

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Énergies Fossiles
Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'Etat en Génie chimique

Etude expérimentale de la stabilité d'une émulsion H/E diluée

Présenté et soutenu publiquement le 06/07/2021 par

Nesrine SEBA et Sarra Yasmine GAOUA

Composition du Jury :

Présidente	Mme. Samira SAHI,	MCA	ENP
Promoteurs	Mme. Saliha HADDOUM, M. Toudert AHMED-ZAID,	MCB Professeur	ENP ENP
Examineurs	Mme. Souad TOUAZI, M. Ammar SELATNIA,	MCB Professeur	ENP ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Énergies Fossiles
Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'Etat en Génie chimique

Etude expérimentale de la stabilité d'une émulsion H/E diluée

Présenté et soutenu publiquement le 06/07/2021 par

Nesrine SEBA et Sarra Yasmine GAOUA

Composition du Jury :

Présidente	Mme. Samira SAHI,	MCA	ENP
Promoteurs	Mme. Saliha HADDOUM, M. Toudert AHMED-ZAID,	MCB Professeur	ENP ENP
Examineurs	Mme. Souad TOUAZI, M. Ammar SELATNIA,	MCB Professeur	ENP ENP

ملخص

يتم إنتاج المستحلبات واستخدامها على نطاق واسع في الصناعة. لذلك تجرى العديد من الأبحاث لدراسة آليات عدم الاستقرار التي يمكن أن تدمر خصائص المستحلبات.

ومنه فإن العمل الحالي يندرج في نفس المجال وموجه بشكل خاص نحو دراسة ثبات مستحلبات ز/م المخففة. تمت صياغة هاته الأخيرة مسبقاً على أساس الماء المقطر الذي يشكل الوسط المستمر، زيت المائدة "إيليو" والمواد الخافضة للتوتر السطحي كعوامل استحلاب.

وبالتالي تم تقييم ثباتها المادي من خلال طرق توصيف فيزيائية كيميائية مختلفة، وهي قياس الموصلية، وقياس الأس الهيدروجيني، وقياس اللزوجة، والفحص المجهرى. تمت مراقبة الجانب المرئي أيضاً من أجل تصوير ظواهر عدم الاستقرار على نطاق عياني. وقد أجريت دراستنا لاستقرار المستحلبات على مدى شهر كامل.

الكلمات المفتاحية: المستحلبات، المواد الخافضة للتوتر السطحي، الثبات الفيزيائي، التركيبة، الديناميكا الحرارية، الأنظمة المشتتة، HLB الحرج، الاستحلاب، التجانس.

Abstract

Emulsions are widely produced and used in industry. Therefore, many studies are underway to investigate the instability mechanisms that can affect their properties.

The present work is particularly oriented towards the study of the stability of diluted O/W emulsions. These emulsions have been previously formulated with distilled water as the continuous medium, edible oil "elio" and surfactants as emulsifying agents.

Their physical stability has been evaluated by various methods of physicochemical characterization such as conductimetry, pH metry, viscosity measurement, microscopy. The visual aspect was also followed in order to visualize the instability phenomena at macroscopic scale. This study of stability was conducted for one month.

Key words: emulsions, surfactants, physical stability, formulation, thermodynamics, dispersed systems, critical HLB, emulsification, homogenization.

Résumé

Les émulsions sont très largement produites et utilisées dans l'industrie. C'est pourquoi, de nombreuses études sont en cours afin d'étudier les mécanismes d'instabilité pouvant affecter leurs propriétés.

Le présent travail est particulièrement orienté vers l'étude de la stabilité des émulsions H/E diluées. Ces dernières ont été préalablement formulées à base d'une eau distillée constituant le milieu continu, de l'huile à table « élio » et des tensioactifs comme agents émulsifiants.

Leur stabilité physique a été ainsi évaluée par diverses méthodes de caractérisation physicochimique à savoir la conductimétrie, la pH métrie, la mesure de viscosité et la microscopie. L'aspect visuel a été également suivi afin de visualiser les phénomènes d'instabilité à l'échelle macroscopique. Notre étude de stabilité a été menée pendant un mois.

Mots clé : émulsions, tensioactifs, stabilité physique, formulation, thermodynamique, systèmes dispersés, HLB critique, émulsification, homogénéisation.

Dédicaces

Merci Allah de m'avoir donné la capacité de réfléchir, la force pour survivre, l'audace pour dépasser toutes les difficultés et la patience d'aller jusqu'au bout du rêve.

Avec un profond amour, je dédie ce modeste travail :

A celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoir, à la lumière de mon cœur, celle qui ma bénie par ses prières, qui a été à mes cotes et ma soutenu durant toute ma vie... ma chère mère ;

A mon support, mon précieux offre du dieu, l'homme de ma vie qui dois ma réussite et tout mon respect, celui qui m'a appris et m'a dirigé vers la gloire... mon cher père ;

A mes adorables sœurs YASMINE et MANEL pour leur encouragement, leur réconfort et leurs interactions humoristiques. Que dieu les protège et leurs offre tout le bonheur du monde ;

A mes grands-parents, mes oncles, mes tantes et toute ma famille pour leurs amour et affection.

A celui qui n'a pas cessé de me soutenir moralement, de m'aider même à distance, de me conseiller et surtout me comprendre. Que dieu te garde KADER.

A celles qui font de mon univers une merveille, mes formidables MAROUA, NADJET, KAOUTHER, ANFEL, IMANE, AMOUNA et SAMIRA pour la motivation et la confiance qu'elles ont su insuffler dans les moments de doute.

Enfin, ce travail est particulièrement dédié à SARRA, mon amie et ma partenaire de mémoire avec laquelle j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler.

Nesrine

Dédicaces

La réalisation de ce projet de fin d'études doit beaucoup à l'environnement propice dont j'ai bénéficié en particulier d'une part de mes parents qui m'ont soutenu par leur affection et offert toutes les conditions matérielles et les ressources nécessaires dans ce contexte.

Je leur dédie en premier lieu cette présentation avec une immense gratitude car je sais combien est lourde et prenante la responsabilité d'accompagner en toutes circonstances leurs enfants dans leurs études, dans leur découverte du monde où ils sont appelés à vivre, à travailler et si Dieu le veut à réussir et c'est là, je crois, leur plus grande récompense.

D'autre part, j'adresse une pensée fraternelle et empreinte de reconnaissance à mon cher frère YACINE qui m'a fortement conseillé d'opter l'Ecole Nationale Polytechnique, ce qui s'est avéré pour moi le bon choix, à ma tendre sœur NESRINE qui m'a prodigué de précieux conseils, à sa sagesse et qui a su me soutenir dans les moments difficiles.

Je transmets cette dédicace à mes amies d'enfance MANEL et HAYET qui ont toujours su m'encourager et être à mes côtés quand j'avais besoin d'elles pour évacuer mon stress.

Je n'oublie pas KAHINA pour sa gentillesse et son intérêt pour mon travail et surtout ma nièce, la petite SOPHIA pour son sourire communicatif et son éveil à la vie.

Une pensée affective du fond du cœur pour ma grand-mère FATMA qui va bientôt atteindre l'âge honorable de 100 ans.

Je dédie par ailleurs, ce travail à mon binôme Mlle Nesrine SEBA qui a toujours su allier la rigueur à l'ouvrage avec une gentillesse et une capacité remarquable à se coordonner, à être en phase avec moi, à participer activement à toutes les étapes de notre travail en commun. Je garderais, sans nul doute, un souvenir impérissable de notre collaboration et j'espère de notre amitié.

Sarra Yasmine

Remerciements

Si le travail que nous avons accompli apparait comme une synthèse consacrant le couronnement de nos longues années d'étude à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, c'est surtout grâce au professionnalisme, la rigueur, l'abnégation et le haut niveau de nos enseignements et de nos encadreurs qu'il a été possible.

Ils en soient remerciés et nous garderons d'eux un souvenir impérissable.

Nous ne pouvons conclure sans avoir une pensée particulière pour la docteure **S.Haddoum** qui a manifesté son appui malgré des circonstances tragiques et le Professeur **T.Ahmed Zaid** qui a montré, tout au long de l'élaboration de ce mémoire, ses qualités avérées d'encadreur et nous a assuré de sa disponibilité pour l'achèvement de ce travail ô combien important pour nous.

Nous ne manquerons pas de saluer les membres du jury notamment les docteurs **S.Sahi, S.Touazi** ainsi que le professeur **A.Selatnia** qui ont eu à cœur de lire, d'examiner et de commenter notre document, lui conférant ainsi, le cas échéant, un intérêt et un gage de qualité.

La renommée de notre Ecole se justifie par la densité, le niveau des communications, l'apport des étudiants en fin de cycle en est une des illustrations et, nous espérons y avoir apporté une très modeste contribution dans la mesure où nos devanciers, nos camarades et nos enseignants l'estimeront ainsi.

Enfin nos pensées et notre gratitude s'adressent également aux gestionnaires de l'ENPA qui ont mis à notre service les moyens et les ressources pour la réussite de notre cursus.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 14

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1 : Systèmes dispersés..... 18

1.1 Définition d'un système dispersé 19

1.2 Classification des dispersions 19

1.2.1 Dimension des particules..... 19

1.2.2 Nature des phases dispersées et dispersantes..... 20

1.3 Emulsions..... 20

1.3.1 Définition..... 20

1.3.2 Composition..... 21

1.3.3 Classification des émulsions 22

1.3.4 Applications industrielles 25

Chapitre 2 : Tensioactifs 28

2.1 Définition..... 29

2.2 Modes d'action des tensioactifs 29

2.3 Propriétés des tensioactifs..... 30

2.3.1 Adsorption aux interfaces 30

2.3.2 Auto-agrégation ou micellisation..... 31

2.4 Classification des tensioactifs 32

2.4.1 Classement selon la charge 32

2.4.2 Classement selon la balance HLB..... 32

2.5 Interactions entre particules 33

2.5.1 Forces attractives..... 33

2.5.2 Forces répulsives : Stabilisation par tensioactifs 33

Chapitre 3 : Instabilité des émulsions 36

3.1 Définition de la stabilité 37

3.2	Pourquoi entreprendre une étude de stabilité ?.....	37
3.3	Aspects thermodynamiques des émulsions.....	37
3.3.1	Plan de séparation de Gibbs « Gibbs Dividing plane ».....	37
3.3.2	Thermodynamique de la Formation et rupture des émulsions.....	39
3.4	Stabilité chimique.....	39
3.5	Stabilité biologique.....	40
3.6	Stabilité physique	40
3.6.1	Sédimentation et crémage.....	41
3.6.2	Floculation	42
3.6.3	Coalescence	47
3.6.4	Mûrissement d'Ostwald.....	48
3.6.5	Inversion de phase.....	50
3.7	Critères de stabilité	51
ETUDE EXPERIMENTALE		
	Introduction.....	53
	Chapitre 4 : Produits et Matériels	54
4.1	Produits.....	55
4.2	Matériels	58
4.2.1	Verreries et autres.....	59
4.2.2	Dispositifs	59
	Chapitre 5 : Formulation des émulsions	63
5.1	Méthode du HLB critique.....	64
5.2	Choix de la méthode de préparation.....	65
5.3	Choix de la technique d'émulsification.....	65
5.4	Protocoles opératoires	66
5.4.1	Préparation des émulsions à base de polysorbates et d'esters de sorbitane.....	66
5.4.2	Préparation des émulsions à base de gomme arabique et de lécithine de soja	66
5.5	Résultats et discussions	67
5.6	Conclusion de l'étude de formulation	69
	Chapitre 6 : Evaluation de la stabilité physique des émulsions.....	70
6.1	Contrôle visuel	71
6.2	Détermination de pH	71

6.3	Test de conductivité (sens de l'émulsion)	71
6.4	Test de viscosité	72
6.5	Examen microscopique (détermination de la taille des gouttelettes)	72
6.6	Résultats et interprétations.....	73
6.6.1	Aspect visuel	73
6.6.2	Mesure de pH.....	74
6.6.3	Mesure de la conductivité.....	74
6.6.4	Mesure de viscosité apparente	75
6.6.5	Microscopie	77
	Conclusion	80
	Table des références	82

