

Propriétés physicochimiques et rhéologiques d'un mélange aqueux de biopolymères et d'un tensioactif non ionique

M. Rebiha¹, N. Moulai-Mostefa^{1,2}, A. Hadj Sadok¹

¹ LAFPC, Université de Blida, BP. 270 Route de Soumaa, 09000 Blida, Algérie

² LME, Université de Médéa, Ain D'Heb, 26001 Médéa, Algérie

Accepté le: 13/09/2011

ملخص

في هذا العمل نهتم بتأثير تراكيز كل من الزنتان، كازينات الصوديوم، والتوين 20 على الخصائص الريولوجية، الزيتاميتريية و السطحية لخليط منها في وسط مائي عند درجة حموضة معتدلة. ولقد تبين من خلال استخدام منهجية التصميم التجريبي، وجود تفاعلات تنافر للفصل بين البوليمرات الحيوية مولدة ضعف في معامل اللزوجة $G'0$ و بالمثل إضعاف في النظام الكولويدي. في هذه الحالة، لوحظ نقص في احتمال زيتا، والذي يسمح بافتراض ان تفاعلات التنافر الكهروستاتيكية بين الأنواع الأنيونية (سالين الشحنة) ليست مسؤولة عن تخفيف الهيكلة. علاوة على ذلك، لوحظ أن الخصائص السطحية للخليط تعتمد فقط على تركيز توين 20.

الكلمات المفتاحية: البوليمرات الحيوية - توين 20 - الريولوجيا - الخصائص السطحية - احتمال زيتا.

Résumé

Dans ce travail, on s'intéresse à l'effet des concentrations du xanthane, du caséinate de sodium et du tween 20 sur les propriétés rhéologiques, zétamétriques et de surface de leurs mélanges, dans un milieu aqueux à pH neutre. Il a été mis en évidence, à l'issue de l'utilisation de la méthodologie des plans d'expériences, de l'existence des interactions répulsives de ségrégation entre les biopolymères, générant un affaiblissement du module de conservation viscoélastique, $G'0$ et par la même une fragilisation de la structure du système colloïdal. Dans cette situation, il a été observé que le potentiel zéta diminue, ce qui laisse supposer que les interactions répulsives électrostatiques entre les deux espèces anioniques ne sont pas responsables du relâchement de la structure. Par ailleurs, il a été observé que la tension de surface du mélange dépend essentiellement de la concentration du tween 20.

Mots clés : Biopolymères - Tween 20 – Rhéologie - Tension de surface - Potentiel zéta.

Abstract

In this work, the effects of xanthan, sodium caseinate and tween 20 concentrations on the rheological, zeta potential and surface properties of their mixtures were investigated, in an aqueous medium at neutral pH. Using an experimental design, it was shown the existence of repulsive interactions of segregation between biopolymers, generating a weakening of the viscoelastic modulus, $G'0$ and consequently an embrittlement of the structure of the colloidal system. In this situation, it was observed that the zeta potential decreases, which lets suppose that the electrostatic repulsive interactions between the two anion species are not responsible for the structure relaxation. In addition, it was observed that the surface tension of the mixture depends only on the concentration of tween 20.

Key words: Biopolymers - Tween 20 – Rheology - Surface tension - Zeta Potential

Auteur correspondant : m_rebiha@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

