

Caractérisation des émulsions doubles (huile dans eau dans huile) stabilisées avec du caseinate de sodium

Faiza Benaïssa & Nadji Moulai Mostefa

Laboratoire Matériaux et Environnement, Faculté des Sciences et de la Technologie
Université de Médéa, Ain D'Heb, 26001 Médéa, Algérie

Révisé le 23/07/2013

Accepté le 11/09/2013

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو صياغة و وصف مستحلب زيت في ماء في زيت صيغ بكازيينات الصوديوم المستعملة كمفاعل سطحي محب للماء و دميلس المستعمل كمفاعل سطحي محب للدهون. هذه المستحلبات استقرت بالصمغ كزنتان. وقد حضرت المستحلبات (زيت في ماء في زيت) بطريقة ذات مرحلتين. أظهرت القياسات الموصلية أن الطبقة الخارجية للمستحلبات المصاغة هي زيتية مع درجة حموضة معتدلة نسبياً. التحاليل الميكروغرافية أظهرت تعددية المستحلبات. التحاليل الريولوجية سمحت بتبيين العلاقة بين الهيكل الداخلي للمستحلبات المتعددة وسلوكهم الميكانيكي. المستحلبات لها سلوك السوائل البلاستيكية والخصائص الريولوجية تعتمد على تركيز المستحلب الابتدائي وكذلك تركيز المفاعل السطحي المحب للدهون.

الكلمات المفتاحية: مستحلب مزدوج، صياغة، كازيينات الصوديوم، توصيف، ريولوجيا.

Résumé

Le but de cette étude est la formulation et la caractérisation d'une émulsion huile dans eau dans huile (H/E/H) formulée avec du caséinate de sodium utilisé comme tensioactif hydrophile et le Dehymuls E utilisé comme tensioactif lipophile. Ces émulsions sont stabilisées avec la gomme xanthane. Les émulsions H/E/H sont préparées par le procédé à deux étapes. Les mesures conductimétriques ont montré que la phase externe des émulsions formulées est huileuse avec un pH relativement neutre (environ 6.40). Les analyses micrographiques ont montré la multiplicité des émulsions. Les analyses rhéologiques effectuées ont permis de mettre en évidence la relation entre la structure interne des émulsions multiples et leur comportement mécanique. Les émulsions se comportent comme des fluides plastiques et les propriétés rhéologiques dépendent de la concentration de l'émulsion primaire ainsi que celle du tensioactif lipophile.

Mots clés : Emulsion double – Formulation – Caséinate de sodium – Caractérisation – Rhéologie.

Abstract

The purpose of this study was the formulation and characterization of a oil-in-water-in-oil emulsions (o/w/o) formulated with caseinate of sodium used as hydrophilic surfactant and Dehymuls E used as lipophilic surfactant. These emulsions were stabilized with xanthan gum. The o/w/o multiple emulsion was prepared at room temperature by a two-step emulsification method. Conductimetric measurements showed that the external phase of the formulated emulsions is oil with a relatively neutral pH (around 6.40). The micrographic analyses showed the multiplicity of the emulsions. The rheological analyses carried out made it possible to highlight the relation between the internal structure of the multiple emulsions and their mechanical behavior. The emulsions behave like plastic fluids and the rheological properties depend on the concentrations of the primary emulsion and lipophilic surfactant.

Key words: Double emulsion – Formulation – Sodium caseinate – Characterization – Rheology.

* Auteur Correspondant : benaïssaf@gmail.com

1. INTRODUCTION

Les émulsions multiples sont des systèmes vésiculaires complexes constitués d'au moins deux liquides non miscibles. Dans les émulsions huile dans eau dans huile ($H_1/E/H_2$), les molécules de l'émulsifiant primaire à tendance hydrophile, s'orientent à l'interface interne H_1/E et celles de l'émulsifiant secondaire, à tendance lipophile, à l'interface externe E/H_2 . Le choix des émulsifiants est basé essentiellement sur leur balance hydrophile-lipophile (HLB) [1]. Cette notion de HLB permet un classement des tensioactifs, non par rapport à leur structure mais par rapport à leur utilisation. C'est la méthode la plus utilisée pour caractériser les tensioactifs et exprimer leur caractère hydrophile ou lipophile.