Liste des figures

Figure 1.1 Représentation d'un système dispersé [1].....	19
Figure 1.2 Emulsion : phase dispersée et dispersante [4].....	20
Figure 1.3 Types d'émulsions selon leur sens et complexité de mélange.	22
Figure 1.4 Représentation schématique de deux types d'émulsions multiples.....	23
Figure 1.5 Photographie au microscope d'une émulsion très concentrée	24
Figure 1.6 Représentation schématique de micro-émulsion et nano-émulsion [8].....	25
Figure 2.1 Schéma d'une molécule tensioactif [50].....	29
Figure 2.2 Adsorption d'une molécule de tensioactif à l'interface eau-huile [53].	30
Figure 2.3 Courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactifs [54].	31
Figure 2.4 Schéma d'une micelle a- micelle directe ; b-micelle inverse [49].	31
Figure 4.2.5 Balance Hydrophile-Lipophile.	33
Figure 2.6 répulsion électrostatique.	34
Figure 2.7 Effet de l'ajout du sel sur les tensioactifs ioniques.	34
Figure 2.8 Effet de la température sur les tensioactifs non ioniques.....	35
Figure 3.1 représentation schématique de la région interfaciale : (a) d'un système réel d'épaisseur « Δx », (b) d'un système idéal de Gibbs.....	38
Figure 3.2 goutte sphérique de la phase dispersée.	38
Figure 3.3 Représentation schématique de la formation et rupture d'une émulsion [4].	39
Figure 3.4 Phénomènes d'instabilité des émulsions [65].	41
Figure 3.5 Phénomènes de crémage et sédimentation [9].	41
Figure 3.6 Double couche électrique et potentiel zêta.	43
Figure 3.7 Variation du potentiel zêta en fonction du pH pour un électrolyte quelconque.....	44
Figure 3.8 Mécanisme du modèle de floculation par patchs électrostatiques [70].	45
Figure 3.9 Floculation par pontage [73].	46
Figure 3.10 Floculation par déplétion.....	46
Figure 3.11 Phénomène de coalescence [75].	47
Figure 3.12 Mûrissement d'Ostwald sous l'effet d'un gradient de pression.	49
Figure 3.13 Inversion de phase.	50
Figure 4.1 Formule chimique structurale du Tween 20.....	56
Figure 4.2 Formule chimique structurale du Span 80.	56
Figure 4.3 Gomme arabique.....	57
Figure 4.4 Formule chimique structurale des lécithines.....	58
Figure 4.5 Dispositifs utilisés pour la formulation des émulsions (a- Balance SCALTEC SBS 31 ; b- Plaque chauffante ; c - Agitateur Heidolph ; d- Homogénéisateur ULTRA TURAX T10).....	60
Figure 4.6 Viscosimètre BROOKFIELD Modèle DV-II+.	60
Figure 4.7 Microscope photonique de marque HERTEL et RESSUS optic – Kassel 55976.....	61
Figure 4.8 Conductimètre EC 215.....	61
Figure 4.9 Papier pH 5.5-9.0.....	61

Figure 4.10 pH mètre HANNA HI 8424.	62
Figure 5.1 Principe de fonctionnement du système rotor-stator.	66
Figure 5.2 Aspect macroscopique des émulsions préparées 24H après leur formulation.	67
Figure 6.1 Aspect visuel des émulsions ENL2 et ENL3 au (a) 1er jour, (b) 10ème jour, (c) dernier jour de l'étude.	73
Figure 6.2 Evolution de la viscosité apparente en fonction du temps.	76
Figure 6.3 Variation de la taille moyenne des particules en fonction du temps.	77
Figure 6.4 Microscopie des émulsions au 1er jour , (a) ENL2, (b) ENL3.	78
Figure 6.5 Microscopie des émulsions au 10ème jour, (a) ENL2, (b) ENL3.	78
Figure 6.6 Microscopie des émulsions au 32ème jour, (a) ENL2, (b, c, d) ENL3.....	79

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Différents types de systèmes dispersés [3]	20
Tableau 1.2 Exemples d'ingrédients de la phase lipophile [4]	21
Tableau 1.3 Symbolisation des phases d'une émulsion [4]	21
Tableau 1.4 Types d'émulsion selon le taux de rétention de la phase dispersée [4].....	23
Tableau 1.5 Caractéristiques des différentes catégories d'émulsions [12].....	24
Tableau 2.1 Propriétés des agents de surface en fonction de leurs valeurs HLB	33
Tableau 4.1 Caractéristique et composition de l'huile Elio et de Soja.....	55
Tableau 4.2 Caractéristiques des tensioactifs (Tween 20 et Span 80)	57
Tableau 5.1 Proportions des constituants des émulsions préliminaires [67,82]	64
Tableau 5.2 Composition des émulsions formulée en considérant un HLB critique = 6 [8,84]....	68
Tableau 6.1 Correspondance entre l'aspect et la taille des globules [15,29].....	71
Tableau 6.2 Variation du pH au cours du temps	74
Tableau 6.3 variation de la conductivité au cours du temps	74
Tableau 6.4 variation de la viscosité au cours du temps.....	75
Tableau 6.5 Variation de la taille des gouttelettes en fonction du temps	77

Liste des abréviations

g	Accélération de la pesanteur [m.s^{-2}]
AGPI	Acide gras polyinsaturé
AGMI	Acide gras mono insaturé
AGS	Acide gras saturé
HLB	Balance hydrophile-lipophile
HLBc	Balance hydrophile-lipophile critique de l'huile
e	Charge électrique [C]
cP	Centipoise
CMC	Concentration micellaire critique
k_B	Constante de Boltzmann [J.K^{-1}]
d	Diamètre des gouttelettes [μm]
H/E	Emulsion directe simple de type Huile dans l'Eau
E/H	Emulsion inverse simple de type Eau dans l'Huile
E/H/E	Emulsion multiple à phase eau continue
H/E/H	Emulsion multiple à phase huile continue
S	Entropie [J.K^{-1}]
I	Force ionique [mol.L^{-1}]
k⁻¹	Longueur de Debye
ρ	Masse volumique [Kg.m^{-3}]
μm	Micromètre
μS	Microsiemens
Tween	Monolaurate de sorbitane
Span	Momooléate de sorbitane
Nm	Nanomètre
N	Nombre de particules
Z°	Plan de séparation de Gibbs
μ_i	Potentiel chimique d'un composant i [J.mol^{-1}]

ϵ_0	Permittivité diélectrique du vide [F.m ⁻¹]
R	Rayon des gouttelettes [m]
A	Surface de l'interface [m ²]
ΔP	Surpression de Laplace [Pa]
\emptyset	Taux de rétention
LSW	Théorie de Lifshitz-Slyozov-Wagner
T	Température [K]
PIT	Température d'inversion de phase
t	Temps [s]
γ	Tension superficielle [J.m ⁻²]
tr/min	Tour par minute
ΔG	Variation de l'enthalpie libre [J]
μ	Viscosité dynamique [Pa.s]
Ω	Vitesse du mûrissement d'Ostwald [m ³ .s ⁻¹]
V_D	Volume de la phase dispersée [m ³]
V_C	Volume de la phase continue [m ³]

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les émulsions, sous ses différentes formes, sont utilisées depuis des siècles. Les premières sociétés ont appris à en tirer profit, les Égyptiens de l'Antiquité utilisaient des œufs pour produire des émulsions à partir d'extraits de baies, à l'aide d'huiles pour former des peintures brutes ; les Grecs ont eu recours aux propriétés d'émulsifiant de la cire d'abeille dans les produits cosmétiques d'où l'invention du « Cérat de Galien », ou plus généralement encore, la première émulsion alimentaire que nous connaissons tous le lait, ce qui fait remonter l'histoire des émulsions à des milliers d'années.

Malgré l'ancienneté des émulsions, leur étude scientifique ne fut que tardivement abordée. En effet leur classification n'a été introduite pour la première fois qu'en 1910 dans un article de Wolfgang Ostwald. A partir de là, au cours de ces cents dernières années, la connaissance et l'utilisation des émulsions, dans différentes applications a pris une ampleur extraordinaire. Aujourd'hui, les émulsions sont omniprésentes dans beaucoup de domaines notamment dans les industries agro-alimentaires en particulier dans la fabrication des vinaigrettes, des mayonnaises ou encore des sauces. Elles sont également utilisées dans la préparation des cosmétiques telles que les crèmes, les shampooings, les déodorants pour ne citer que ces filières sans omettre leur importance dans les industries pharmaceutiques et pétrolières. Toutefois, les émulsions restent méconnues du grand public malgré leur large utilisation dans la vie quotidienne. Elles permettent d'associer des produits normalement incompatibles en leur conférant parfois des propriétés hors du commun (touché, odeur, goût, etc.).

En terme étymologique le terme émulsion vient probablement du latin « emulgere », qui signifie « traire ». Il peut être défini comme un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre, sous une forme plus ou moins stable.

Par essence, une émulsion est instable sur le plan de la thermodynamique mais en pratique du point de vue cinétique, on peut constater des stabilités qui peuvent durer plusieurs années. La stabilisation est tributaire à la fois de l'énergie dépensée pour disperser un liquide dans l'autre, et du savoir-faire du formateur à qui revient le choix des stabilisants. La stabilité physique des émulsions est assurée surtout par l'addition d'agents émulsionnants avec un HLB bien précis qui correspond au HLB critique de l'huile émulsionnée dans le cas d'une émulsion Huile / Eau.

L'objectif de notre projet de fin d'étude vise à déterminer si les émulsions que nous avons formulées restent stables pendant un mois en procédant à une évaluation de la stabilité physique de ces émulsions au moyen de différentes mesures physico-chimiques.

Nous avons formulé des émulsions stabilisées à l'aide de tensioactifs synthétiques fournis par l'Ecole et d'émulsifiants d'origine naturelle comme la lécithine de soja et la gomme arabique que nous nous sommes procuré sur le marché local.

Le présent manuscrit est structuré en deux grandes parties :

La première est une revue bibliographique déclinée en trois chapitres. Dans le premier, des généralités sur les systèmes dispersés sont données. Une attention particulière est portée sur les émulsions, leur composition et leurs domaines d'application.

INTRODUCTION GENERALE

Le deuxième chapitre traite des tensioactifs qui jouent un rôle essentiel dans le mécanisme d'émulsification. Nous parlerons de leurs différents pouvoirs et propriétés d'usage.

Le troisième chapitre sera consacré aux modes d'instabilité des émulsions : chimique, biologique et principalement les phénomènes physiques.

Dans la deuxième partie, nous aborderons la partie expérimentale où seront décrits les produits et protocoles utilisés pour l'évaluation de la stabilité des émulsions préparées.

Nous terminerons par une conclusion générale après avoir interprété les résultats de nos évaluations de la stabilité physique des systèmes étudiés.

**ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE**

Chapitre 1 : Systèmes dispersés

1.1 Définition d'un système dispersé

Un système dispersé est un système hétérogène composé d'au moins deux phases dans lesquelles l'une d'elles appelée phase dispersée, constituée de fines particules, est répartie au sein d'une autre phase dite milieu dispersant, phase dispersante ou milieu continu (Figure 1.1). Ces phases peuvent se trouver sous différents états physiques : solide, liquide ou gazeux.

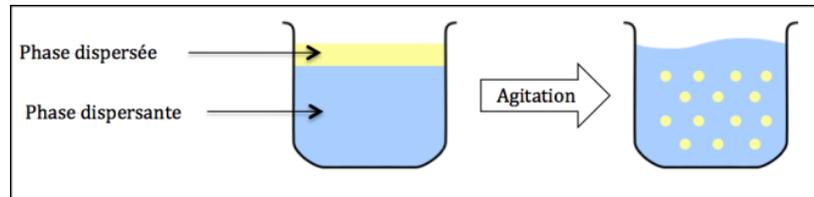


Figure 1.1 Représentation d'un système dispersé [1]

1.2 Classification des dispersions

Une classification des systèmes dispersés selon leurs propriétés est très difficile, car ces dernières peuvent changer sur un large éventail de caractéristiques. Toutefois, cette classification peut être opérée en fonction des critères principaux notamment les dimensions des particules et la nature des phases mises en jeu (Tableau 1.1).

1.2.1 Dimension des particules

On distingue deux grandes catégories de dispersion :

1.2.1.1 Dispersion grossière

La dispersion est qualifiée de « **grossière** » lorsque les particules ont des tailles supérieures à $0,5 \mu m$. Ces particules de grandes tailles, dispersées dans un liquide, sédimentent sous l'effet de la gravité. Si l'on veut conserver l'homogénéité spatiale de la dispersion, il faut les «suspendre» par agitation mécanique ou par blocage des mouvements dans le liquide (utilisation d'un gélifiant) [2].

Cette dispersion a une apparence opaque et les particules dispersées peuvent être visibles au microscope optique ou à l'œil nu. Comme exemples nous citons les suspensions telles que les boues, les peintures, le sang ainsi que les macro émulsions.

1.2.1.2 Dispersion colloïdale

Si les particules ont des tailles comprises entre $1nm$ et $0,5\mu m$ la dispersion est dite **colloïdale**. Dans ces dispersions très fines, les mouvements browniens dus à l'agitation thermique ont un effet plus grand que la sédimentation sous l'effet de la gravité, donc ces dispersions ne se séparent pas spontanément. Pour les séparer, il faut employer des moyens physico-chimiques, qui font s'agréger les particules, ou bien appliquer une accélération centrifuge très forte [2].

Cette dispersion présente un aspect opalescent et les particules dispersées sont visibles au microscopique électronique. C'est le cas par exemples des microémulsions, des nano émulsions, du plasma sanguin, des gels, des colles, etc.

1.2.2 Nature des phases dispersées et dispersantes

On distingue différentes catégories de systèmes dispersés selon la nature des phases en présence (Tableau 1.1) :

Tableau 1.1 Différents types de systèmes dispersés [3]

Phase dispersée	Milieu dispersant	Notation symbolique du système	Nom du système	Exemples
Liquide	Gaz	L/G	Aérosol liquide	Brouillard, brume, nuage
Solide	Gaz	S/G	Aérosol solide	Fumée, poussières
Gaz	Liquide	G/L	Mousse	Crème fouettée, crème à raser
Liquide	Liquide	L/L	Emulsion	Lait, mayonnaise, savon liquide
Solide	Liquide	S/L	Sol, Suspension	Peintures, certaines encres
Gaz	Solide	G/S	Mousse solide	Aérogel, polystyrène expansé, pierre ponce
Liquide	Solide	L/S	Emulsion solide (Gel)	Beurre, gel hydro alcoolique
Solide	Solide	S/S	Suspension solide (Sol solide)	Verre groseille, cimentite dans l'acier

1.3 Emulsions

1.3.1 Définition

Une émulsion est un cas particulier des systèmes dispersés où les deux substances mises en présence sont liquides non miscibles (Figure 2.1). L'une des deux substances est dispersée dans l'autre sous forme de gouttelettes dont les diamètres se situent entre le micromètre et le nanomètre. Il s'agit d'une dispersion homogène sur le plan macroscopique mais hétérogène microscopiquement [4].

