

HYDROCOLLOIDES

PECTINES - ALGINATES - CARRAGHENANES - GUAR - CAROUBE
XANTHANE
GELATINE

MERO

ROUSSELOT

SATIA

Epaississement

Chapitre 3

Les propriétés le plus souvent recherchées dans ces polymères sont la viscosité ou le pouvoir gélifiant de leur solution. La première étape de leur utilisation est donc la solubilisation.

La facilité de solubilisation est liée tout d'abord à la nature du grain :

- granulométrie,
- porosité,
- surface spécifique,
- présence d'impuretés ou d'additifs plus ou moins solubles.

La solubilité dépend également de la nature propre du polymère. Les polysaccharides, d'une façon générale contiennent de nombreux groupements hydroxyles qui confèrent aux polymères un caractère hydrophile marqué.

Gélification

STRUCTURATION

La solubilisation peut être *améliorée* par la présence :

- de groupements ionisés (sulfates, carboxylates) qui augmentent le caractère hydrophile,
- de ramifications qui écartent les chaînes principales et favorisent l'hydratation.

La solubilisation peut être *diminuée ou inhibée* par tout ce qui favorisera des liaisons entre deux chaînes de polysaccharides, c'est-à-dire par :

- des zones régulières sans ramification et sans substituant ionisé. On rencontre ce type d'association dans la caroube où les zones mannose dépourvues de substituants galactose peuvent "s'empiler" en formant des zones pseudo-cristallines stabilisées par des liaisons hydrogènes et empêcher la pénétration de l'eau.
- La présence d'ions Ca^{++} ou autres cations multivalents dans des molécules anioniques (alginate). Ces ions provoquent une réticulation entre les chaînes de polysaccharides et empêchent la solubilisation.

RHEOLOGIE

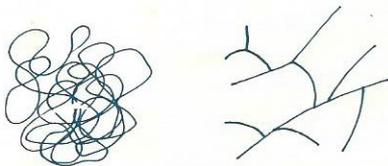
Mais une fois que le polysaccharide est solubilisé, les propriétés des solutions vont dépendre de la forme que vont adopter les macromolécules en solution, de leur rigidité et de leurs possibilités de s'associer entre elles.

RHEOLOGIE

PROPRIETES EPAISSISSANTES

Les macromolécules très ramifiées ou globulaires

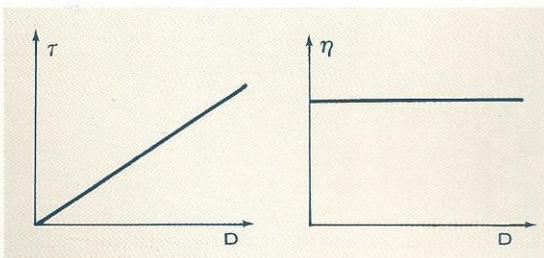
Les macromolécules très ramifiées ou globulaires, même à masse moléculaire très élevée occupent un volume peu important et peuvent être assimilées à des billes. Dans ce cas, il y a peu de gêne à la mobilité de la solution, la viscosité est faible et le comportement des solutions est proche d'un comportement newtonien.



C'est-à-dire, quand on fait varier la vitesse de cisaillement (D) des solutions, la tension de cisaillement (τ) est pratiquement proportionnelle à (D) et la viscosité

$$\left(\eta = \frac{\tau}{D} \right)$$

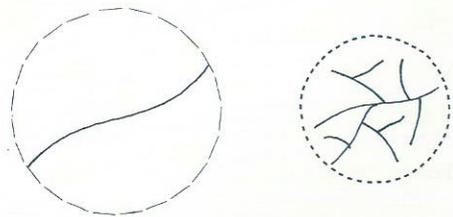
est constante quel que soit le cisaillement. On observe un comportement voisin avec les autres types d'hydrocolloïdes lorsqu'ils sont dépolymérisés.



Si il n'y a aucune possibilité d'association entre les macromolécules, on aura affaire à un épaississant pur. Un tel hydrocolloïde conduira à des solutions visqueuses dont la viscosité dépendra toujours du poids moléculaire ; à concentration massique égale, un polymère de

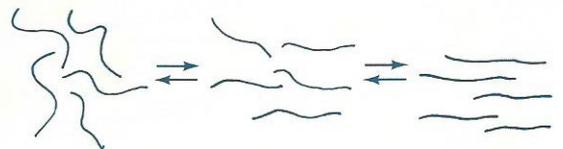
Les macromolécules

Les molécules déployées peuvent, en tournant, balayer un volume très important, comparé à ce que peuvent faire les molécules ramifiées.