Les protéines et les polysaccharides suscitent de plus en plus l'intérêt des industriels alimentaire et autres, en raison de leur potentialité d'améliorer la texture, la stabilité et l'aspect diététique des produits à structure complexe [1]. Toutefois, la présence de ces deux espèces polymériques dans un même système, peut engendrer des phénomènes de séparation de phases, soit par incompatibilité thermodynamique [2] ou par floculation par déplétion [3]. Ainsi, il est indispensable de comprendre les mécanismes pour réguler les interactions entre ces espèces et contribuer à l'amélioration des propriétés physiques des produits formulés [4,5]. Dans un milieu aqueux, la séparation de phases due à l'incompatibilité thermodynamique se traduit par des interactions répulsives mutuelles de ségrégation des macromolécules des deux biopolymères, par effet du volume exclu, auquel cas, les interactions polysaccharide-polysaccharide ou protéine-protéine sont suffisamment élevées par rapport aux interactions biopolymère-solvant [4]. Ces conditions d'incompatibilité dépendent de plusieurs facteurs, notamment, de la température, du pH, de la force ionique, de la concentration, et de la conformation des biopolymères [6, 7]. En revanche, dans le cas de la floculation par déplétion, le polymère non adsorbant s'exclut de l'espace interne de deux particules colloïdales, lorsque leur surface de séparation devient plus petite que la taille de la chaîne de ce polymère. Ceci conduit à la naissance d'une différence de pression osmotique et par la même à la floculation des deux particules, pouvant enregistrer une séparation de phases [8]. Par ailleurs, divers auteurs ont étudié la stabilité des systèmes à base de protéines par l'introduction dans leurs mélanges de tensioactifs de faible poids moléculaire [9, 10]. Il a été montré que les deux espèces rentrent en compétition pour l'interface et

que les tensioactifs sont susceptibles de déplacer les protéines dans la phase aqueuse. Pour notre part, on s'intéresse à l'effet propre que peut engendrer la présence de protéines et biopolymères sur le comportement rhéologique et électrocinétique de leur mélange.

Notre intérêt s'est porté sur le caséinate de sodium, protéine très utilisée de par ses propriétés émulsifiantes et sa structure macromoléculaire et la gomme xanthane. Des travaux sur les mélanges de caséinate de sodium et de gomme xanthane, à pH neutre, ont été réalisés en utilisant la viscosité apparente, la microscopie confocale [11] et la diffusion de lumière [12] dans le but de déterminer le comportement de phases de leur mélange. Il a été trouvé que les deux polymères présents dans la solution produisent une séparation de phases quand la concentration du xanthane est de l'ordre de 0.5 % et celle du caséinate de sodium de l'ordre de 5 % en masse. A ces deux excipients, on adjoint un tensioactif non ionique (Tween 20), du fait de ses excellentes propriétés de surface et de son bas poids moléculaire. Selon les travaux de Dickinson et al. [13] sur les émulsions alimentaires, une concentration en tween 20 de l'ordre de 0.25% est suffisante pour obtenir des émulsions stables. Cependant, l'utilisation de concentrations élevées de tween provoque une déstabilisation des émulsions par floculation par déplétion par les micelles de tensioactif.

Dans une étude réalisée sur les mélanges de xanthane et de caséinate de sodium [14], nous avons mis en évidence l'effet des concentrations des deux biopolymères sur leurs propriétés rhéologiques, notamment la contrainte seuil et la viscosité plastique. Ainsi, il ressort de cette étude d'effet sur la contrainte seuil, qu'au delà d'une certaine concentration critique de caséinate de sodium qui dépend de la quantité mise en jeu de xanthane, ces deux polymères développent une interaction

répulsive, se traduisant par une diminution de la contrainte seuil, et par la même un relâchement de la structure colloïdale. Cet état de fait peut se manifester par une séparation de phases, l'une riche en caséinate de sodium et l'autre en xanthane. L'objectif de cette étude est l'évaluation de l'effet des concentrations du xanthane, du caséinate de sodium et du tween 20 sur les propriétés rhéologiques, zétamétriques et de surface de leurs mélanges, dans un milieu aqueux à pH neutre. Pour aboutir à cet objectif, une stratégie expérimentale s'appuyant sur la méthode des plans d'expérience a été utilisée.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Produits utilisés

Le caséinate de sodium, qui est une protéine anionique, est fournie par Armor Protéines (France). Le tween 20, qui est un tensioactif non ionique, est fourni par Fluka. La gomme xanthane est un biopolysaccharide anionique naturel, fournie par Rhodia (Algérie). L'azide de sodium est utilisé comme agent de conservation et il est fourni par Sigma Chemical Co.