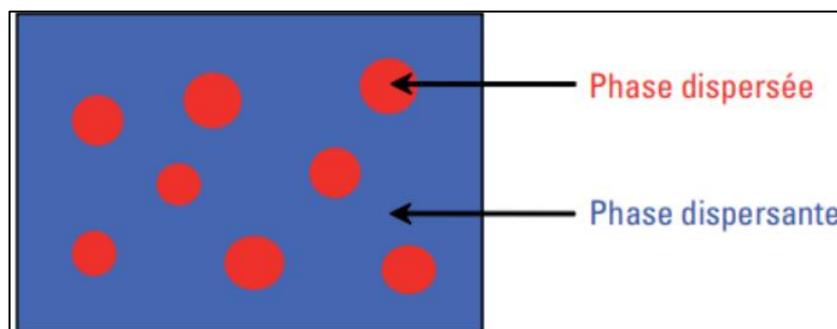


Figure 1.2 Emulsion : phase dispersée et dispersante [4]

De tels systèmes sont thermodynamiquement instables ou de stabilité cinétique limitée. L'amélioration de cette stabilité est assurée par l'ajout d'agents émulsionnants. Ces derniers

peuvent être de différentes natures : des agents tensioactifs, des particules solides, des polymères ou bien des protéines, ayant le rôle de conférer des propriétés particulières à l'interface [5,6].

1.3.2 Composition

1.3.2.1 Phase hydrophile et lipophile

La réalisation d'une émulsion nécessite la mise en contact de deux phases :

- Phase hydrophile polaire où sont échangées des interactions de type Van der Waals (voir chapitre 2) ainsi que des liaisons hydrogène [7]. Elle est dans la plupart des cas une solution aqueuse constituée de l'eau et divers composants hydrosolubles tel que les ions minéraux, les acides, les bases, les vitamines, les glucides, les protéines, etc.
- Phase lipophile non polaire où interviennent seulement des interactions de Van der Waals (voir chapitre 2) [7]. Elle est composée d'huiles, de cires et de graisses (respectivement liquides, solides ou semi-solides à température ambiante) d'origine végétale, animale ou minérale. Des substances synthétiques dérivées ou non de substances naturelles sont aussi utilisées. La phase huileuse peut être également composée d'un mélange d'ingrédients [4,7].

Le Tableau 1.2 suivant donne quelques exemples d'ingrédients de la phase lipophile.

Tableau 1.2 Exemples d'ingrédients de la phase lipophile [4]

Origine	Cires	Graisses	Huiles
Animale	Cire d'abeille Blanc de baleine	Lanoline	Huile de baleine, de fois de requin
Végétale	Cire de Carnauba	Beurre de cacao Beurre de karité	Huile d'arachide, d'olive, d'amande, de soja
Minérale	Paraffine	Vaseline	Vaseline Paraffine
Synthétique	Esters gras	Esters gras	Esters et alcools gras Huile de silicone

Comme les deux phases composant l'émulsion sont de natures différentes et n'ont par conséquent pas la même solubilité, il était essentiel d'attribuer un symbole à chacune des phases pour la désigner. Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des symboles utilisés de manière à ce que la phase dispersée vient en premier (Tableau 1.3).

Tableau 1.3 Symbolisation des phases d'une émulsion [4]

Phase lipophile		Phase hydrophile	
Symbole	Origine	Symbole	Origine
L	Lipophile (Lipophilic)	H	Hydrophile (Hydrophilic)
H	Huile	E	Eau
O	Oil	W	Water

Toutefois, ces symboles n'ont pas de sens sauf lorsqu'ils sont utilisés par couple (H/L, H/E, W/O ou inversement).

1.3.2.2 Emulsifiants

Pour que l'émulsion soit durable, il est nécessaire d'utiliser un 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.

Il existe différents types d'agents émulsifiants à savoir les polymères, les particules solides et les tensioactifs. Toutefois, nous allons nous intéresser dans le cadre de notre travail aux tensioactifs qui seront bien détaillés dans le chapitre suivant.

1.3.3 Classification des émulsions

Les émulsions peuvent être classées suivant différents critères :

1.3.3.1 Selon la complexité du mélange

Elle repose le nombre de phases composant l'émulsion. Cette catégorie est aussi souvent subdivisée en sous classes d'émulsions selon la nature des phases dispersée et dispersante. Pour cela, on distingue :

- **Les émulsions simples** : elles concernent les émulsions composées uniquement de deux phases hydrophile et lipophile et d'un émulsifiant. Suivant que l'une des phases est continue ou discontinue, on définit deux sous types d'émulsions (Figure 1.3):
 - Émulsions directes ou émulsion huile dans l'eau (H/E, O/W en anglais) lorsque la phase externe est la phase aqueuse [4,8].
 - Émulsions inverses ou émulsions eau dans huile (E/H, W/O en anglais) lorsque la phase externe est la phase huileuse. Il convient souvent de dire que les émulsions eau dans huile sont des émulsions inverses car elles sont les moins fréquentes [4,8].

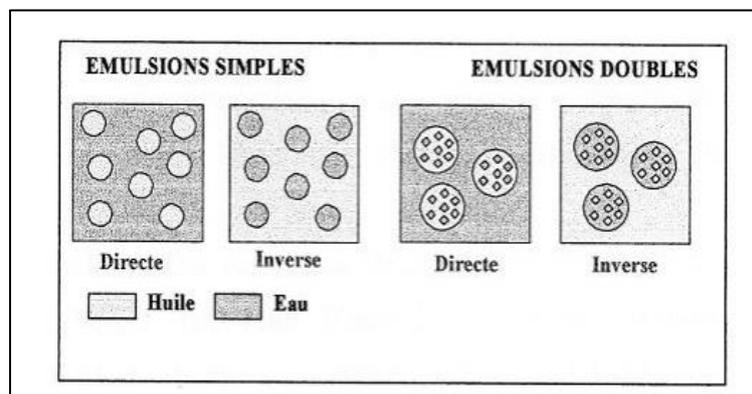


Figure 1.3 Types d'émulsions selon leur sens et complexité de mélange

- **Les émulsions multiples** : elles correspondent aux émulsions composées de deux phases enchevêtrées dans une troisième. Il s'agit donc d'une émulsion simple dispersée à son tour dans une autre phase. On trouve ici deux types (Figure 1.4):

Des émulsions E/H/E « eau dans huile dans eau », des émulsions H/E/H « huile dans eau dans huile » où la phase la plus externe entoure une émulsion [8,9].

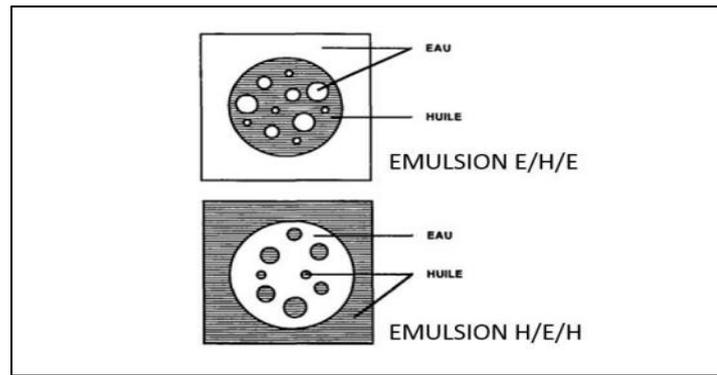


Figure 1.4 Représentation schématique de deux types d'émulsions multiples

1.3.3.2 Selon la fraction volumique

Les émulsions sont également classées par rapport à la concentration de la phase dispersée ou encore le taux de rétention \emptyset défini par la relation suivante [4]:

$$\emptyset = \frac{V_D}{V_D + V_C} \dots (1)$$

Avec V_D volume de la phase dispersée

V_C volume de la phase continue

Le tableau suivant donne les valeurs seuil fréquemment admises (Tableau 1.4):

Tableau 1.4 Types d'émulsion selon le taux de rétention de la phase dispersée [4]

\emptyset	Type d'émulsion
< 0.02	Emulsion diluée
$0.3 < \emptyset < 0.74$	Emulsion concentrée
> 0.74	Emulsion très concentrée

Plus l'émulsion est concentrée, plus les gouttes du liquide dispersé se compriment et se séparent d'un film de phase continue de plus en plus fin ce qui favorise les interactions entre elles (Figure 1.5). Ainsi, le paramètre de concentration demeure crucial pour la formulation et la stabilité des émulsions puisqu'il renvoie aux interactions entre les gouttelettes de la phase interne [10].

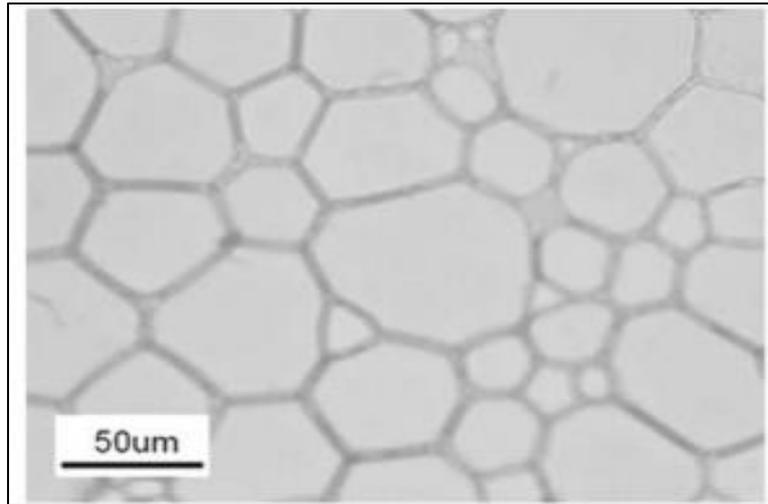


Figure 1.5 Photographie au microscope d'une émulsion très concentrée contenant 80% de n-nonane dans l'eau [11]

1.3.3.3 Selon la taille des gouttelettes

Ce critère repose sur la taille des gouttes de la phase discontinue. On caractérise ici trois types d'émulsions : macro-émulsion, nano-émulsion et micro-émulsion classées dans l'ordre décroissant de leur taille. Les propriétés de chacune d'entre elles sont représentées dans le tableau suivant [12] (Tableau 1.5):

Tableau 1.5 Caractéristiques des différentes catégories d'émulsions [12]

Propriétés :	Macro-émulsion :	Nano-émulsion	Micro-émulsion :
Apparence	Opaque	Transparent ou légèrement turbide	Transparent ou légèrement turbide
Stabilité	Thermodynamiquement instable mais cinétiquement stable	Thermodynamiquement instable mais cinétiquement stable	Thermodynamiquement stable
Durée de vie	Courte	Courte	Longue
Taille gouttelettes	Supérieur à 1 μm	Entre 20 et 500 nm	Entre 10 et 100 nm
Energie nécessaire à la formation	Méthodes à forte ou faible énergie	Méthodes à forte ou faible énergie	Méthodes à faible énergie (formation spontanée)
Coût pour la formation	Peu important	Important	Peu important

Contrairement à ce que l'on pense la taille des gouttelettes des microémulsions est plus petite que celle des nano-émulsions (Figure 1.6). Cette confusion provient de l'ordre dans lequel ces deux types d'émulsions ont été découverts et nommés [13].

De plus, les micro-émulsions ne sont pas considérées comme des émulsions proprement dites. Une meilleure description de celles-ci est dite « systèmes micellaire » [14].

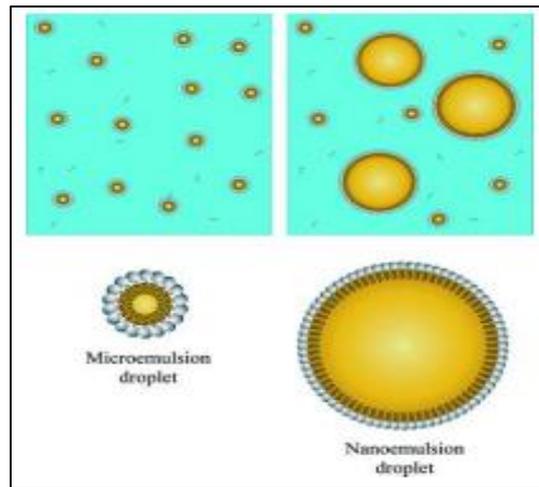


Figure 1.6 Représentation schématique de micro-émulsion et nano-émulsion [8]

1.3.4 Applications industrielles

Les émulsions existent naturellement malgré leur caractère métastable. Elles se trouvent dans le lait (émulsion de type H/E stabilisée par des glycoprotéines) et le latex d'hévéa, consistant en gouttelettes de phase organique (hydrocarbures) dispersées dans l'eau [2,15].