Les émulsions multiples étant des systèmes thermodynamiquement instables, elles évoluent inéluctablement vers leur rupture. Les premières sources d'instabilité de ces émulsions sont communes à tous les systèmes dispersés liquides-liquides. Il s'agit du crémage, de la floculation, de la coalescence et de l'inversion de phases. Ces émulsions peuvent aussi présenter des instabilités spécifiques (encombrement stérique, incompatibilité thermodynamique et floculation par dépletion) qui viennent s'ajouter au mûrissement d'Ostwald et à la floculation [2-4]. Ces phénomènes conduisent à la production d'une émulsion simple.

Pour améliorer la stabilité de ces systèmes, des tensioactifs monomères ont été progressivement remplacés par des émulsifiants polymères [5]. Ces polymères amphiphiles, synthétiques ou naturels, sont connus pour améliorer le film interfacial durant l'émulsification et de ce fait assurer une meilleure encapsulation et libération contrôlée des matières actives piégées dans le noyau interne des gouttelettes [6].

L'utilisation des macromolécules amphiphiles telles que les protéines pour la stabilisation des émulsions multiples a été réalisée par plusieurs auteurs [7-9]. Une amélioration significative de la stabilité des émulsions est démontrée quand ces macromolécules sont encapsulées dans la phase externe. Dans la plupart des cas, la macromolécule est utilisée à faible concentration et en combinaison avec un excès d'émulsifiants monomères non ioniques. Récemment, Hong *et al.* [10] ont montré que la combinaison d'un copolymère avec un tensioactif de faible poids moléculaire conduit à la stabilité des émulsions multiples. Ainsi, la métastabilité de ces émulsions peut être assurée

par des protéines et des polysaccharides. Généralement, les protéines sont utilisées comme agents de surface, tandis que les polysaccharides non-adsorbants occupent la phase aqueuse en empêchant les colloïdes de se floculer et de ce fait, ils sont considérés comme agents stabilisants.

Il faut noter que la plupart des travaux concernant la formulation des émulsions multiples ont été consacrés aux systèmes eau dans huile dans eau (E/H/E) et peu de travaux sur les systèmes huile dans eau dans huile (H/E/H) ont été publiés. Cependant, quelques applications des émulsions H/E/H dans les industries agroalimentaire, cosmétique et la libération prolongée des médicaments [11-13] ont été rapportées dans la littérature.

L'objectif de cette étude est l'évaluation de la présence d'une protéine qui est le caséinate de sodium sur la formulation et la stabilité d'une émulsion multiple H/E/H. Ces systèmes sont préparés en utilisant le procédé indirect, où l'émulsion multiple est préparée en deux étapes. L'émulsion primaire est obtenue par incorporation de la phase huileuse dans la phase aqueuse qui contient le tensioactif hydrophile (Caséinate de sodium). L'étape suivante consiste à émulsifier l'émulsion primaire dans la phase huileuse externe contenant le tensioactif lipophile (Dehymuls E). La formation des émulsions a été visualisée sur un microscope optique. Leur caractérisation mécanique a été réalisée à l'aide des mesures rhéologiques (contrainte-cisaillement).

2. MATERIEL ET METHODES

2.1 Produits utilisés

Le tensioactif hydrophile utilisé est le caséinate de sodium. C'est une protéine fournie par Armor protéines (France). Une valeur d'environ 14 est attribuée au HLB du caséinate de sodium en raison de sa forte solubilité dans l'eau. Le tensioactif lipophile utilisé est le Dehymuls E (Dicocoyl Pentaerythryl Distearyl citrate and Sorbitan Sesquileate and Cera Alba and Aluminum Stearate). Il est pur et possède un HLB égal à 4 ; il est fourni par Henkel KgaA (Allemagne). L'agent viscosifiant utilisé est la gomme de xanthane fournie par Rhodia (Algérie). L'agent de conservation utilisé est le diazide de sodium fournie par Sigma. La phase organique utilisée dans cette étude est l'huile de vaseline.