Il en résulte une importante gêne à la mobilité des solutions qui les contiennent. On obtient alors des solutions très visqueuses.

Ces solutions sont du type pseudoplastique, c'est-à-dire que leur viscosité décroît quand on augmente la vitesse de cisaillement. Ce comportement résulte de l'orientation progressive des macromolécules dans le sens du cisaillement.



haute masse conduit à une solution de viscosité supérieure à celle d'une solution de polymère de faible masse.

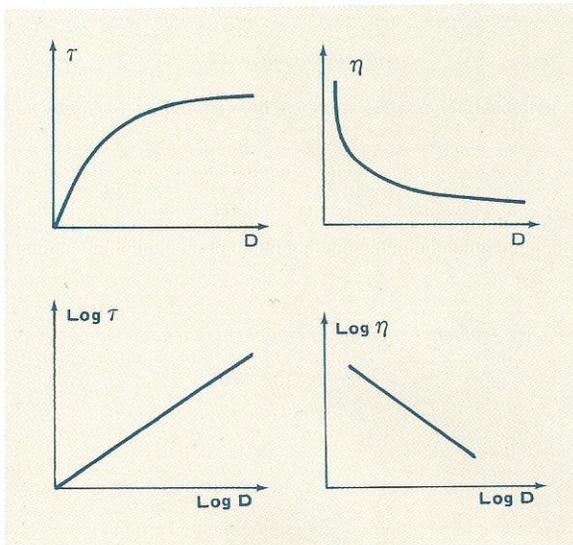
En plus de la masse moléculaire, c'est la forme et la rigidité de la macromolécule qui va déterminer le type de rhéologie des solutions.

déployées

Pour ces solutions pseudoplastiques la relation entre (τ) et (D) est une loi en puissance du type :

$$D = k \tau^n$$

En coordonnées logarithmiques, ces représentations deviennent donc des droites.

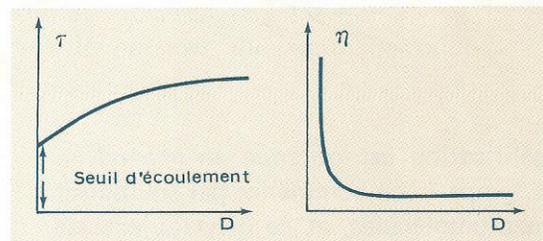


Ce type de rhéologie est caractéristique des épaississants purs, tels que l'alginate de sodium ou les galactomannanes (guar ou caroube).

Les macromolécules déployées et peu déformables

Les molécules déployées et peu déformables peuvent être assimilées à des bâtonnets rigides. Elles conduisent à des solutions encore plus pseudoplastiques.

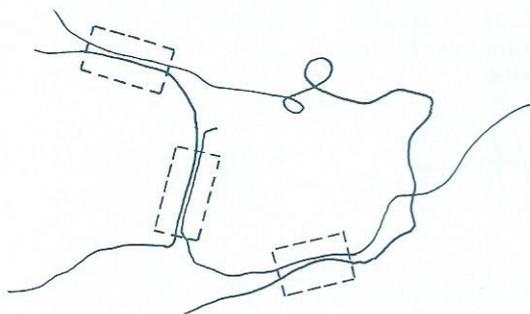
De plus, au delà d'une concentration critique, où il y a recouvrement des macromolécules, ces bâtonnets rigides ne peuvent pas tourner librement et, au repos, ils trouvent une position d'équilibre, stabilisée par des interactions faibles. Cet édifice est relativement stable et il faut dépasser une certaine contrainte de cisaillement (seuil d'écoulement) pour que la solution commence à se comporter comme un liquide. Ensuite les bâtonnets vont s'orienter dans le sens du cisaillement et la viscosité diminue comme dans le cas de pseudoplastiques simples. L'ensemble de ces phénomènes, là encore, est instantanément réversible.