De plus, les émulsions sont utilisées dans des domaines d'application très variés. Dans ce qui suit, nous donnons une description de quelques-unes de ces applications.

1.3.4.1 Les émulsions dans l'industrie chimique

Les émulsions interviennent temporairement dans certaines étapes d'un procédé industriel, par exemple la polymérisation en émulsion. Il s'agit d'un procédé de fabrication de certains polymères. Le monomère est présenté en émulsion et après initiation de la réaction le polymère se développe dans les agrégats micellaires présents et très nombreux. Les particules polymériques en suspension croissent en même temps que les gouttelettes de monomère émulsionné disparaissent [16]. L'extraction par membrane liquide émulsionné est un autre exemple d'application des émulsions. Cette technique d'extraction consiste en la mise en œuvre du transfert à partir d'une solution aqueuse, d'une espèce que l'on veut purifier et concentrer. Pour ce faire le transfert doit s'effectuer de la phase externe vers la phase interne dans laquelle on piègera l'espèce purifiée [17].

1.3.4.2 Les émulsions dans l'agroalimentaire

Les émulsions ont fait l'objet de recherches approfondies dans l'industrie alimentaire. Des émulsions huile dans l'eau sont utilisées pour encapsuler des composés lipophiles [18], tels que des acides gras insaturés afin d'éviter l'oxydation [19,20] ou des ingrédients actifs tels que le lycopène ou la lutéine dans le but d'augmenter leur stabilité et promouvoir leur transport dans les produits [21,22]. Diverses émulsions multiples de types E / H / E ont également de nombreuses applications pour encapsuler et protéger les composés hydrophiles tels que les parfums volatils [23], les vitamines [24], les minéraux [25] et les acides aminés [26] pour améliorer l'odeur de certains aliments, ainsi que pour masquer le goût désagréable de certaines molécules [27].

Plusieurs produits alimentaires d'usage courant naturels ou industriels sont composés totalement ou partiellement d'émulsions ou au moins au cours de leurs cycles de production à savoir [9,28]: la vinaigrette stabilisée : E/H, $d = 20 \mu\text{m}$; la mayonnaise : H/E à très faible volume de phase aqueuse continue, $d = 0,2 \mu\text{m}$, avec comme tensioactifs les lécithines du jaune d'œuf ; les beurres et margarines : émulsions figées E/H) [15,29].

1.3.4.3 Les émulsions dans le domaine pharmaceutique

A l'inverse des émulsions doubles (E/H/E), les émulsions simples (H/E ou E/H) ne peuvent contenir de médicaments [30]. De plus, elles présentent une viscosité très élevée ce qui rend leurs perfusions très difficiles. C'est pourquoi, seules les émulsions doubles sont utilisées pour transporter et protéger des principes actifs dans le domaine pharmaceutique.

Les principes actifs encapsulés dans ces émulsions peuvent être délivrés par voie orale [31,32,33], topique [34], mais aussi parentérale, en tant qu'adjuvant dans des vaccins par exemple [35].

Qi et al. [33] ont encapsulé le peptide antibactérien pitomod dans des émulsions multiples E / H / E. Une variété de ces émulsions a été développée par Schmidts et al [34] pour encapsuler des DNazymes, permettant le traitement de maladies inflammatoires de la peau. De nombreux médicaments anticancéreux sont formulés sous forme d'émulsions E / H / E afin de réduire certains effets secondaires de ces actifs, citant à titre d'exemple l'épirubicine, un agent permettant de traiter le cancer du foie encapsulé dans des émulsions multiples [36]. Enfin, des émulsions eau dans huile dispersées dans une seconde phase externe à l'aide d'émulsifiants pour leur stabilité, et contenant un vaccin contre la Pasteurella multocida ont été étudiées chez différents animaux et ont prouvé leur efficacité contre ce germe affectant le bétail [35].

1.3.4.4 Les émulsions dans le domaine des cosmétiques

Les émulsions ont un potentiel élevé pour des applications dans l'industrie cosmétique. Elles permettent en effet d'obtenir une large gamme de textures et d'améliorer la sensorialité des produits.

Pour les crèmes par exemple, les émulsions multiples E/H/E évitent la sensation de gras sur la peau tout en conservant les propriétés hydratantes des émulsions inverses. De plus, elles peuvent être utilisées pour encapsuler et libérer de façon contrôlée des principes actifs pour des applications topiques. Machado et al [37] ont développé des émulsions directes encapsulant les acides gras, stérols et vitamines pour le traitement des peaux sèches. Par ailleurs, de nombreuses études portent sur l'encapsulation d'actifs cosmétiques dans des nano-émulsions [38] ou des émulsions multiples [39,40].

Diverses applications très répandues des émulsions en cosmétologie concernent également les crèmes à main, les lotions [28,41], les crèmes antisolaires, les produits de maquillage et les préparations anti-rides [42].

1.3.4.5 Autres domaines d'application des émulsions

Dans le secteur du bâtiment et des revêtements routiers, les émulsions sont utilisées pour manipuler plus facilement des fluides très visqueux comme le bitume [43]. En agriculture, les émulsions sont utilisées pour formuler des substances actives telles que des pesticides ou des herbicides [44].

Il existe aussi d'autres systèmes industriels dans lesquels les émulsions prennent place à savoir les peintures, les produits d'entretien, le phytosanitaire, les carburants pour automobiles («Aquazole » : émulsion d'eau dans de gazole) [15,29]. Le résultat recherché dans ces cas est le maintien d'un mélange homogène.

Toutefois, dans de domaine pétrolier, les émulsions apparaissent comme un résultat non désiré d'un procédé. Des émulsions d'huile brute (émulsions eau dans huile, E/H) peuvent être produites lors de l'exploitation de gisements pétroliers [45].

Ce phénomène se retrouve dans la plupart des procédés de laminage, d'usinage et de dégraissage, ainsi que dans tous les procédés où les eaux usées doivent être dégraissées avant rejet. Dans ce cas, l'intérêt principal est d'utiliser l'additif [46] ou le procédé de désémulsification [47] pour détruire l'émulsion et non pas pour la maintenir à l'état émulsionné formé.

Chapitre 2 : Tensioactifs

2.1 Définition

Les tensioactifs sont les émulsifiants les plus utilisés et les mieux décrits dans la littérature.

Un tensioactif, aussi appelé surfactant ou agent de surface, est une molécule amphiphile possédant deux parties de polarité différentes bien distinctes, une étant hydrophile polaire, miscible dans l'eau et l'autre hydrophobe apolaire miscible dans matières grasses [48].

La tête hydrophile d'un tensioactif comporte des hétéroatomes d'oxygène, de soufre, d'azote (cas de tensioactifs non ioniques) et peut éventuellement porter des charges ioniques (cas de tensioactifs ioniques). Tandis que la queue composée d'une longue chaîne carbonée saturée ou partiellement saturée [7,49].

La schématisation classique des tensioactifs est la suivante (Figure 2.1):

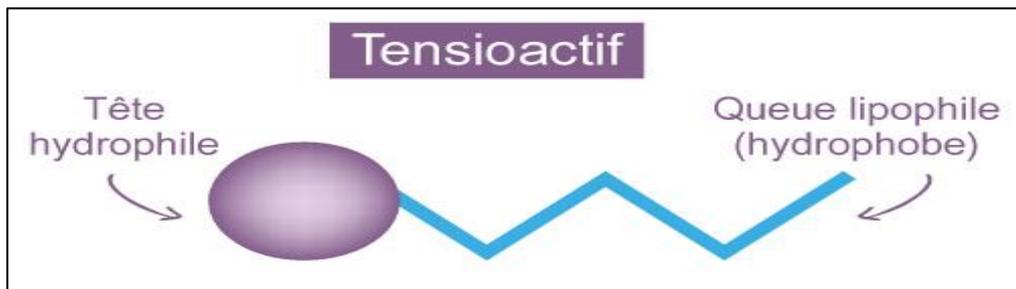


Figure 2.1 Schéma d'une molécule tensioactif [50]

2.2 Modes d'action des tensioactifs

En milieu air-eau, les molécules de tensioactifs s'organisent à la surface de manière à ce que la partie hydrophile soit en contact avec l'eau. La chaîne hydrophobe est orientée vers l'extérieur, dans l'air, pour former un film mono-moléculaire. Ce phénomène conduit ainsi à une diminution de la tension superficielle du liquide proportionnellement à la concentration en tensioactifs.

Dans une émulsion, le tensioactif permet de solubiliser les deux phases non miscibles ; en interagissant avec chacune de ces phases par une de ses parties selon son affinité.

Généralement, les tensioactifs peuvent agir sur la stabilité d'une émulsion de trois façons [51]:

- Soit en réduisant la tension interfaciale entre les deux liquides. Dans ce cas les molécules de tensioactifs se mettent aux interfaces et forment ainsi un film mono-moléculaire.
- Soit en augmentant la viscosité de la préparation, c'est le cas d'une gomme par exemple.
- Soit en agissant à la fois sur la tension interfaciale et la viscosité. Cela se produit surtout lorsqu'une grande quantité de tensioactif non ionique est ajoutée ; une partie se met à l'interface pour réduire la surface interfaciale et l'autre augmente la viscosité de la phase aqueuse dispersante.

2.3 Propriétés des tensioactifs

Le comportement en phase des composés tensioactifs est critique pour la formulation et le maintien de la stabilité des produits. Il est donc primordial de connaître leurs propriétés qui permettent de comprendre les phénomènes mis en jeu et déterminent leurs domaines d'application [52].

2.3.1 Adsorption aux interfaces

Quand une molécule de tensioactif se place de façon orientée à une interface eau-huile, on dit qu'elle s'adsorbe (Figure 2.2). Cette adsorption est un phénomène spontané qui se produit grâce à l'antagonisme de la structure chimique de ces agents de surface, responsable de leur tendance à se concentrer aux interfaces et à réduire ainsi l'énergie libre interfaciale du système dans lequel ils se trouvent [53].

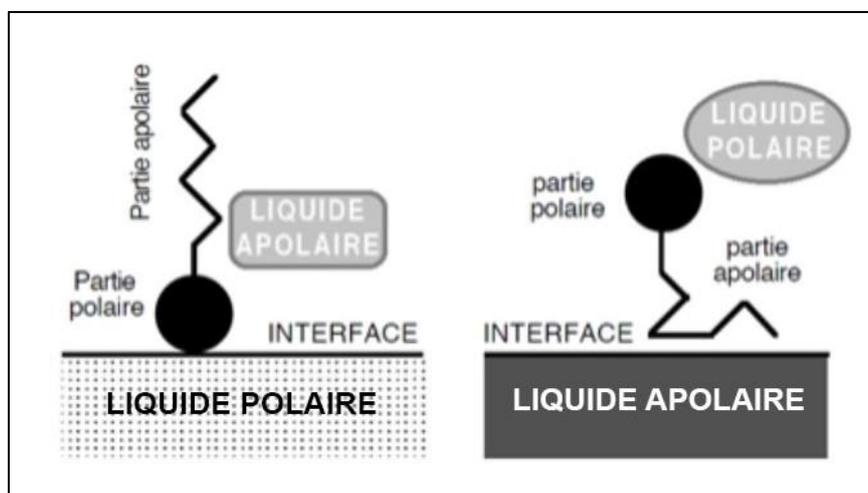


Figure 2.2 Adsorption d'une molécule de tensioactif à l'interface eau-huile [53]

Cette caractéristique leur confère divers pouvoirs [42]:

- Pouvoir moussant : est l'aptitude à former une mousse en favorisant la dispersion d'un gaz dans un liquide.
- Pouvoir mouillant : est l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface solide. L'augmentation de ce pouvoir est traduite par la diminution de l'angle de raccordement entre la solution et la surface. Un angle de raccordement nul correspond à l'étalement.
- Pouvoir émulsionnant : est l'aptitude à diminuer la tension entre deux liquides de manière à former un mélange homogène constitué de fines gouttelettes d'un liquide dispersées dans un autre constituant la phase continue.
- Pouvoir détergent : correspond à la capacité d'enlever les salissures et de les mettre en solution ou en dispersion tout en les empêchant de se redéposer dans le but de nettoyer des surfaces.
- Pouvoir dispersant : est la capacité à fixer les petites gouttelettes réparties dans une phase continue et prévenir leur floculation.

2.3.2 Auto-agrégation ou micellisation

A une concentration très faible, les molécules de tensioactifs sont trop peu concentrées pour interagir et s'associer et sont donc dissoutes isolément. Lorsqu'une certaine concentration est atteinte (Figure 2.3), l'interface est saturée et, les tensioactifs en solution forment des agrégats appelés micelles. Cette tendance est caractérisée par la concentration micellaire critique (CMC) [52].

