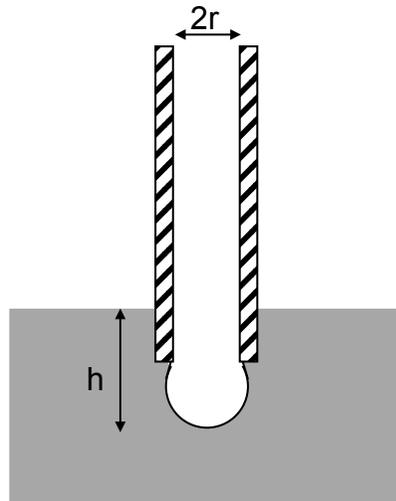
$$\gamma = V \cdot \Delta\rho \cdot g / (2\pi \cdot r \cdot f)$$

- Tensiomètre à goutte montante (ou pendante)



Loi de Laplace $1/x \cdot d(x \sin \theta)/dx = 2/b - (\Delta\rho \cdot g \cdot z)/\gamma$

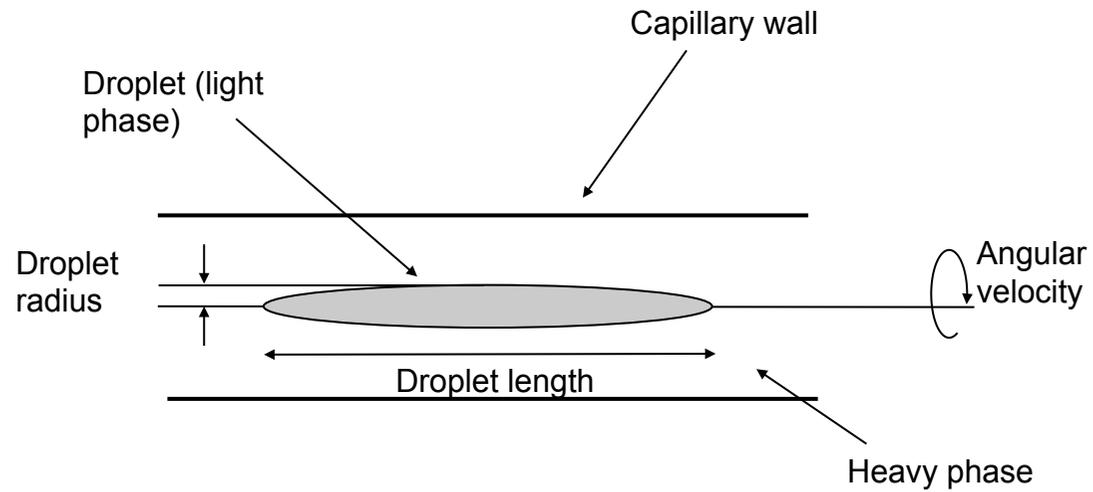
- Tensiomètre à pression maximale de bulle



Loi de Laplace

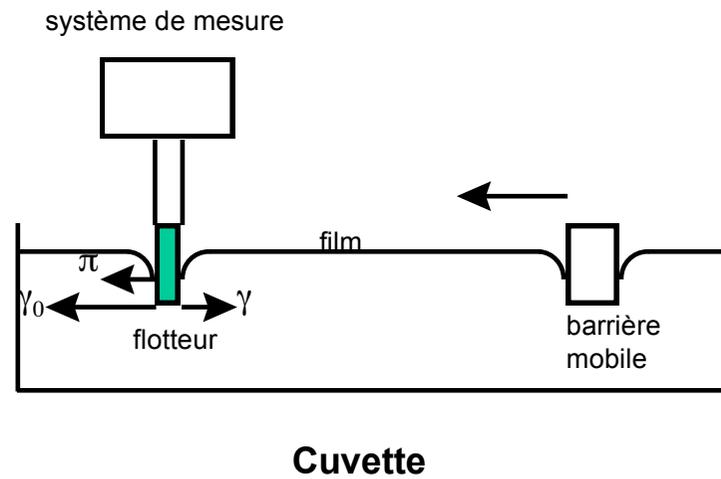
$$P = 2\gamma/r + \Delta\rho.g.h$$

- Tensiomètre à goutte tournante



$$\gamma = \frac{1}{4} r^3 \cdot \Delta\rho \cdot \omega$$

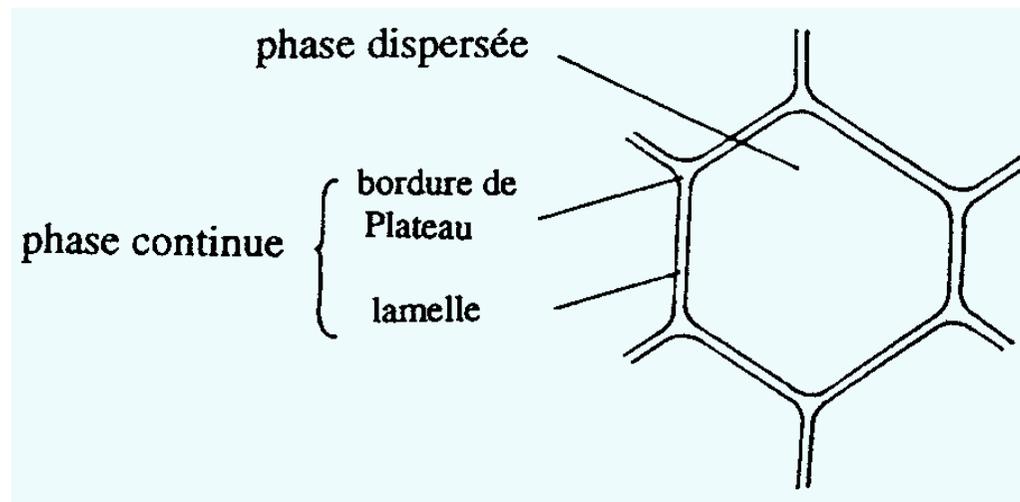
- Balance à film de Langmuir



Isotherme de compression (Π en fonction de A)