2.2 Méthodes de mesure

La tension de surface est mesurée à l'aide d'un tensiomètre bidirectionnel de type Du Nouy 70545. La mesure des paramètres viscoélastiques a été assurée grâce à un rhéomètre de marque Paar Physica Rheolab MCR 300, qui est muni également du logiciel US 200. Des essais oscillatoires sont utilisés pour examiner les différents types de matériaux viscoélastiques. De ce test, on déduit la valeur du module G'_0 , qui est le module de conservation au repos, représenté par un palier dans la courbe de viscoélasticité donnant l'évolution du module de conservation (G') et celui de perte (G'') en fonction de la déformation. La mesure du potentiel zêta a été effectuée à l'aide d'un zétamètre de type Malvern

Zetasizer 2000. Le pilotage de cet appareil est assuré par le logiciel Zeta Mode v 1.6.

2.3 Préparation des solutions aqueuses

Les solutions aqueuses sont préparées en faisant dissoudre les quantités appropriées de caséinate de sodium, de xanthane et de tween 20, suivant la matrice d'expérience, dans de l'eau distillée, en présence de 0.01 % d'azide de sodium pour protéger la solution contre les contaminations microbiennes, à pH neutre. La dissolution des constituants est assurée à l'aide d'agitateurs magnétiques, pendant 20 heures, à température ambiante.

2.4 Méthodologie expérimentale

La démarche adoptée dans ce travail est basée sur la planification des expériences. Le recours à cette méthode des plans d'expériences permet d'obtenir des modèles prévisionnels des réponses étudiées, ainsi que les conditions optimales, et ce avec un minimum d'essais et un maximum de crédibilité [15]. Compte tenu de l'objectif visé par cette étude, à savoir la détermination des effets de trois constituants, la stratégie de planification expérimentale la plus adéquate repose sur une modélisation en surface de réponse, par un modèle d'ordre 2 tenant compte de toutes les interactions entre les facteurs.

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 \quad (1)$$

Où Y est la réponse et x_1 , x_2 et x_3 sont les facteurs.

Dans cette étude, x_1 représente la concentration massique du caséinate de sodium [1 - 6%]; x_2 représente la concentration massique du tween 20 [0 - 0.2%]; x_3 est la concentration massique de la gomme xanthane [0-0.5%]. Les domaines de variation de ces facteurs ont été déduits de la littérature [11-14]. Les réponses choisies dans cette étude pour tenir compte des interactions entre les différents constituants sont : la tension de

surface de la solution aqueuse du mélange, TS (dyne/cm); le module de conservation issu de l'étude viscoélastique, G'_0 (Pa) ; et, le potentiel Zêta, ζ (mV).

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Modélisation en surfaces de réponse

La matrice d'expériences choisie qui répond à cette stratégie est de type D-optimal. Le calcul des paramètres des modèles polynomiaux de surface de réponse s'effectue par la méthode de régression multilinéaire (MLR), en utilisant les valeurs expérimentales des réponses en fonction des concentrations des constituants.

La qualité au sens statistique des résultats obtenus à l'issue des ajustements, est conditionnée par le coefficient expliquant la variance, R^2 , et le coefficient de prédiction, Q^2 . Le premier indique à quel point le modèle explique les valeurs observées. Plus il est proche de 1, plus le modèle est bien ajusté. Le second indique la puissance prédictive du modèle. Au delà de 0.7, le modèle présente un bon pouvoir prédictif. Les expressions mathématiques de ces deux coefficients sont:

$$R^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2 - \sum e_i^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad 0 \leq R^2 \leq 1 \quad (2)$$

$$Q^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2 - \sum \left(\frac{y_i - \hat{y}_i}{1 - h_i} \right)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad 0 \leq Q^2 \leq 1 \quad (3)$$

Où y_i est la réponse mesurée au point i , \bar{y} est la moyenne de l'ensemble des réponses y_i mesurées, e_i est le résidu au point i , \hat{y}_i est la réponse prédite par le modèle au point i et, h_i la variance de prédiction au point i .

Au regard des valeurs de ces deux coefficients (Fig.1), on peut dire que les

modèles obtenus sont prédictifs, ce qui permet de déterminer, sans équivoque, les effets des trois constituants sur les réponses.