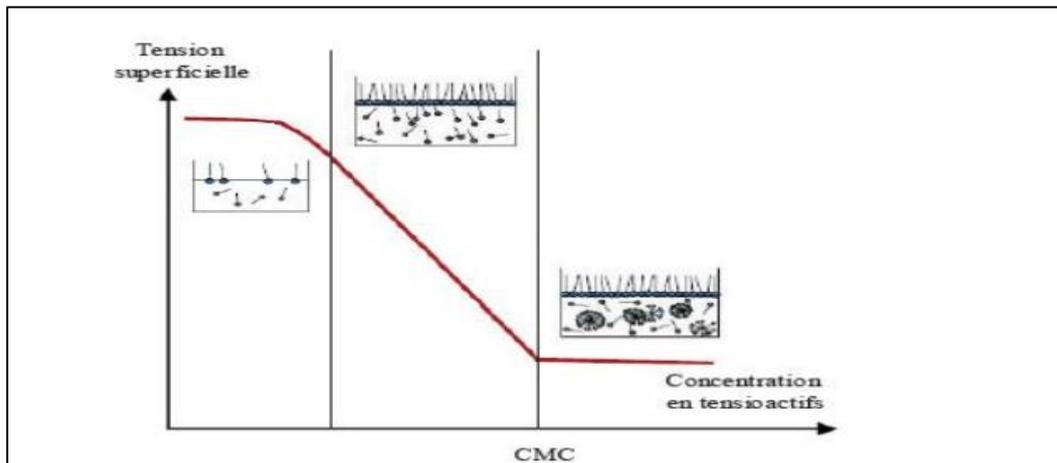


Figure 2.3 Courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactifs [54]

La CMC est donc la concentration en tensioactifs pour laquelle un nombre constant et petit de molécules de surfactants sont sous forme agrégée [55]. Ce phénomène gouverne les propriétés de solubilisation et d'émulsification [56].

La CMC peut être influencée par différents paramètres relatifs aux tensioactifs (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais aussi par d'autres facteurs externes tels que la température et la concentration en électrolytes.

Les micelles formées dans un cas pareil sont de deux types en fonction du solvant (Figure 2.4). Elles sont soit directes ou inverses. Lorsque le solvant est polaire, les extrémités lipophiles du surfactant sont dirigées vers l'intérieur de la micelle tandis que les extrémités hydrophiles forment l'interface de la micelle avec le solvant. Dans le cas où le solvant est apolaire, par exemple une huile, l'arrangement est inversé [49].

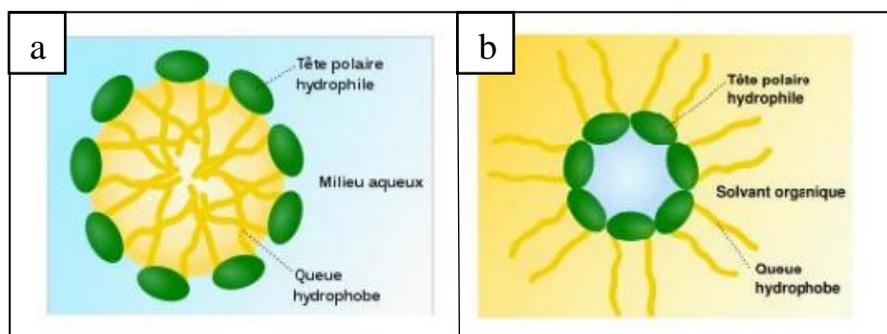


Figure 2.4 Schéma d'une micelle a- micelle directe ; b- micelle inverse [49]

2.4 Classification des tensioactifs

2.4.1 Classement selon la charge

Une classification simple des agents de surface basée sur la nature du groupe hydrophile est couramment utilisée. Quatre classes de tensioactifs peuvent être distinguées : anionique, cationique, amphotère et non-ionique.

- **Tensioactifs anioniques** : Ils possèdent un ou plusieurs groupements fonctionnels qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant des ions chargés négativement. Les groupements hydrophiles les plus couramment rencontrés sont : carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate [52].

Les tensioactifs de cette classe sont les plus utilisés industriellement surtout dans les détergents en raison de leurs propriétés moussante, mouillante et détergente [57].

- **Tensioactifs cationiques** : Ils possèdent un ou plusieurs groupements fonctionnels chargés positivement en solution aqueuse ; ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire. Ils sont surtout antiseptiques ; conditionneurs et substantifs à la kératine (ils se fixent solidement à la surface de la peau, des cheveux) [48].
- **Tensioactifs non ioniques** : Ils comportent une partie hydrophile non chargée (alcool, éther, ester, amide) qui ne donne aucun ion en solution aqueuse, leur caractère hydrophile provient ainsi de la présence dans leurs molécules de groupements polaires contenant des hétéroatomes comme l'éther, alcool ou même amide [52]. Ce sont les plus utilisés en tant qu'agents émulsifiants [48].
- **Tensioactifs amphotères** : Ils possèdent deux groupements fonctionnels, l'un est cationique et l'autre anionique. Ils portent par conséquent une charge variable en fonction du pH de la solution [52]. Ils sont utilisés en mélange avec des tensioactifs anioniques ou non ioniques afin de modifier la solubilité, la taille des micelles et la viscosité de divers systèmes de nettoyage et d'émulsions [58].

2.4.2 Classement selon la balance HLB

La balance hydrophile–lipophile d'un surfactif ou HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance en anglais), développée par Griffin en 1949, est un système de classification des surfactifs. Elle permet de chiffrer l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles [59]. Sa valeur est fonction directe de la partie hydrophile dans la molécule du tensioactif. Elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est prédominante et faible si la molécule est plus lipophile qu'hydrophile.

En effet, grâce à cette notion, les tensioactifs se voient attribuer une valeur de HLB variant sur une échelle de 0 à 20 de telle façon que le tensioactif le plus hydrophile ait la valeur 20, tandis que le plus hydrophobe prend la valeur 0. Aux environs de la valeur 10 il y a équilibre entre les groupements polaires et apolaires.

Les valeurs inférieures à 10 donnent des tensioactifs à prédominance lipophile tandis que celles supérieures donnent des tensioactifs à prédominance hydrophiles (Figure 4.5) [42].

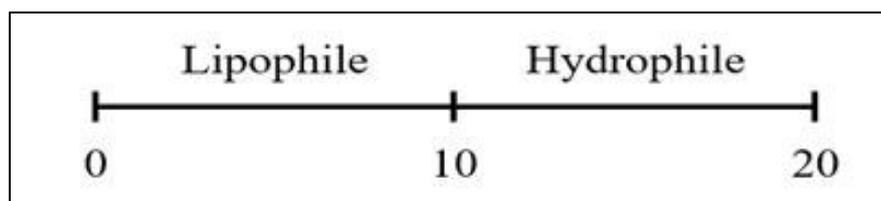


Figure 4.2.5 Balance Hydrophile-Lipophile

La connaissance de HLB facilite le choix d'un tensioactif au moment de l'emploi. En effet, selon sa valeur (Tableau 2.1), on peut admettre les domaines d'utilisation suivants [60]:

Tableau 2.1 Propriétés des agents de surface en fonction de leurs valeurs HLB

Propriétés des agents de surface	Valeurs HLB
Antimoussants	1,5 – 3
Emulsionnants eau dans l'huile	3 – 6
Mouillants	7 – 9
Emulsionnants eau dans l'eau	8 – 13
Détergents	13 – 15

Ainsi, pour une émulsion de type eau dans l'huile, on utilise des tensioactifs de faible HLB ($HLB < 7$). Pour des émulsions de type huile dans l'eau, on choisit des tensioactifs de plus fort HLB ($HLB \geq 8$).

2.5 Interactions entre particules

Afin d'appréhender l'origine des forces entre les particules dispersées en émulsions et de comprendre les mécanismes de stabilisation de celles-ci par les émulsionnants cités précédemment, il faudra réaliser une approche microscopique en se situant au niveau moléculaire et considérer les interactions individuelles entre molécules. Ces forces sont de deux types :

2.5.1 Forces attractives

Ce sont des forces de van der Waals qui correspondent à des interactions électriques d'intensité faible ayant lieu à de très courtes distances entre molécules. Celles-ci existent principalement en trois types de forces intermoléculaires qui interviennent entre les dipôles (induits ou permanents) de chaque molécule :

- Interaction dipôle permanent – dipôle permanent (Forces d'orientation de Keesom) entre les particules polaires (molécules d'eau).
- Interaction dipôle permanent – dipôle induit (Forces d'induction de Debye) entre des particules polaires et des particules apolaires.
- Interaction dipôle induit – dipôle induit (Forces de dispersion de London) entre les particules apolaires, celle-ci sont responsables de la cohésion des gouttes de la phase dispersée en sein d'une émulsion si les forces répulsives sont plus faibles.

2.5.2 Forces répulsives : Stabilisation par tensioactifs

Dans le cas des tensioactifs ioniques, lorsqu'ils passent en solution, les têtes polaires vont s'ioniser en ayant une charge positive ou négative selon le type de tensioactif et s'adsorber

aux interfaces entre la phase dispersée et la phase dispersante. Ceci permet aux surfaces des particules, qui ne sont rien d'autres que ces interfaces, d'acquieser des charges électriques et donc de stabiliser l'émulsion par répulsion électrostatique entre les particules de la phase dispersée. Cette force électrostatique répulsive est de forte intensité et de longue portée, mais dépend toutefois de la force ionique dans la solution (Figure 2.6).

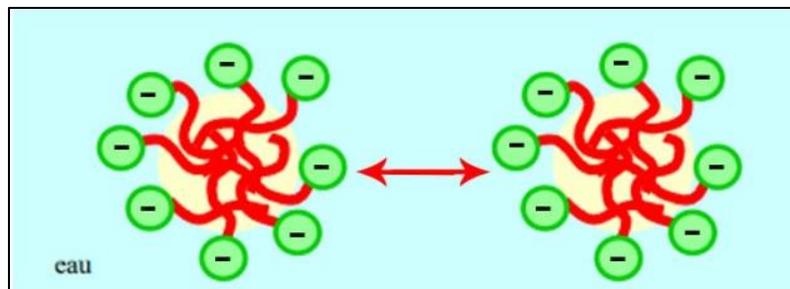


Figure 2.6 répulsion électrostatique

En effet, pour les tensioactifs chargés, l'addition d'électrolytes possédant la même charge que le contre-ion diminue les forces de répulsions électrostatiques, grâce à l'effet d'écrantage (Figure 2.7). Cependant, l'augmentation de la concentration en sel diminue fortement la CMC des tensioactifs ioniques par la croissance de la taille micellaire.

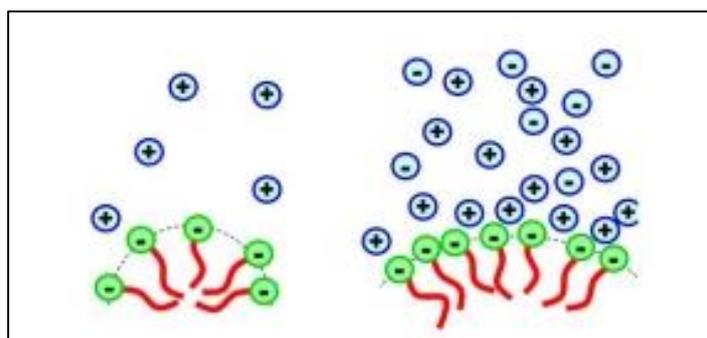


Figure 2.7 Effet de l'ajout du sel sur tensioactifs ioniques

Pour les tensioactifs non ioniques, il s'agit d'un autre mécanisme, c'est la stabilisation stérique. Dans une émulsion H/E, les têtes polaires volumineuses de ces tensioactifs sont gonflées par l'eau. Ceci est dû à l'hydratation des groupements fonctionnels qui sont constitués de molécules polaires formant des liaisons d'hydrogène avec les molécules d'eau. Cependant, ces tensioactifs sont sensibles à la chaleur particulièrement les dérivés polyoxyéthylés. En effet, en augmentant la température, le mouvement brownien des molécules d'eau est beaucoup plus important dû à l'accroissement de l'agitation thermique, cela rend plus difficile d'établir des liaisons hydrogène, ce qui induit une diminution de l'hydratation de la tête polaire et donc une diminution de l'effet stérique (Figure 2.8). Dans le cas d'une émulsion E/H, on parle du gonflement de la queue hydrophobe du tensioactif par l'huile.

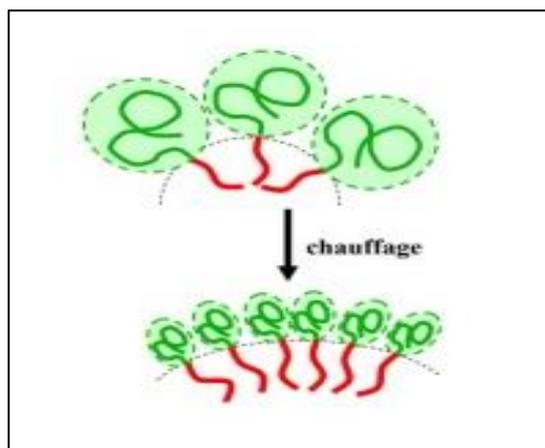


Figure 2.8 Effet de la température sur tensioactifs non ioniques

Chapitre 3 : Instabilité des émulsions

3.1 Définition de la stabilité

C'est la capacité d'un produit à conserver ses propriétés chimiques, physiques et microbiologiques à partir du moment de sa fabrication jusqu'à ce qu'il soit soumis aux conditions de commercialisation.

Les « conditions de commercialisation » comprennent la distribution (le transport), le stockage en entrepôt et les conditions d'utilisation par le consommateur [61].

A l'échelle moléculaire, la stabilité physique peut être définie par une évaluation réciproque entre les forces répulsives et les forces attractives de Van Der Waals de London : si les forces répulsives prédominent que ce soit par forces électrostatiques ou stériques, la solution réalisée est dite stable.