2.2 Méthodes d'analyse

La conductivité électrique des émulsions est mesurée à l'aide d'un conductimètre de type LF 191 (WTW, Allemagne). Le pH est mesuré avec un pH-mètre de type Metrohm AG (Metrohm Ltd.). Les propriétés rhéologiques sont déterminées à l'aide d'un rhéomètre (Physica Rheolab MC1, Allemagne) en utilisant le système rotatif cylindrique.

L'observation des émulsions multiples a été faite sur un microscope optique (Jenalumar, Carl Zeiss) muni d'un appareil photographique permettant un agrandissement allant jusqu'à 1000 fois.

2.3 Procédure de formulation des émulsions

Le procédé choisi pour la formulation des émulsions doubles est celui par étapes et qui consiste en la préparation d'une émulsion primaire H₁/E à base de caséinate de sodium en présence du xanthane et l'encapsulation de l'émulsion primaire dans une phase huileuse externe afin de formuler une émulsion multiple H₁/E/H₂.

L'émulsion de type H₁/E est préparée en faisant dissoudre les quantités appropriées de caséinate de sodium et de xanthane dans l'eau distillée, en présence de 0.01% de diazide de sodium pour les protéger contre les contaminations microbiennes, l'ajustement du pH se fait à 6.8 par l'ajout d'une solution diluée de NaOH.

La dissolution des solutés et l'homogénéisation du mélange est assurée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24H à température ambiante. Le bêcher contenant la phase aqueuse déjà préparée est soumis à une agitation de 1000 trs/min. En même temps, on incorpore peu à peu la quantité exacte de l'huile de vaseline. L'agitation est maintenue pendant 45min.

La formulation des émulsions doubles consiste à émulsifier l'émulsion primaire dans une phase huileuse externe contenant le tensioactif lipophile (Dehymuls E). Le tensioactif lipophile est dissout dans une quantité appropriée d'huile et le mélange est soumis à 70°C jusqu'à sa dissolution complète. Après refroidissement, le mélange est soumis à une faible agitation, et en même temps on fait incorporer l'émulsion primaire progressivement. L'émulsification secondaire se fait à température ambiante pendant 15 minutes, avec une vitesse d'agitation de 500trs/min. Le choix des conditions opératoires est basé d'une part sur des travaux antérieurs [14] et d'autre part, sur des essais préliminaires.

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Caractérisation des émulsions primaires

Le tableau 1 résume la matrice des expériences pour la formulation des émulsions primaires (H₁/E) ainsi que les observations réalisées sur les différents essais.

Tableau 1. Matrice d'expériences et caractérisation des émulsions primaires H/E

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Huile de vaseline (%)	20	20	20	20	10	40	10	40	35	10
Caséinate de sodium (%)	0.2	1.0	0.2	1.0	0.2	1.0	1.0	0.2	0.6	1.0
Xanthane (%)	0.3	0.3	0.5	0.5	0.1	0.5	0.1	0.3	0.5	0.15
Diazide de sodium (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Eau (%)	qsp									
Aspect	H	H	H	H	SP	H	SP	H	H	SP
pH	5.67	5.76	5.83	5.76	-	5.95	-	5.80	5.77	-
Conductivité (mS/cm)	1.51	1.33	1.96	1.01	1.50	2.40	1.80	2.01	1.18	1.60

H : homogène, SP : séparation de phases

Les concentrations sont données en pourcentage en poids

Les différentes émulsions ainsi formulées (1, 2, 3, 4, 6, 8 et 9) présentent un aspect identique, consistant et homogène, à part les émulsions 5, 7 et 10 qui présentent une séparation de phases instantanée (Tab. 1). Cette séparation de phases est probablement due au mécanisme d'instabilité de ces émulsions (coalescence, crémage et, sédimentation) d'une part. D'autre part, ce phénomène peut être dû principalement à la quantité adsorbée de caseinate de sodium et qui se traduit par une répulsion stérique entre les macromolécules des deux biopolymères [15]. Cependant quand cette quantité est totalement adsorbée au niveau de l'interface, le xanthane ne rentre pas en interaction avec le caseinate, il contribue à l'augmentation de la viscosité de la phase externe et par la suite à l'amélioration de la stabilité des émulsions.