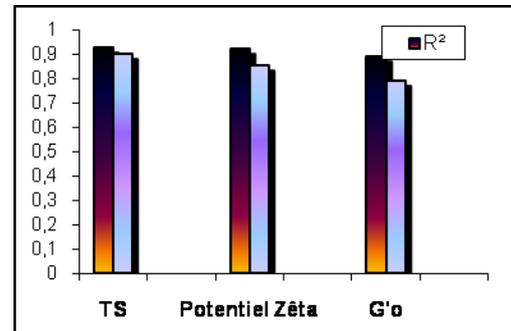


Figure 1. R^2 et Q^2 des trois modèles de surface de réponses.

Les modèles polynomiaux exprimant chaque réponse en fonction des facteurs de formulation, exprimés en coordonnées centrées réduites, s'écrivent alors :

Pour la tension de surface, TS :

$$TS = 43.42 - 2.70x_2 + 1.49x_2^2 \quad (4)$$

Pour le module de conservation G'_0 :

$$G'_0 = 5.53 - 2.4x_1 + 3.89x_3 - 3.74x_1^2 + 2.38x_3^2 - 2.52x_1x_3 \quad (5)$$

Pour le potentiel Zêta :

$$\zeta = 45.17 - 5.89x_1 + 7.92x_3 + 2.77x_1^2 - 3.37x_3^2 - 1.96x_1x_3 \quad (6)$$

3.2 Influence des facteurs sur les réponses

Au terme de la modélisation en surface de réponse, on se propose de déterminer l'effet de chaque facteur sur les propriétés de surface, viscoélastiques et électrocinétiques de la solution étudiée à l'aide d'une simulation polynomiale.

3.2.1 Sur la tension de surface

La tension de surface est un paramètre physico-chimique important, qui permet la caractérisation d'un tensioactif. Les résultats de ces mesures sont présentés dans la figure 2. On note que la tension de

surface diminue avec la concentration en tween 20. Cependant, il faut noter que cette diminution n'est pas très importante. Ceci peut être expliqué par le fait que les concentrations en tween 20 capables de réduire la tension de surface ne sont pas très élevées [0-0.2%]. Par ailleurs, les concentrations en caséinate de sodium utilisées sont supérieures à la concentration micellaire critique, ce qui expliquerait en outre, pourquoi, la tension de surface n'a pas beaucoup varié lorsqu'on a fait varier la concentration en caséinate. Le modèle de la tension de surface (Eq.2), montre clairement que cette réponse ne dépend que de la concentration du tween 20 dans le domaine de variation choisi. Donc ce dernier présente l'effet le plus caractéristique sur cette réponse (Fig.2). Ceci étant prévisible, du fait que cet élément est un fort tensioactif et son rôle principal consiste à réduire la tension de surface de la solution. Par ailleurs, la gomme xanthane n'a aucun effet sur la variation de la tension de surface.

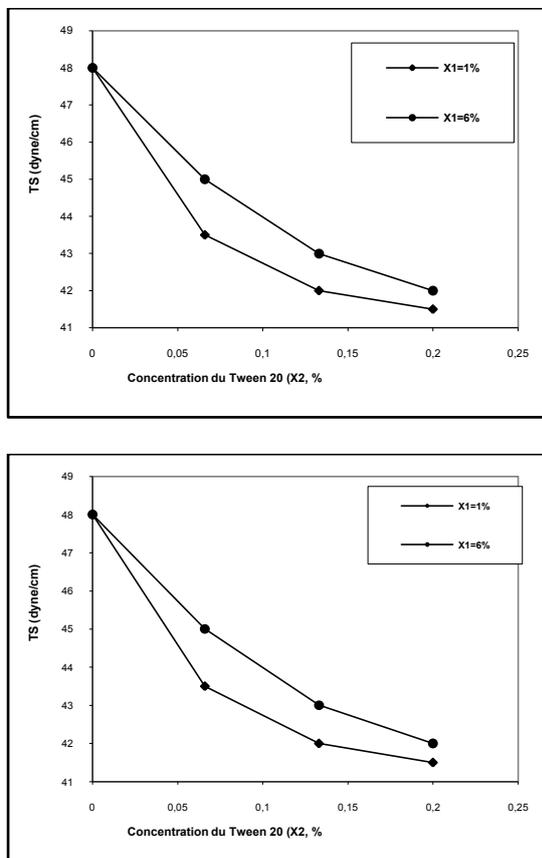


Figure 2. Courbes d'influence des facteurs sur la tension de surface.