3.2 Pourquoi entreprendre une étude de stabilité ?

L'étude de stabilité est considérée comme indispensable pour garantir la qualité du produit fini, elle est réalisée pour les raisons suivantes [61]:

- Obtenir des recommandations relatives à la formulation du produit et au matériau d'emballage approprié.
- Optimiser le processus de fabrication.
- Déterminer les conditions de transport, de stockage, de mise en rayon et d'utilisation.
- Estimer et confirmer la durée de conservation.
- Assurer la sécurité et la satisfaction de l'utilisateur.

3.3 Aspects thermodynamiques des émulsions

3.3.1 Plan de séparation de Gibbs « Gibbs Dividing plane »

Le modèle de Gibbs pour idéaliser l'interface d'un système réel comme un plan de séparation mathématique noté « Z^σ » [62], connu aussi sous le nom « Gibbs Dividing plane » ou « Gibbs Dividing interface » a permis de définir l'énergie libre de Gibbs dG^σ , de la région interfaciale :

$$dG^\sigma = V^\sigma dP^\sigma - S^\sigma dT^\sigma + \gamma dA^\sigma + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma \dots (2)$$

Avec « S » l'entropie, « γ » la tension superficielle, « A » la surface de l'interface et μ_i le potentiel chimique du composant « i ».

A pression, température et composition constante, on peut écrire la relation de la tension superficielle :

$$\gamma = \left(\frac{dG^\sigma}{dA^\sigma} \right)_{T^\sigma, P^\sigma, n_i^\sigma} = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T, P, n_i} \dots (3)$$

Ce modèle suppose que les phases α et β sont des systèmes thermodynamiques strictement homogènes dont les propriétés extensives sont constantes jusqu'à la surface de séparation [63]. Celle-ci est considérée comme une phase quasi bidimensionnelle n'ayant pas de volume, mais un excès de quantités interfaciales importantes [62]. Une représentation schématique de

la région interfaciale dans un système réel et du plan mathématique de Gibbs est donnée dans la figure (3.1) :

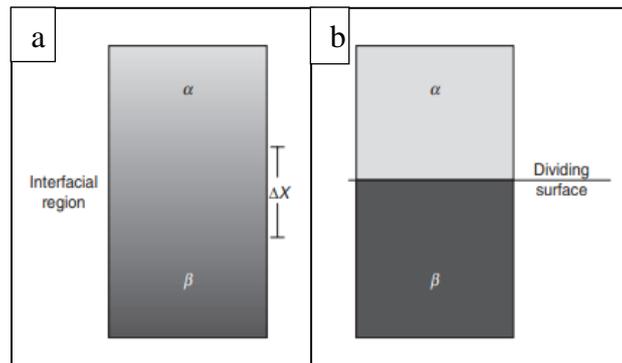


Figure 3.1 représentation schématique de la région interfaciale : (a) d'un système réel d'épaisseur « Δx », (b) d'un système idéal de Gibbs

Toutefois, la convention de Gibbs présente certaines limites. Elle n'est applicable qu'aux interfaces entre deux liquides non miscibles ou entre un gaz et un liquide, si la surface est un solide, elle peut résister à une contrainte anisotrope, et il est très complexe d'appliquer la thermodynamique à cette contrainte [62].

De plus, les traitements de Gibbs ne s'appliquent uniquement qu'aux interfaces planes. Pour une interface courbe, il faut considérer l'effet du rayon de courbure car dès que cette interface est courbée, il y'a différence de pression entre les deux phases non miscibles. C'est le cas des émulsions par exemple où les interfaces courbes des gouttelettes dispersées vont affecter les propriétés des émulsions, cette conséquence résulte de l'action de la surpression de Laplace notée « Δp ».

C'est pourquoi, pour ce cas, il y a lieu de définir la loi de Laplace pour une goutte sphérique de rayon R , de pression interne p_i et de pression externe p_e (Figure 3.2):

$$\Delta p = (p_i - p_e) = \frac{2\gamma}{R} \dots (4)$$

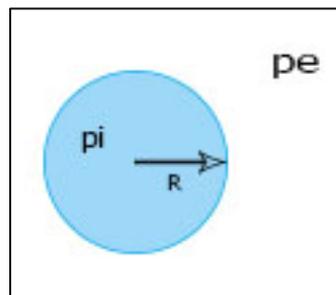


Figure 3.2 goutte sphérique de la phase dispersée

Nous remarquons ainsi que la surpression « Δp » est une fonction inverse du rayon de la goutte : la surpression est donc d'autant plus grande que le rayon de la bulle est petit. Cela a une conséquence importante, dans le cas des émulsions où les petites gouttes disparaissent au profit des grosses sous l'effet d'un gradient de pression de Laplace.

3.3.2 Thermodynamique de la Formation et rupture des émulsions

On veut démontrer que la formation des émulsions est un processus non-spontané, c'est-à-dire qu'il ne se produit pas naturellement.

Pour cela, considérons un système dans lequel une huile est représentée par une grosse goutte notée « 2 » de surface « A_1 » immergée dans un liquide noté « 1 », qui est maintenant subdivisée en un grand nombre de gouttelettes plus petites de surface totale « A_2 » comme le montre la figure (3.3) [63].

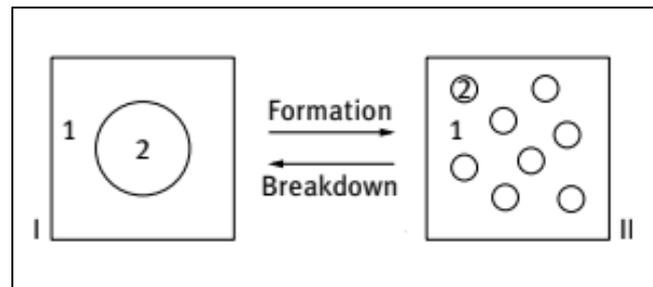


Figure 3.3 Représentation schématique de la formation et rupture d'une émulsion [4]

La variation de l'enthalpie libre lors du passage de l'état « I » à l'état « II », c'est-à-dire lors de la formation d'une émulsion est donnée par [63]:

$$\Delta G^{form} = \Delta A\gamma_{12} - T\Delta S^{conf} \dots (5)$$

Elle est constituée de deux contributions : Un terme d'énergie de surface est égal à $\Delta A\gamma_{12}$ (où $\Delta A = A_2 - A_1$ et γ_{12} est la tension interfaciale) [63], ce terme est positif puisque il s'agit du travail qu'on doit fournir pour amener les molécules des deux phases intérieures (1) et (2) à la limite de contact pour créer une nouvelle interface (1-2). Un autre terme d'entropie des dispersions vient s'ajouter qui est également positif puisque la production d'un grand nombre de gouttelettes s'accompagne d'une augmentation de l'entropie configurationnelle, qui est égal à $T\Delta S^{conf}$ [63].

Le nombre d'interfaces (1-2) créées est plus important dans l'état « II » que dans l'état « I », où on se retrouve qu'avec une seule interface (1-2) sous forme d'une grosse goutte, c'est-à-dire que $A_2 \gg A_1$, autrement dit ΔA est très grand. Dans ce cas, $\Delta A\gamma_{12} \gg T\Delta S^{conf}$, ceci nous amène à conclure que $\Delta G^{form} > 0$, donc la formation d'une émulsion est un processus non spontané, le processus est spontané dans le sens opposé, c'est-à-dire dans le sens de la rupture de l'émulsion ($\Delta G^{rupt} = -\Delta G^{form}$). Nous pouvons alors dire que les émulsions sont des systèmes instables thermodynamiquement, on peut seulement les stabiliser en limitant la cinétique des phénomènes d'instabilité (coalescence, floculation, mûrissement d'Ostwald...etc) pendant une certaine durée de vie, au-delà l'émulsion va inévitablement se rompre naturellement.

3.4 Stabilité chimique

Les changements chimiques survenant dans les émulsions sont principalement liés à l'oxydation de la phase lipidique précisément les acides gras insaturés présents dans les huiles. C'est une réaction radicalaire en chaîne décomposée en trois étapes principales, initiation, propagation et terminaison, généralement décrites comme étant successives [64].

L'oxydation des lipides est une cause majeure de dégradation des aliments lors de leur fabrication et de leur conservation (dégradation des qualités organoleptiques, modification de texture et de couleur, dégradation des qualités nutritionnelles...etc). Toutefois, les produits non alimentaires tels que les cosmétiques sont également concernés par ce phénomène.

3.5 Stabilité biologique

Les émulsions représentent des milieux favorables au développement des micro-organismes (bactéries, moisissures et levures) et sont assimilables à des milieux de culture non renouvelés en nutriments. En effet, pour se multiplier, ces micro-organismes doivent trouver dans leur milieu de vie les éléments nécessaires à la synthèse de leurs composants (acides nucléiques, protéines, lipides, etc...), ils prélèvent donc dans le contenu des matières premières des émulsions (huiles, émulsifiants, polymères, sels, etc...) les nutriments, les éléments chimiques dont ils ont besoin et qui les composent (carbone, hydrogène, oxygène, azote, phosphore et soufre).

En plus de l'apport des nutriments, les émulsions offrent un milieu environnemental propice à la multiplication rapide des micro-organismes sous des conditions adéquates de pH, de salinité, de température et de disponibilité en eau.

3.6 Stabilité physique

Les émulsions ont tendance à évoluer de manière spontanée vers des instabilités physiques dont les mécanismes peuvent être répartis en deux catégories :

La première regroupe des manifestations repérables à l'œil nu caractéristiques de migration des gouttes. Ces phénomènes réversibles sont la floculation, la sédimentation et le crémage.

La seconde consiste en des phénomènes microscopiques irréversibles et concerne la variation de taille des gouttes. On peut citer la coalescence, le mûrissement d'Ostwald et l'inversion de phase. La figure (3.4) résume l'ensemble des mécanismes de déstabilisation des émulsions.

La finalité du formulateur consiste à produire une émulsion qui ne présente pas de manière certaine d'instabilités physiques pendant sa durée de vie déterminée et à la maintenir dans un aspect macroscopique satisfaisant. La maîtrise de ces phénomènes d'instabilité se révèle être une condition essentielle lors de la mise au point d'une émulsion afin d'éviter leur manifestation au moment de la formulation ou en cours de conservation.

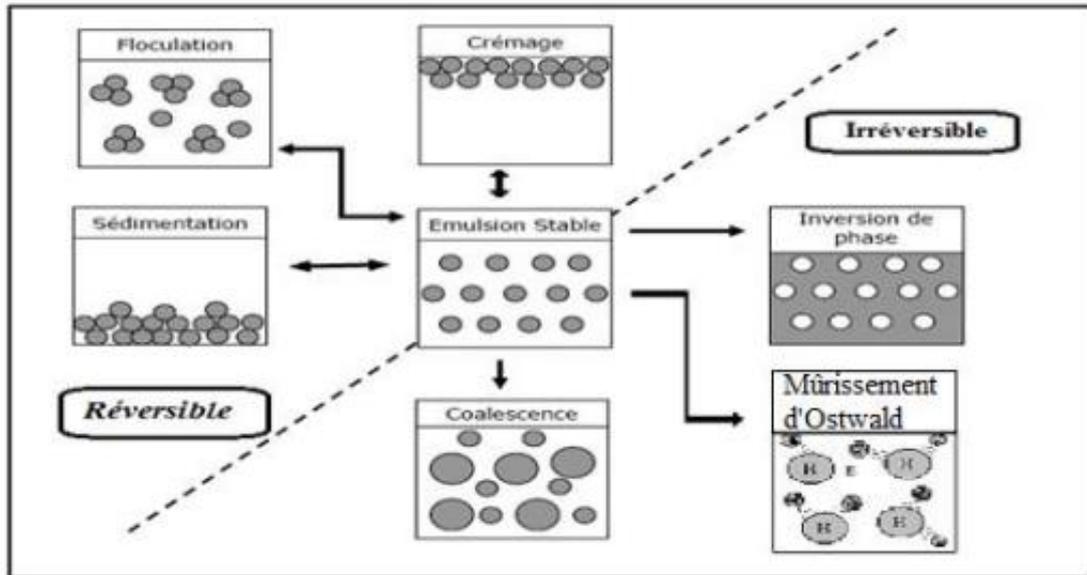


Figure 3.4 Phénomènes d’instabilité des émulsions [65]

3.6.1 Sédimentation et crémage

En premier lieu, il s’instaure un gradient vertical de concentration des particules de la phase dispersée suite au déplacement des particules sous l’influence de la gravité en raison de la différence de masse volumique entre les particules et la phase continue, mais par la suite une superposition de deux nuances est observée : une foncée, concentrée en gouttelettes, c’est la couche la plus dense et l’autre claire appauvrie en particules (Figure 3.5).

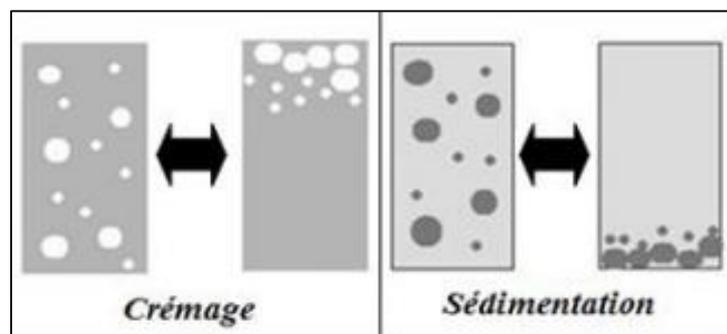


Figure 3.5 Phénomènes de crémage et sédimentation [9]

Il y aura donc un crémage si la phase dispersée est la moins dense provoquant son ascension, ou bien une sédimentation si celle-ci est la plus dense en provoquant sa chute. Ce phénomène est réversible puisqu’une simple agitation mécanique permet de retrouver l’état initial de l’émulsion.