Il faut aussi noter que l'huile a une influence significative sur la stabilité des formulations, lorsque la quantité d'huile est à 10% (émulsion 5, 7 et 10), une séparation de phases est produite. Cela est dû à la répulsion stérique des deux biopolymères chargés négativement [16]. Pour des concentrations importantes d'huile (20 à 40%) et qui est le cas pour le reste des émulsions primaires (1, 2, 3, 4, 6 et 9), les interactions entre le caseinate et le xanthane deviennent positives. Ceci est dû à une association synergique entre les deux biopolymères conduisant à une consolidation de la structure hélicoïdale du xanthane d'où la stabilité.

Les mesures conductimétriques des différentes émulsions enregistrent des valeurs faibles qui confirment la nature huileuse de la phase externe. D'autre part, le pH des différentes formulations est relativement acide (pH = 5.6).

Cette acidité est liée au caractère acide des deux biopolymères, à savoir le caseinate et le xanthane.

Les analyses microscopiques de quelques formules retenues (stables) montrent bien la présence des globules dispersés d'une façon hétérogène avec un nombre important et une granulométrie variable (Fig.1).

L'hétérogénéité des globules peut être due principalement au mécanisme de floculation qui se caractérise par l'association de plusieurs gouttelettes l'une à l'autre sous l'effet des forces répulsives et attractives non équilibrées produites par la présence des deux biopolymères [17]. Ces interactions répulsives entre les gouttelettes et les molécules des polymères peuvent provoquer une expulsion des molécules de la zone inter-gouttelettes. La taille des gouttelettes est relativement hétérogène, ce qui expliquerait pourquoi les émulsions formulées avec des protéines à l'instar du caséinate de sodium sont relativement instables.

3.2 Caractérisation des émulsions doubles H/E/H

Les émulsions doubles (H/E/H) ont été obtenues en faisant émulsifier l'émulsion primaire (F4), dans une phase huileuse externe contenant Dehymuls E. Le choix de la formule F4 est dû au fait qu'elle contient le maximum de xanthane et peu de protéine et présente une bonne stabilité. Les différentes formulations sont présentées dans le Tableau 2.

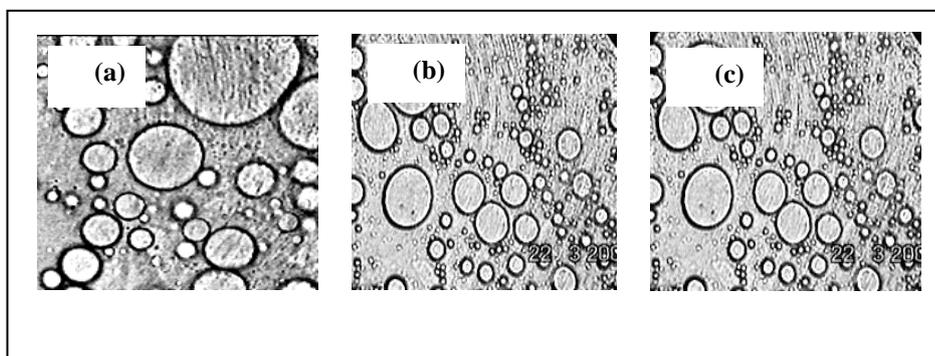


Figure 1. Vues microscopiques des émulsions primaires H/E (a-F1, b-F3 et c-F4 ; Agrandissement 1000 fois)

Tableau 2. Matrice des expériences et caractérisation des émulsions multiples H₁/E/H₂

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11
Emulsion primaire (%)	40	40	60	60	50	50	60	50	45	60	45
Demmys E (%)	1.0	3.0	1.0	3.0	2.0	3.0	1.5	1.6	2.5	2.6	2.5
Huile de vaseline (%)	qsp	qsp	qsp	qsp	qsp	qsp	qsp	qsp	qsp	qsp	qsp
Aspect	H	H	H	H	H	H	SP	SP	SP	SP	SP
pH	6.49	6.48	6.47	6.43	6.42	6.41	-	-	-	-	-
Conductivité (μS/cm)	3.2	3.3	2.8	3.1	2.3	2.6	-	-	-	-	-