3.2.2 Sur le module de conservation

Le module de conservation G'_0 (dans le domaine linéaire) est un paramètre rhéologique important pour l'analyse de l'état structural de la solution polymérique au repos. Il caractérise le degré de cohésion des réseaux polymériques obtenus à l'issue d'enchevêtrement ou l'interpénétration des macromolécules par effet d'interactions attractives de type de Van Der Waals ou à l'issue de leur séparation par effet d'interactions répulsives entropique ou électrostatique [16].

Le modèle (Eq.3) de la réponse G'_0 , dénote que ce paramètre rhéologique est subordonné aux concentrations du xanthane et du caséinate de sodium, comme le montre les figures 3-a et 3-b.

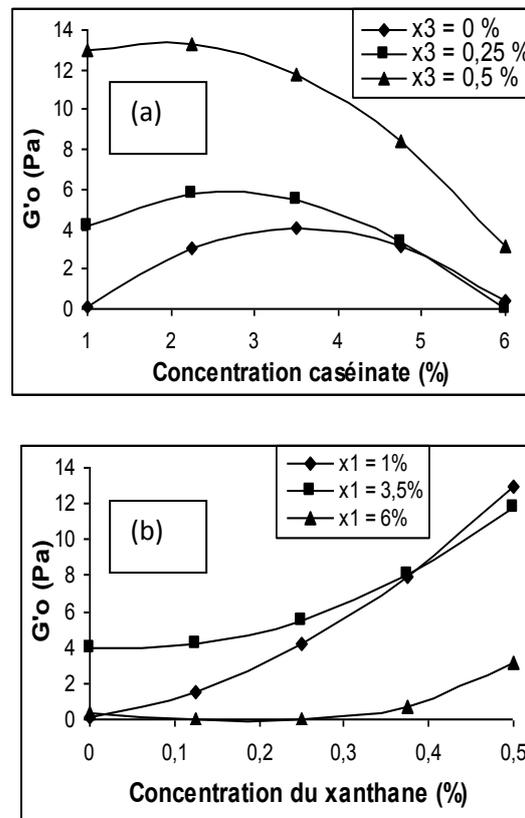


Figure 3. Courbes d'influence des facteurs sur le module de conservation G'_0 .

En outre, ces deux éléments développent une interaction négative (le coefficient, $a_{13} = -2.52$), susceptible de modifier négativement l'état structural du réseau polymérique, par affaiblissement de la structure. En effet, des figures 3-a et 3-b, on peut observer clairement que les trois courbes ne sont pas parallèles, d'où l'existence de cette interaction xanthane-caséinate influençant le module de conservation (le tween 20 n'a pas d'effet marquant sur G'_0).

Donc, lorsque la concentration du xanthane augmente (du minimum au maximum), l'effet du caséinate de sodium (Fig.3-a) devient très négatif sur la cohésion de la structure. Et lorsque le caséinate passe de la valeur minimale à la valeur maximale (Fig.3-b), le xanthane perd toutes ses propriétés épaississantes, vu que les valeurs enregistrées de G'_0 sont relativement petites.

3.2.3 Sur le potentiel Zêta

Le potentiel zêta représente la charge électrostatique que les particules acquièrent quand elles sont mises en suspension [17]. Sa mesure permet d'évaluer la part de contribution des interactions éventuelles électrostatiques répulsives sur l'affaiblissement de la rigidité de la structure, du fait que les deux polymères sont anioniques. Le xanthane a un effet positif sur le potentiel zêta (valeur absolue), au regard de la figure 4-b, particulièrement pour des concentrations faibles de caséinate. Selon Mirhosseini et al. [18] qui ont utilisé les mesures du potentiel zêta pour déterminer la stabilité d'une émulsion alimentaire, l'augmentation de la valeur absolue du potentiel zêta est due en particulier à sa charge négative. L'augmentation de la concentration en xanthane conduit à une augmentation de la charge négative de la surface suivie par une augmentation du potentiel zêta. Néanmoins, cet effet s'atténue par la présence en excès du caséinate. En conséquence, les interactions

électrostatiques répulsives dans ces conditions ne peuvent que s'affaiblir, pour laisser seul les interactions répulsives de nature entropique. Par ailleurs, en dépit du caractère légèrement anionique du caséinate, il apparaît que cet élément abaisse le potentiel zêta (Fig.4-a).