Propriétés moussantes

- Une mousse peut être définie comme un système biphasique constitué de bulles d'air séparées par un mince film (lamelle) liquide



- Formation des mousses : capacité moussante

→ Quantité d'aire interfaciale que l'agent tensioactif est capable de créer par unité de masse (concentration)

Insufflation d'air (0.01 – 2% protéines)

Battage (3 – 40% protéines)

Agitation (1% protéines)

Propriétés requises : s'adsorber rapidement à l'interface air-eau, subir un changement rapide de conformation (déploiement partiel) et un réarrangement (réorientation) à l'interface

- Stabilisation des mousses : stabilité moussante

→ Aptitude à stabiliser la mousse contre les contraintes mécaniques et gravitationnelles

Drainage gravitationnel

Drainage capillaire

Perturbations mécaniques

Propriétés requises : former un film cohésif à l'interface air-eau (propriétés d'élasticité)

Propriétés émulsifiantes

- Une émulsion est une dispersion de deux liquides non-miscibles : l'un se trouve sous la forme de petites gouttelettes dispersées, et l'autre sous la forme d'une phase continue dispersante
- Pour créer une émulsion, les deux liquides doivent être amenés en contact intime par l'apport d'une certaine quantité d'énergie. L'énergie nécessaire doit être supérieure à l'énergie de surface qui résulte de leur mixtion

- Formation des émulsions : capacité émulsifiante

→ Volume d'huile qui peut être émulsifié par une prise d'essai standard avant inversion de phase (passage d'une émulsion huile dans eau à une émulsion eau dans huile)

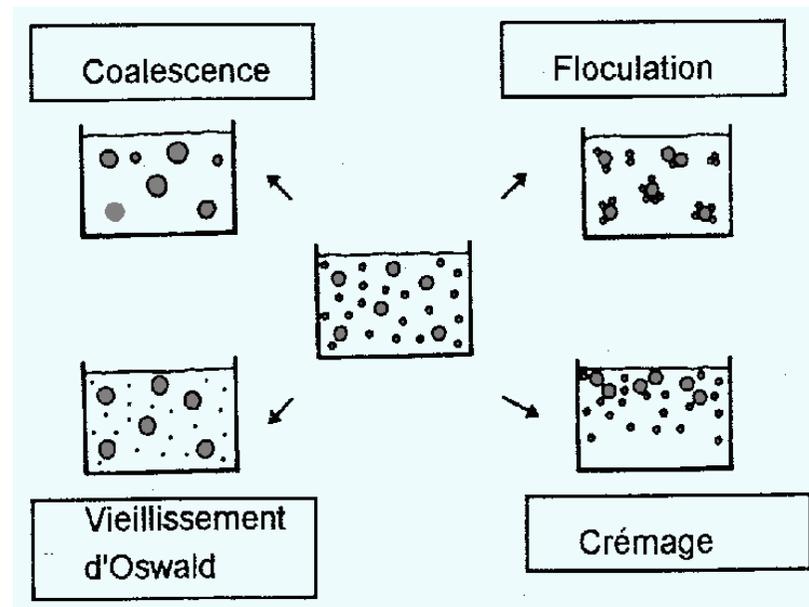
Changement de viscosité (bruit du mixer)

Modification de l'apparence (colorant soluble dans huile)

Augmentation de la résistance électrique

- Stabilisation des émulsions : stabilité émulsifiante

➔ Aptitude à garder l'émulsion inchangée pendant un certain temps



Coalescence : Théorie DLVO

Forces qui favorisent la coalescence <> Forces qui inhibent la coalescence

Van Der Waals <> Répulsions électrostatiques
Répulsions stériques

Crémage : Loi de Stokes

$$V = \frac{2r^2 \cdot \Delta\rho \cdot g}{9\mu}$$

Méthode de formation de l'émulsion (turbulence) pour obtenir des gouttelettes très petites

Floculation : agrégation des globules par interaction des molécules adsorbées

Si forces faibles, les gouttelettes peuvent être redispersées par agitation

Vieillissement d'Oswald : peu d'impact sur la stabilité des émulsions contenant des protéines

Méthodes pour estimer la stabilité

- Détermination de distribution de taille des globules
- Estimation de la séparation de phase
- Tests de vieillissements accélérés

Propriétés liées aux propriétés de surface

<i>Propriétés fonctionnelles</i>	<i>Mécanismes physico-chimiques</i>	<i>Aspects moléculaires</i>
Propriétés moussantes capacité	Abaissement de la tension de surface (vitesse d'adsorption, réarrangement à l'interface air-eau)	Hydrophobicité, effets électrostatiques
Propriétés moussantes stabilité	Formation d'un film cohésif élastique à l'interface air-eau	Flexibilité des molécules, interactions intermoléculaires
Propriétés émulsifiantes capacité	Abaissement de la tension interfaciale (vitesse d'adsorption, réarrangement à l'interface huile-eau)	Hydrophobicité de surface
Propriétés émulsifiantes activité et stabilité	Répulsions électrostatiques et stériques, viscosité de la phase dispersante	