La loi de Stokes permet de prédire la vitesse limite de chute d’une sphère soumise à la pesanteur dans un milieu newtonien. Lorsque le poids, la poussée d’Archimède et la force de frottement du fluide sur la sphère s’équilibrent, il vient [66]:

$$V = \frac{2 r^2 (\rho_1 - \rho_2) g}{9 \mu} \dots (6)$$

V : vitesse de sédimentation ou crémage ($m.s^{-1}$)

r : rayon de particule (m)

ρ_1 : masse volumique de la particule ($Kg.m^{-3}$)

ρ_2 : masse volumique de la phase continue ($Kg.m^{-3}$)

g : accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$)

μ : viscosité dynamique de la phase continue (Pa.s)

Cette équation n'est applicable que si l'écoulement est laminaire et que les gouttelettes de l'émulsion se comportent comme des sphères dures [66]. De plus, ces gouttelettes doivent être suffisamment distantes les unes des autres pour que leurs interactions soient négligeables, autrement dit pour un système dilué [67].

La loi de Stokes montre qu'il existe trois façons d'inhiber le crémage dans une émulsion diluée : réduire la taille moyenne des gouttelettes, diminuer la différence de masse volumique entre les phases ou augmenter la viscosité de la phase continue en incorporant des agents épaississants.

Toutefois, cette loi est aussi utilisée pour séparer :

- Des particules d'un fluide par flottaison ou par décantation en augmentant la température du mélange ce qui induit une baisse de la viscosité.
- Des particules d'un fluide par centrifugation ou par ultracentrifugation en augmentant l'accélération [66].

3.6.2 Flocculation

Le phénomène de flocculation correspond au rassemblement des gouttelettes dû à des interactions attractives pour constituer des agrégats. Les gouttelettes ne perdent toutefois pas leurs individualités et restent très proches les unes des autres sur une période prolongée, sans qu'il y ait pour autant rupture du film interfacial qui les sépare.

La flocculation est induite, généralement par les trois mécanismes suivants :

- Flocculation électrostatique

Afin de comprendre la flocculation électrostatique, il est important d'évoquer les notions importantes suivantes :

- ✓ Double couche superficielle

En général, les particules en suspension dans une solution attribuent à leurs surfaces des charges électriques d'où les causes principales de leur apparition qui sont :

- Ionisation de groupements fonctionnels de surface : c'est le cas des émulsions avec des tensioactifs ioniques ou les particules des solutions protéiques qui contiennent des groupements acides carboxyliques (COOH) et également des groupes amino basique (NH_2), elles forment des particules chargées positivement dans le milieu acide et des particules chargées négativement dans un milieu basique.

- Auto dissociation des molécules : le cas d'une solution aqueuse de savon (palmitate de sodium) qui subit une dissociation en ions comme le montre l'équation suivante :



Où les cations (Na^+) passent en solution tandis que les anions (ions palmitates $C_{15}H_{31}COO^-$) ont tendance à former des agrégats chargés négativement de dimensions colloïdales.

- Adsorption sélective des ions : lorsque deux ions ou plus sont présents dans le milieu de dispersion, alors les particules colloïdales adsorbent préférentiellement les ions négatif ou positifs présents dans le milieu continu.

En prenant exemple que désormais les particules colloïdales sont chargées négativement, elles vont être entourées d'ions de signe opposé (contre-ions) organisés en une double couche électrique :

- Une partie des contre-ions s'accroche à la particule pour neutraliser la charge à sa surface formant ainsi une mince couche d'ions adhérents dite couche sévère (de Stern) (théorie de Helmholtz).
- D'autres contre-ions additionnels sont encore attirés par le colloïde négatif et forment une couche non liée dite couche diffuse (théorie de Gouy-Chapman).

✓ Potentiel zêta

Lorsqu'une particule se déplace, elle entraîne solidairement sa couche de Stern et une partie de sa couche diffuse. Il existe alors un plan situé entre la couche de Stern et la couche diffuse, ce plan est nommé plan de cisaillement ou plan de glissement [68].

C'est la différence de potentiel entre le milieu de dispersion et le potentiel au plan de cisaillement qui définit le potentiel Zêta noté ζ . Ce potentiel représente la mesure de l'intensité de répulsion ou d'attraction électrostatique entre particules (Figure 3.6).

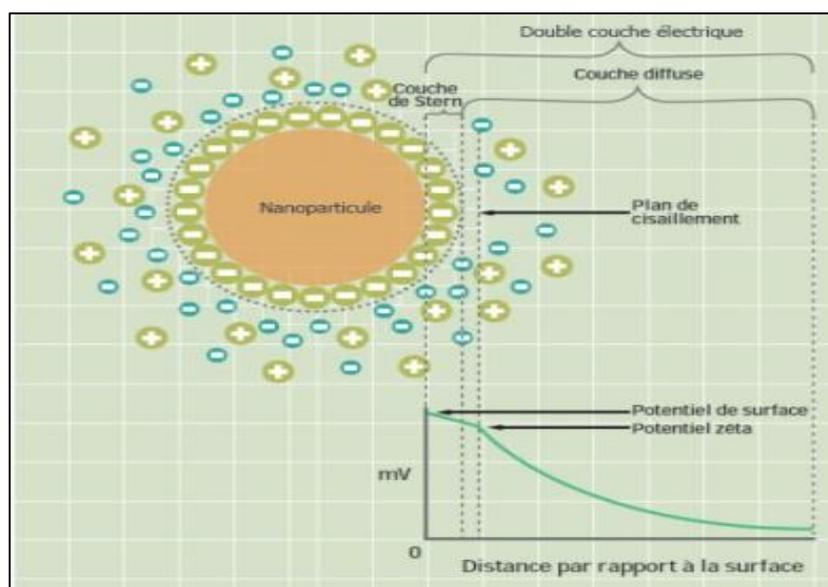


Figure 3.6 Double couche électrique et potentiel zêta

Le potentiel zêta dépend de plusieurs paramètres, mais surtout, ce potentiel est toujours exprimé ou associé à deux paramètres clés : la force ionique et le pH.

En ce qui concerne le pH, celui-ci joue un rôle très important dans la variation du potentiel comme le montre la figure (3.7) :

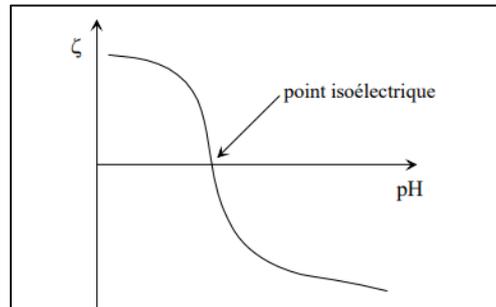


Figure 3.7 Variation du potentiel zêta en fonction du pH pour un électrolyte quelconque

En augmentant le pH de la solution, le potentiel zêta diminue. En se situant à une certaine valeur de pH, on repère un potentiel nul, c'est le point iso électrique où la polarité de la charge de surface de la particule s'inverse de part et d'autre de ce point. Ce comportement est valable pour la plupart des électrolytes.

En effet, quand le potentiel zêta est élevé, il s'ensuit une répulsion électrostatique entre les particules car les forces de répulsion prédominent sur les forces d'attraction de Van Der Waals. Dans ce cas, le système est stable et les particules ne sont pas flocculées mais la situation peut s'altérer si on ajoute en supplément des ions de charge opposée à celle des particules. Ces ions vont neutraliser le potentiel zêta (le point iso électrique) où il y a une inversion de forces (les forces d Van Der Waals prédominent) et en conséquence les particules vont coaguler donnant des flocculats. Toutefois, si on ajoute d'avantage une grande quantité d'ions de charge opposée, les particules vont acquérir une charge opposée à celle qu'elles avaient auparavant et le précipité devient déflocculé.

La mesure du potentiel zêta constitue donc d'être un facteur important pour la compréhension des causes de la flocculation électrostatique et une solution d'amélioration de la formulation des systèmes dispersés en déterminant, sans tâtonnement, la quantité optimale d'ions à ajouter dans la solution afin d'assurer la stabilité du système étudié.

Le paramètre k et plus précisément son inverse (k^{-1}), représente l'épaisseur de la double couche superficielle et il est connu comme la longueur de Debye. Il est fonction de la force ionique « I » qui est définie par [68]:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \dots (7)$$

Où C_i est la concentration d'ions du type i exprimé en (mol/L) et z_i la valence associée à l'ion i .

$$k^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2 e^2 N_A I} \right)^{\frac{1}{2}} \dots (8)$$

Où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide et e la charge élémentaire.

L'équation (8) nous montre que lorsque la force ionique augmente, la longueur de Debye diminue ou autrement dit, l'épaisseur de la double couche diminue. En effet, plus la concentration d'ions en solution s'accroît, l'épaisseur de la double couche devient de plus en plus compressée, diminuant ainsi la portée des forces électrostatiques, et par conséquent le système devient alors moins stable en laissant place aux forces d'attraction de prédominer.

Un autre mécanisme qui fait intervenir les charges électrostatiques est la floculation par formation de « patch » ou « charge patch floculation ». Ce mécanisme est plutôt associé à l'utilisation de polyélectrolytes cationiques avec une densité de charge relativement élevée, car ceux-ci adoptent une conformation plate et dense lors de leur adsorption sur des surfaces d'où le nom « patch » (Figure 3.8) [69,70].

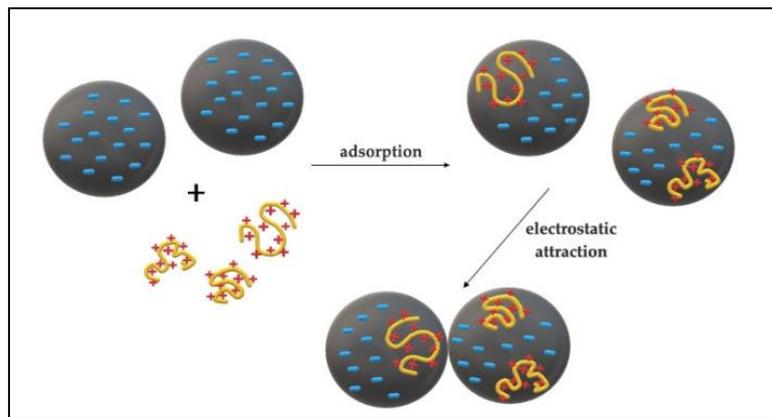


Figure 3.8 Mécanisme du modèle de floculation par patches électrostatiques [70]

Une fois qu'une chaîne polymère est adsorbée à la surface d'une particule en suspension par des interactions électrostatiques attractives, la chaîne demeure active et lie d'autres particules ayant des surfaces chargées de charge opposée à celle du polymère, de manière à former des agrégats et à floculer [71].

C'est le cas du polyDADMAC (Le chlorure de polydiallyldiméthylammonium) un polyélectrolyte de faible poids moléculaire et de densité de charge élevée utilisé dans le traitement des eaux usées et dans l'industrie des pâtes et papiers.

- **Floculation par pontage « Bridging floculation »**

La floculation par pontage repose sur l'ajout de polymères à haut poids moléculaire et de structure longitudinale, un polymère unique pouvant s'adsorber à deux ou plusieurs particules, les maintenant physiquement ensemble (Figure 3.9).

Cette floculation est normalement extrêmement rapide, efficace à des concentrations de polymère aussi faibles que 1 ppm, et donne lieu à des agrégats larges qui présentent clairement la morphologie du floc [72].

Les polyacrylamides à très haut poids moléculaire sont souvent utilisés pour ce type de floculation.

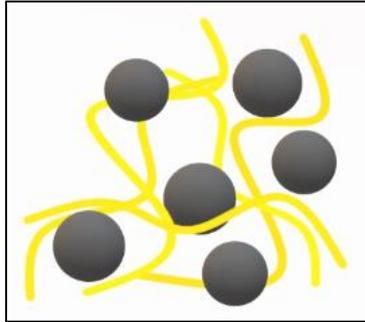


Figure 3.9 Flocculation par pontage [73].

- **Flocculation par déplétion (par épaulement)**

Cette flocculation peut avoir lieu lorsque la phase continue contient des polymères libres ou des micelles de tensioactif en excès. Ces flocculants génèrent une force osmotique entre deux particules lorsqu'elles s'approchent suffisamment pour que les polymères ou les micelles soient exclus du volume qui les sépare (Figure 3.10).

Ce type de flocculation nécessite une quantité relativement importante de flocculant, de l'ordre de 1000 ppm ou plus [72].