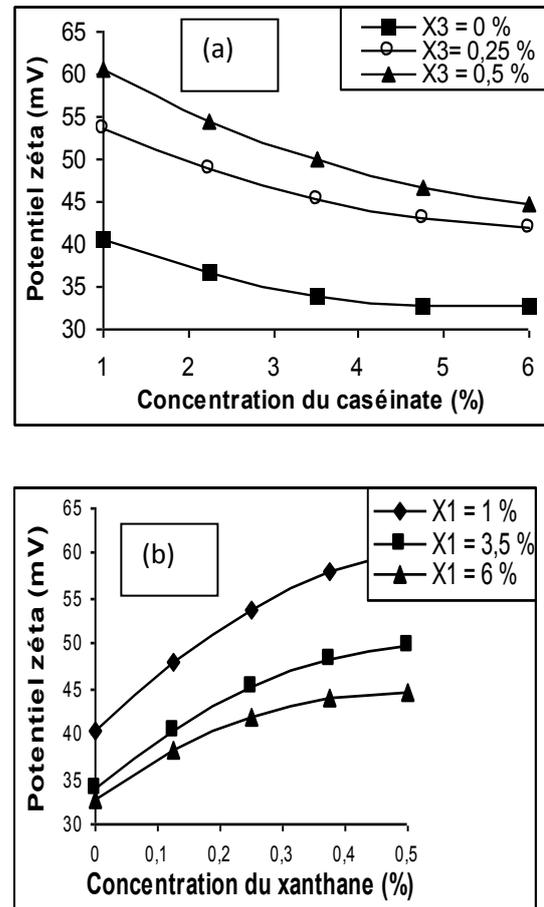


Figure 4. Courbes d'influence des facteurs sur le potentiel Zêta.

Cet abaissement du potentiel zêta est dû probablement à l'augmentation du nombre de gros agrégats formées, qui lorsqu'ils sont soumis au champ électrique, E , leur vitesse de déplacement, V , est plus faible que celle d'une sub-micelle ou d'une protéine individuelle. Ainsi, ils auront une mobilité électrophorétique, ($\mu = V/E$), plus petite et par la même un potentiel zêta plus faible.

Ainsi, à l'issue de ces constatations, on peut déduire que la formation d'assemblages micellaires de caséinate de

sodium affaiblit les interactions électrostatiques répulsives et de ce fait, le relâchement de la rigidité de la structure, observé lorsqu'on dépasse la concentration critique de caséinate, est causé par les interactions ségrégatives qui ont eu lieu entre les deux polymères par incompatibilité thermodynamique.

Donc les interactions répulsives observées, à l'issue d'étude d'effet sur le module conservation, G'_0 , entre le xanthane et le caséinate ne sont pas d'origine électrostatiques. On remarque aussi l'absence de l'effet du tween 20 sur le potentiel zêta, et ceci est dû au fait qu'il est non ionique.

4. CONCLUSION

Il ressort de cette étude d'effet sur les propriétés physico-chimiques et rhéologiques de la solution aqueuse les points importants suivants. Pour la tension de surface, le tween 20 est le facteur le plus important, susceptible de la faire abaisser de façon dominante. Les autres constituants ont un effet négligeable. En plus, il n'existe pas d'interaction double entre les constituants, pouvant modifier les propriétés de surface. Pour le module de conservation, le tween 20 a une influence négligeable sur la cohésion intermoléculaire au sein du mélange polymérique. Globalement, c'est le caséinate de sodium qui est responsable de la fragilité de la cohésion intermoléculaire. Par contre, le xanthane a toujours un effet positif sur G'_0 et donc sur la cohésion. Ainsi, il existe une interaction forte ségrégative entre le caséinate et le xanthane, présentant un effet négatif sur G'_0 et par la même sur la cohésion de la solution polymérique. Pour le potentiel zêta, l'effet du xanthane est positif. Cependant, celui du caséinate de sodium est négatif, ce qui laisse supposer que ce phénomène est dû à la différence des charges de ces deux colloïdes.