H : homogène, SP : séparation de phases
Les concentrations sont données en pourcentage en poids

Les émulsions obtenues n'ont pas le même aspect, ce qui démontre l'influence de la composition des différents constituants sur la stabilité de l'émulsion. Toutes les formulations présentent un aspect laiteux et homogène à l'exception des formulations 7, 8, 9, 10 et 11 qui présentent une séparation de phases. Ces formulations n'ont pas été retenues pour la suite du travail. Les conductivités électriques mesurées sont relativement faibles montrant ainsi le sens de l'émulsion où la phase externe est huileuse, c'est à dire qu'on est en présence d'une émulsion huile dans eau dans huile (H/E/H). Le pH des solutions est de l'ordre de 6.4, correspondant à l'acidité du polymère utilisé, qui, après sa neutralisation par une solution basique conduit à des solutions relativement neutres.

L'observation des différentes micrographies montre bien la présence d'une émulsion multiple avec une dispersion granulométrique hétérogène et qui est due probablement à l'instabilité de l'émulsion primaire (Fig. 2).

Selon les images obtenues, on remarque bien la présence et la multiplicité des globules encapsulés (formules 1, 2, 3, 4, 5 et 6). Il est à noter que plus la concentration en émulsion primaire augmente (50% à 60%), plus le

nombre de gouttelettes encapsulées croit, ce qui est observé pour les émulsions multiples 4, 5, 6 et 7. Cependant, l'hétérogénéité de la distribution granulométrique est peut être due à deux phénomènes. D'une part, l'existence de globules de tailles différentes peut conduire à une coalescence de globules et d'autre part, la présence d'interactions attractives ou répulsives existant entre les deux biopolymères peut être également responsable de l'hétérogénéité des globules. Tous ces phénomènes conduisent à une séparation de phases et l'obtention d'une émulsion primaire. Ce phénomène a été rapporté par Benichou *et al.* [18] qui ont remarqué que lorsque la taille des gouttelettes augmente en raison de la coalescence, il y a une rupture des émulsions multiples.

Le comportement rhéologique des émulsions multiples formulées a été caractérisé à l'aide des courbes d'écoulement. L'établissement de ces courbes à l'équilibre permet de connaître le type de comportement rhéologique et d'en déduire les paramètres caractéristiques. Lors de ce test on étudie la variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de déformation et on trace la courbe d'écoulement. La figure 3 montre le comportement d'une émulsion multiple prise comme échantillon.