L'existence de ce seuil d'écoulement est très important car il confère aux solutions correspondantes des propriétés suspensoides remarquables. En effet, si l'on a en suspension, dans la solution, des particules dont la taille et la densité sont telles que la tendance à décanter ou à flotter crée une tension inférieure au seuil d'écoulement, les particules sont figées dans le milieu. Par ailleurs la solution conserve ses propriétés de liquide dès que la tension est supérieure au seuil d'écoulement. L'ensemble de ces propriétés est caractéristique des solutions de xanthane.

PROPRIETES GELIFIANTES

La gélification s'obtient par formation d'un réseau tridimensionnel. Les macromolécules sont liées entre elles sur des zones limitées appelées zones de jonction. D'autres parties restent libres, de telle sorte qu'une même macromolécule peut être liée avec plusieurs autres pour créer un réseau tridimensionnel. La solidité des zones de jonction et leur nombre sont responsables de la rigidité du gel et de son caractère réversible ou non.



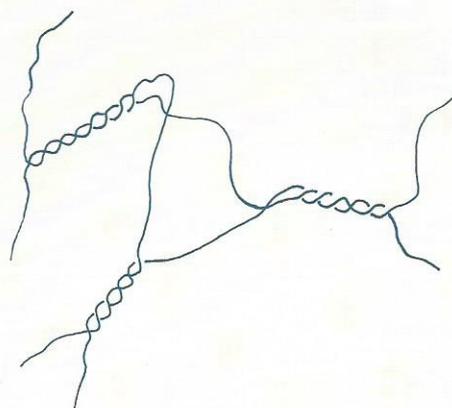
La gélification est obtenue en général en deux temps ; on commence par solubiliser les macromolécules, et ce n'est qu'ensuite qu'elles vont s'associer pour former le gel. Cette transition sera obtenue en général par refroidissement ou par réaction avec un réticulant, comme par exemple des ions divalents pour certaines macromolécules anioniques.

Les zones de jonction sont le plus souvent obtenues par assemblages de portions régulières des macromolécules, sous forme de spirales ou de rubans plissés, alors que les portions irrégulières donnent naissance à des brins libres qui interrompent les zones de jonction et permettent la formation du réseau.

FORMATION

Modèle de gélification en doubles hélices ■

Dans le cas des **carraghénanes**, les macromolécules comportent des zones régulières spiralées. Les jonctions entre deux chaînes se font par association de ces zones régulières pour former des doubles hélices. Cette structure est stabilisée par des liaisons hydrogènes, facilement rompues par élévation de la température. Les gels correspondants sont donc thermoréversibles.

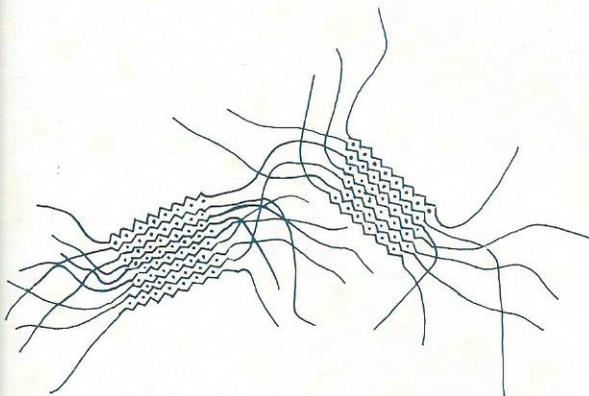


D'UN RESEAU TRIDIMENSIONNEL ■

Modèle de gélification de type "egg boxes" ■

Les gels d'**alginates** ou de **pectines faiblement méthylées** se forment par association de zones régulières plissées qui sont stabilisées par des ions Ca^{++} neutralisant chacun deux charges négatives sur deux chaînes macromoléculaires différentes.

Ce modèle de gélification est appelé boîte à œufs "egg box model". Suivant la quantité de Ca^{++} et la longueur des zones régulières concernées, ces gels sont thermoréversibles ou non.



Modèle de gélification mixte xanthane/caroube ■

Les exemples précédents concernent des associations entre macromolécules du même type, mais on peut également avoir des gels par associations de macromolécules qui ne sont pas gélifiantes si elles sont utilisées séparément. C'est le cas entre la **caroube** et le **xanthane**. Le xanthane forme des hélices non réticulées entre elles, mais si on ajoute de la caroube, les zones régulières de cette dernière, dépourvues de substituant, peuvent s'associer avec les hélices du xanthane pour créer un réseau gélifié.