REFERENCES

- [1] Dickinson E., 1995. Emulsion stabilization by polysaccharides and protein-polysaccharide complexes. In A.M. Stephen, *Food polysaccharides and their applications*, Marcel Dekker Inc, New York, 501-515.
- [2] Grinberg V., Tolstoguzov V., 1997. Thermodynamic incompatibility of proteins and polysaccharides in solutions, *Food Hyd.*, Vol. 11 (2), 145-158.
- [3] Tuinier R., Rieger J., de Kruif C.G., 2003. Depletion-induced of phase separation in colloid-polymer mixtures, *Adv. Colloid Int. Sci.*, Vol. 103 (1), 1-31.
- [4] Dickinson E., Golding M., Povey M.J.W., 1997. Creaming and flocculation in oil-in-water emulsions containing sodium caseinate, *J. Colloid Int. Sci.*, Vol. 185 (2), 515-529.
- [5] Tolstoguzov V., 1997. Thermodynamic aspects of dough formation and functionality, *Food Hyd.*, Vol. 11 (2), 181-193.
- [6] Laneuville S.I., Paquin P., Turgeon S.L., 2000. Effect of preparation conditions on the characteristics of whey protein-xanthan gum complexes, *Food Hyd.*, Vol. 14 (4), 305-314.
- [7] Nono M., Lalouette L., Durand D., Nicolai T., 2011. Cluster formation and phase separation in mixtures of sodium k-carrageenan and sodium caseinate, *Food Hyd.*, Vol. 25 (4), 743-749.
- [8] Gast A.P., Hall C.K., Russel W.B., 1983. Polymer-induced phase separations in non aqueous colloidal suspensions, *J. Colloid Int. Sci.*, Vol. 96 (1), 251-267.
- [9] Dickinson E., Ritzoulis C., Povey M.J.W., 1999. Stability of emulsions containing both sodium caseinate and

Tween 20, *J. Colloid Int. Sci.*, Vol. 212 (2), 466-473.

[10] Krstonosic V., Dokic L., Dokic P., Dapcevic T., 2009. Effects of xanthan gum on physicochemical properties and stability of corn oil-in-water emulsions stabilized by polyoxyethylene (20) sorbitanmonooleate, *Food Hyd.*, Vol. 23 (8), 2212–2218.

[11] Hemar Y., Tamehana M., Munro P.A., Singh H., 2001. Viscosity, microstructure and phase behavior of aqueous mixtures of commercial milk protein products and xanthan gum, *Food Hyd.*, Vol. 15 (4), 565-574.

[12] Nash W., Pinder D.N., Hemar Y., Singh H., 2002. Dynamic light scattering investigation of sodium caseinate and xanthan mixtures, *Int. J. Biol. Macromol.*, Vol. 30 (5), 269–271.

[13] Dickinson E., Radford S.J., Golding M., 2003. Stability and rheology of emulsions containing sodium caseinate: combined effects of ionic calcium and non-ionic surfactant, *Food Hyd.*, Vol. 17 (2), 211-220.

[14] Rebiha M., Moulai-Mostefa N., HadjSadok A., Sabri N., 2005. Comportement rhéologique des systèmes mixtes biopolymères/proteins. *J. Phys. IV.*, Vol. 124, 183-188.

[15] Morgenthaler S., Schumacher M.M., 1999. Robust analysis of a response surface design, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, Vol. 47 (1), 127-141.

[16] Loveday S.M., Rao M.A., Creamer L.K., Singh H., 2010. Rheological behavior of high-concentration sodium caseinate dispersions, *J. Food Sci.*, Vol. 75 (2), 30-35.

[17] Hunter R.J., 1981. Zeta potential in colloid science. Principles and applications, Ottewill R.H. and Rowell

R.L. (Eds), *Colloid Science*, Academic Press, London, 386 p

[18] Mirhosseini H., Tan C.P., Hamid N.S.A., Yusof S., 2008. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on ζ -potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion, *Colloids Surf. A.*, Vol. 315 (1-3), 47–56.