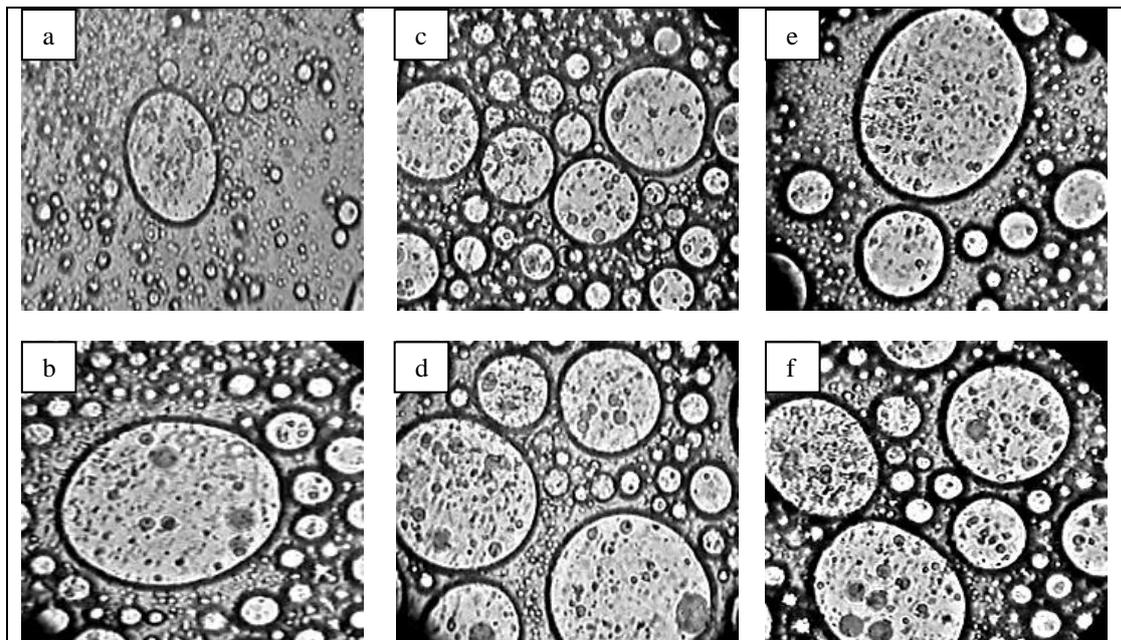


Figure 2. Vues microscopiques des émulsions multiples formulées(a): L1, (b): L2, (c): L3, (d):L4, (e): L5, (f): L6

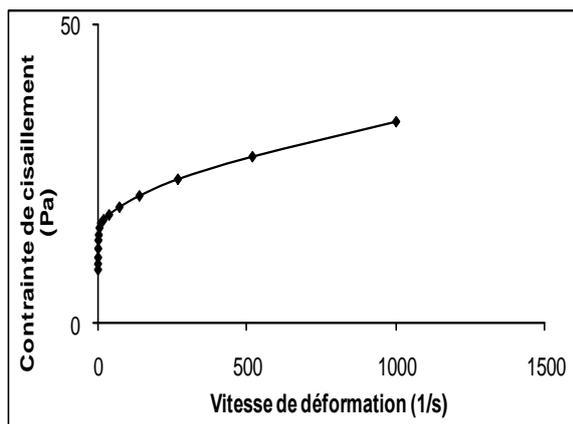


Figure. 3 Courbe d'écoulement d'une émulsion multiple

Pour tous les échantillons étudiés, on a obtenu les mêmes courbes caractéristiques des fluides à comportement plastique. La présence d'une contrainte seuil pourrait traduire la présence de phénomènes complexes qui interviennent lors de la rupture des globules multiples [19]. A

l'issue de l'étude de modélisation, on suppose que le modèle qu'on estime le plus représentatif est toujours celui d'Herschel-Bulkely (Eq.1) avec un coefficient de corrélation proche de 1 [20].

$$\tau = \tau_s + K D^n \quad (1)$$

Où τ et D représentent respectivement la contrainte (Pa) et le taux de cisaillement (s^{-1}) et τ_s , la contrainte seuil (Pa). K est une indication de la consistance de l'émulsion et n caractérise le degré de courbure des courbes rhéologiques. Pour des raisons évidentes de simplicité et de classification, il est intéressant de présenter les courbes d'écoulement de toutes les formulations sous forme de fonctions mathématiques dont les paramètres sont représentatifs des propriétés rhéologiques (Tab. 3).

Tableau 3. Paramètres de modélisation des émulsions multiples $H_1/E/H_2$

	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Contrainte seuil τ_c (Pa)	36.60	28.50	44.20	15.70	18.90	21.20
Consistance K	14.60	12.10	23.30	4.20	6.40	7.30

Facteur de corrélation $R^2 = 0.99$

Les valeurs de n (Eq.1) sont relativement élevées, elles varient entre 0.7 et 0.9. Ces valeurs de n (< 1) sont caractéristiques du comportement rhéofluidifiant des émulsions [20]. Selon les valeurs de la contrainte seuil enregistrées, on peut dire qu'une augmentation de la concentration en agent lipophile contribue à l'augmentation de la viscosité des émulsions par l'élaboration d'un film interfacial rigide, suite à la formation de micelles dans la phase continue à partir d'un excès d'émulsifiant ($>3\%$). Ces micelles emprisonnent le liquide dispersant et modifient le rapport entre la phase dispersée et la phase continue, ce qui engendre une augmentation de la consistance et par la suite la viscosité ; ceci est observé pour les émulsions 2.4 et 6 qui renferment la même quantité en agent lipophile. D'autre part, toute augmentation de la contrainte seuil mène à une augmentation de l'indice de consistance K , en fonction de la concentration en agent lipophile

[21]. L'émulsion L3 est la plus consistante, elle contient le maximum de xanthane et de caséinate de sodium. Par contre, l'émulsion L4 est la moins consistante, elle contient la même quantité de xanthane que L3 mais la moitié de la concentration en caséinate de sodium.

La stabilité des émulsions multiples a été examinée durant une période de un mois à une température ambiante (25°C) pour examiner l'influence de la durée de stockage [22]. La stabilité a été appréciée dans une éprouvette, par l'observation à intervalles réguliers, de la sédimentation, du crémage, et de la séparation des phases (Tab. 4). Selon les résultats obtenus, on remarque que l'émulsion double L3 est restée stable pendant 1 mois à 25°C . Pour les autres émulsions, une durée de stabilité de 15 jours était enregistrée pour les formulations L1 et L2. Cependant pour les formulations L4, L5 et L6, la stabilité n'a pas excédé 10 jours.

Tableau 4. Stabilité des émulsions multiples

Formulations	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Stabilité	> 15 jours	> 15 jours	> 1 mois	10 jours	10 jours	10 jours

On mentionne que l'émulsion 3 diffère par la quantité d'agent tensioactif lipophile existant dans la phase huileuse (1%) et une quantité d'émulsion primaire de 60%. Ce résultat peut être dû aux interactions attractives existantes entre le caseinate et le Dehymuls E et qui conduisent à la réduction notable de la tension interfaciale particulièrement aux faibles concentrations en tensioactif lipophile, où toute la quantité est adsorbée au niveau de l'interface. D'autre part, si la quantité en agent lipophile augmente, on assiste à une saturation du film interfacial de molécules tensioactives.

De ce fait, cette accumulation de tensioactif conduit à la création des interactions répulsives entre les molécules inadsorbées de Dehymuls E et le caseinate déjà adsorbé au niveau de l'interface H/E et qui vont déplacer ces dernières de façon à déstabiliser l'émulsion. Il faut reconnaître que cette durée de stabilité reste insuffisante pour des applications industrielles des émulsions multiples. La stabilité sur le long terme (plusieurs mois) des émulsions multiples est un des problèmes majeurs de ces formulations à l'heure actuelle.

4. CONCLUSION

En utilisant une protéine comme tensioactif hydrophile, on a obtenu des émulsions primaires H/E relativement stables. Ces émulsions ont été encapsulées dans une phase huileuse en présence d'un tensioactif lipophile, ce qui a conduit à l'obtention d'émulsions doubles H/E/H comme l'ont confirmé les mesures conductimétriques.

Ainsi, les émulsions multiples stabilisées par du caseinate de sodium et du xanthane présentent un comportement indépendant du temps, avec une granulométrie relativement variée. Cette hétérogénéité est probablement due à l'instabilité des émulsions primaires.

La stabilité des émulsions doubles est liée donc directement à la présence des interactions attractives ou répulsives entre les deux biopolymères utilisés, à savoir le caséinate de sodium et la gomme xanthane. De ce fait, il est nécessaire d'éviter ces interactions en choisissant les concentrations des constituants de l'émulsion, ainsi l'augmentation de la quantité d'huile avec la diminution de la concentration en xanthane permet d'éviter toutes les interactions qui engendrent la déstabilisation des émulsions multiples.

REFERENCES

- [1] Schmidts T., Dobler D., Guldan A-C., Paulus N. & Runkel F., 2010, Multiple W/O/W emulsions-Using the required HLB for emulsifier evaluation, *Colloid and Surfaces A.*, Vol. 372, 48-54.
- [2] Florence A.T. & Whitehill D., 1981. Some features of breakdown in water-in-oil-in-water multiple emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 79, 243-256.
- [3] Florence A.T. & Whitehill D., 1985. Stability and stabilization of water-in-oil-in-water multiple emulsions. In: Shah DO, ed. *Macro- and Micro-emulsions: Theory and applications*, ACS Symposium Series, Vol. 272, 359-380.
- [4] Hou W. & Papadopoulos K.D., 1997. W1/O/W2 and O1/W/O2 globules stabilized with Span 80 and Tween 80, *Colloids and Surfaces A.*, Vol. 125, 181-187.
- [5] Benichou A., Aserin A. & Garti N., 2004. Double emulsions stabilized with hybrids of natural polymers for entrapment and slow release of active matters, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 108, 29-41.
- [6] Benna-Zayani M., Kbir-Arighuib N., Trabelsi-Ayadi M. & Grossiord J.L., 2008. Stabilisation of W/O/W double emulsion by polysaccharides as weak gels, *Colloids and Surfaces A.*, Vol. 316, 46-54.
- [7] Chevalier F., Chobert J.M., Popineau Y., Nicolas M.G. & Haertlé T., 2001. Improvement of functional properties of b-lactoglobulin glycosylated through the Maillard reaction is related to the nature of the sugar, *International Dairy Journal*, Vol. 11, 145-152.
- [8] Fechner A., Knoth A., Scherze I. & Muschiolik G., 2007. Stability and release properties of double-emulsions stabilized by caseinate-dextran conjugates, *Food Hydrocolloids*, Vol. 21, 943-952.
- [9] O'Regan J. & Mulvihill D.M., 2010. Heat stability and freeze thaw stability of oil in water emulsions stabilized by sodium caseinate-maltodextrin conjugates, *Food Chemistry*, Vol. 119, 182-190.
- [10] Hong L., Sun G., Cai J. & Ngai T., 2012. One-step formation of w/o/w multiple emulsions stabilized by single amphiphilic block copolymers, *Langmuir*, Vol. 28, 2332-2336.
- [11] Laugel C., Baillet A., Ferrier D., Grossiord J.L. & Marty J.P., 1998, Incorporation of tripernic derivatives within an O/W/O multiple emulsion: structure and release studies, *International Journal of Cosmetic Science*, Vol. 20, 183-191.
- [12] Yu S.C., Bochot A., Cheron M., Seiller M., Grossiord J.L., Le Bas G. & Duchene D., 1999. Design and evaluation of an original O/W/O multiple emulsion containing natural cyclodextrins as the emulsifier, *STP Pharma Science*, Vol. 9, 273-277.
- [13] Yu S.C., Bochot A., Le Bas G., Cheron M., Mahuteau J., Grossiord J.L., Seiller M. & Duchene D., 2003. Effect of camphor/cyclodextrin complexation on the stability of O/W/O multiple emulsions, *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 261, 1-8.
- [14] Moulai-Mostefa N. & Boumenir A., 2011. Formulation of a stable multiple emulsion via a one step process using surface properties of the mixed emulsifiers, *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 32, 102-108.
- [15] Grinberg V.Y. & Tolstoguzov V.B., 1997. Thermodynamic incompatibility of proteins and polysaccharides in solutions, *Food Hydrocolloids*, Vol. 11, 145-158.
- [16] Tolstoguzov V., 2003. Some thermodynamic considerations in food formulation, *Food Hydrocolloids*, Vol. 17, 1-23.
- [17] Dickinson E., Golding M. & Povey J.W.P., 1997. Creaming and flocculation of oil in-water emulsions containing sodium caseinate, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 185, 515-529.
- [18] Benichou A., Aserin A. & Garti N., 2007. O/W/O double emulsions stabilized with WPI-polysaccharide conjugates, *Colloids and Surfaces A.*, Vol. 297, 211-220.
- [19] Pal R., 2007. Rheology of double emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 307, 509-515.
- [20] Couarraze G. & Grossiord J-L., 2000. *Initiation à la rhéologie*, 3^{ème} édition, Tec&Doc. 61p.
- [21] Jiao J. & Burgess D.J., 2003. Rheology and stability of water-in-oil-in-water multiple emulsion containing span 83 and tween 80, *AAPS Pharmaceutical Science*, Vol. 5, 1-12.
- [22] Korhonen M., Hellen L., Hirvonen J. & Yliruusi J., 2001. Rheological properties of creams with four different surfactant combinations-effects of storage time and conditions, *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 221, 187-196.