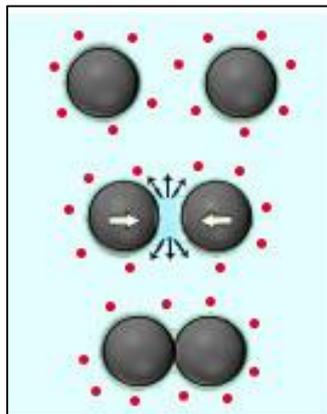


Figure 3.10 Flocculation par déplétion

Ces agrégations successives dépendent en réalité de deux phénomènes de transport régissant la vitesse de flocculation :

- ✓ La flocculation péri-cinétique : elle favorise la formation du micro floccs. Elle est due à la diffusion brownienne, c'est-à-dire à l'agitation thermique. Ce mécanisme est généralement lent et sa vitesse de flocculation ou variation du nombre de particules au cours du temps est donnée par la formule suivante [74]:

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{4k_B T}{3\mu} n^2 = -an^2 \dots (9)$$

Avec :

n : Nombre de particules.

k_B : Constante de Boltzman.

T : Température absolue.

μ : Viscosité dynamique de la phase continue.

Par intégration de l'équation, le nombre de particule floculées au temps t est donné par :

$$\frac{1}{n_t} = \frac{1}{n_0} + at \dots (10)$$

Où n_0 est le nombre de particules initiales.

- ✓ La floculation ortho cinétique : ce phénomène s'applique aux floes dont la taille est très grande. Dans ce cas, l'agitation thermique ne joue plus qu'un rôle extrêmement mineur sur le mouvement des particules. Elle est plutôt favorisée par une vitesse d'agitation mécanique assez faible de la phase continue qui augmente la probabilité de rencontre des particules et amène celle-ci à se floculer. La vitesse de floculation est décrite par la théorie de SMOLUCHOWSKI en régime laminaire, on obtient l'équation suivante [14]:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{2}{3} d^3 G n^2 \dots (11)$$

Avec :

d : Diamètre des particules.

G : Gradient de vitesse.

3.6.3 Coalescence

La coalescence est la fusion de deux ou plusieurs gouttelettes d'émulsion pour former une seule gouttelette de plus grande taille, ce phénomène est irréversible et généralement se produit quand les gouttelettes sont en état d'agrégation pendant un laps de temps prolongé. Quand deux particules s'approchent l'une de l'autre, un film mince de la phase continue est créé entre les gouttelettes. La rupture de ce film interstitiel a lieu lorsque son épaisseur devient inférieure à une épaisseur critique. Ce phénomène est thermiquement activé (il s'accélère avec la température).

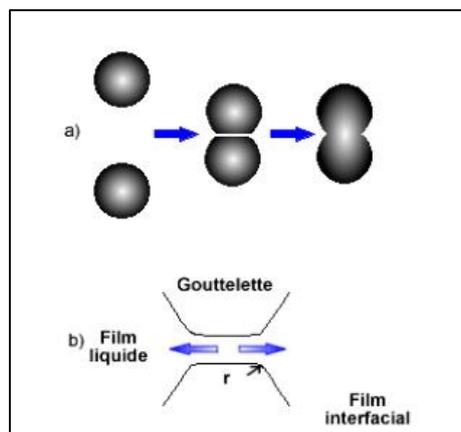


Figure 3.11 Phénomène de coalescence [75]

Les gouttes, lors de leur rapprochement, se déforment et créent une zone aplatie figure (3.11.a). La différence de rayon de courbure entre la partie centrale (courbure quasi nulle) et les deux extrémités de cette zone (courbure normale de gouttes) induit une pression capillaire qui favorise le drainage de la phase continue vers l'extérieur figure (3.11.b), le film interfacial s'amincit au fur et à mesure jusqu'à sa rupture [75].

La rupture du film est favorisée par un diamètre important des gouttes (entraînant une surface de contact importante), une faible répulsion entre les gouttelettes et une faible tension interfaciale [76].

La déformation qui conduit à la rupture du film est ralentie en augmentant l'élasticité de la surface pour laquelle les propriétés physicochimiques de l'émulsifiant et sa concentration jouent un rôle capital.

En effet, lorsqu'une perturbation est provoquée (chocs entre gouttes, turbulences, étirement des gouttes, etc...), il y a apparition d'un gradient de tension interfaciale, capable d'agir comme mécanisme de restauration du film dans son état initial, d'où l'élasticité du film interfacial.

Toutefois, l'échange adsorption-désorption du tensioactif peut être inhibé quand la teneur en tensioactifs disponible est basse ou lorsque la vitesse d'adsorption est faible comparée à la vitesse à laquelle le film est étendu. Il serait donc préférable d'utiliser des tensioactifs de masse molaire inférieure à 1000 g.mole^{-1} car ils s'adsorbent plus facilement et rapidement aux interfaces.

Ceci dit, plus un tensioactif est capable d'abaisser la tension interfaciale, plus les gradients de tension interfaciale sont puissants et confèrent au film une forte élasticité en absence d'échanges par adsorption-désorption.

La vitesse de coalescence des gouttelettes de la phase dispersée dépend essentiellement de la nature et de la concentration du tensioactif, elle peut être exprimée par une équation de vitesse de premier ordre [74]:

$$\frac{dn}{dt} = -Kn \dots (12)$$

En intégrant l'équation, le nombre de particule coalescé au temps t est donné par :

$$n_t = n_0 \exp(-Kt) \dots (3)$$

Où K est la constante de vitesse de la coalescence.

3.6.4 Mûrissement d'Ostwald

Le murissement d'Ostwald est une forme de déstabilisation irréversible des émulsions qui correspond à une augmentation significative de la taille des gouttelettes au cours du temps. La force motrice de ce phénomène est la différence de pression de Laplace entre les gouttelettes : la pression exercée sur le liquide contenu dans les petites gouttelettes est suffisamment grande que leur contenu peut se solubiliser dans la phase continue et migrer vers une zone de moins grande pression, les plus grandes gouttelettes, afin de se vider au profit de celles-ci (Figure 3.12). Cette diffusion de petites molécules au sein de la phase continue est conditionnée par la solubilité de la phase dispersée dans le milieu continu et par la polydispersité des tailles des

gouttes de la phase dispersée. Ce phénomène tend à augmenter la proportion des grosses gouttelettes, favorise le crémage de l'émulsion et modifie considérablement sa granulométrie d'où une distribution de tailles des particules étroite et auto similaire.

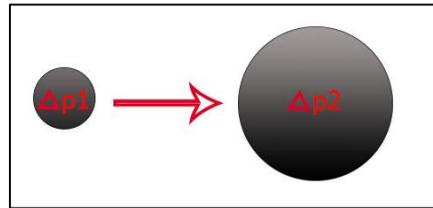


Figure 3.12 Mûrissement d'Ostwald sous l'effet d'un gradient de pression

Dans les émulsions diluées, la cinétique du mûrissement d'Ostwald est donnée par l'équation où selon la théorie LSW de Lifshitz-Slyozov-Wagner, il y a une relation linéaire entre l'augmentation du rayon au cube (r^3) et le temps. La pente de cette relation correspond à la vitesse du mûrissement d'Ostwald ω ($m^3 \cdot s^{-1}$) [77]:

$$\omega = \frac{r^3 - r_0^3}{t} \dots (14)$$

Avec :

r_0 : Rayon initial des gouttelettes (m)

r : Rayon des gouttelettes à l'instant t (m)

Comme la cinétique du mûrissement d'Ostwald est une loi en $t^{\frac{1}{3}}$, Le processus a tendance à s'auto-ralentir. Pour des tailles de gouttes très petites (nanométriques), le processus est très rapide puis l'évolution du phénomène devient lente et insignifiante dès que le diamètre moyen des gouttes dépasse 1 μ m, autrement dit quand les gouttes deviennent plus grandes.

Par exemple, une émulsion de gouttes d'huile dont le rayon moyen vaut 10 nm passe à 20 nm en environ 10 s et une autre émulsion de gouttes d'huile dont le rayon moyen vaut 10 μ m met 4 mois à doubler son rayon moyen [78].

La vitesse du mûrissement d'Ostwald varie aussi avec la solubilité des molécules hydrophobes dans la phase continue, à titre d'exemple, les émulsions de cyclohexane mûrissent presque instantanément, alors que celles d'hexadécane ou de squalane par exemple ne mûrissent pratiquement pas [78].

Il est possible de limiter, voire de stopper complètement, le mûrissement d'Ostwald en choisissant une huile très peu soluble dans la phase continue (l'eau) tels que les triglycérides à longues chaînes aliphatiques (ex : huile de maïs, de soja et de tournesol) et d'éviter des huiles de solubilité plus importante tels que les triglycérides à courtes chaînes et les huiles essentielles. L'utilisation de polymères fortement adsorbés est aussi efficace afin de limiter le mûrissement d'Ostwald en formant une couche compacte à l'interface. Un autre moyen est d'introduire intentionnellement une huile légèrement plus soluble dans la phase continue comme soluté sacrificiel pour amortir la tendance de l'huile à s'échapper des gouttelettes.

Dans les émulsions de type E/H, on dissout un électrolyte (souvent du sel) ou du sucre dans la phase aqueuse avant l'étape d'émulsification afin d'éviter le mûrissement d'Ostwald.

3.6.5 Inversion de phase

L'inversion de phase est le processus par lequel les phases interne et externe d'une émulsion s'inversent soudainement par exemple d'un système H/E à E/H ou vice versa (Figure 3.13).

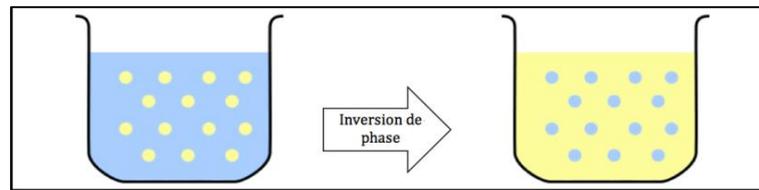


Figure 3.13 Inversion de phase

Il existe deux types d'inversion de phase, une inversion transitionnelle qui se produit quand l'affinité de l'émulsifiant est modifiée par le changement d'une variable de formulation (température, force ionique, pH...) et une inversion catastrophique par le changement d'une variable de composition (rapport eau / huile).

Les facteurs influant l'inversion de phase peuvent être alors représentés comme suit :

- **Proportion des phases**

Selon Ostwald, un assemblage de sphères de même rayon de la phase dispersée ne peut occuper au maximum que 74 % du volume de l'émulsion, aussi les gouttelettes de l'émulsion à cette fraction volumique doivent être emballées le plus densément que possible [79]. Cela signifie qu'il est impossible de préparer une émulsion contenant plus de 74 % de phase dispersée [79]. Au-delà de ce taux, l'émulsion ne peut que se rompre ou changer de sens [79].

Cependant, plusieurs recherches ont contredit cet argument puisque les gouttelettes d'émulsion ne sont pas non plus résistantes à la déformation et ne sont pas, en général, de taille égale. C'est ainsi que des émulsions contenant jusqu'à 99% de phase dispersée ont été décrites [79].

L'inversion de phase peut survenir lors d'un changement de proportion des phases soit par évaporation de la phase continue qui est munie d'un caractère volatil important ou lors de la préparation de l'émulsion : lorsque l'huile est ajoutée à une émulsion H/E, il se produit généralement, à partir d'une certaine concentration en huile une inversion de phase et une formation d'une émulsion E/H, celle-ci est utilisée comme méthode de formulation des émulsions (inversion de phase par composition). Toutefois, si on veut réaliser une émulsion directe, il est donc plus prudent d'envisager un faible volume de phase dispersée lors de la formulation de l'émulsion.

- **Température**

Comme décrit dans le chapitre précédent, les solutions aqueuses de tensioactifs non ioniques qui possèdent des groupes hydrophiles polyéthoxylés sont sensibles à la température. Au-dessus d'une certaine température appelée point de trouble, le tensioactif n'est plus soluble dans l'eau et se sépare sous forme d'une phase distincte. En présence d'une phase huileuse, le tensioactif désolvaté migre dans cette phase. La température à laquelle intervient ce changement d'affinité est en général celle à laquelle l'émulsion s'inverse, raison pour laquelle elle a été appelée température d'inversion de phase (PIT) par Shinoda en 1969 [80].

- **HLB du tensioactif**

La loi de Bancroft définit la phase continue comme la phase dans laquelle le tensioactif est le plus soluble. A partir de cela, le choix d'un tensioactif adéquat est important afin d'orienter le sens de l'émulsion, ainsi les tensioactifs hydrophiles avec un HLB important favorise l'obtention d'émulsion directe, au contraire les tensioactifs lipophiles sont prévus pour des émulsions inverses.

- **Autre facteur**

L'addition d'électrolyte a tendance à diminuer la solubilité des substances dans l'eau et donc à modifier la HLB du tensioactif en le rendant plus lipophile.

3.7 Critères de stabilité

En résumé, la stabilité d'une émulsion est favorisée par plusieurs critères dont les propriétés physiques de chacune des phases et les performances du procédé de formulation sont caractérisées par [67]:

- Un faible volume de phase dispersée.
- Une faible différence de masse volumique entre les phases.
- Des interactions coulombiennes répulsives (potentiel zêta élevé).
- Une solubilité préférentielle de l'émulsifiant dans la phase continue.
- Une viscosité élevée de la phase continue.
- Un film interfacial mécaniquement résistant et élastique.
- Une faible tension interfaciale.
- Un faible diamètre moyen des gouttelettes et une distribution des tailles des gouttes étroite.
- Une élévation de la température qui conduit souvent à la rupture de l'émulsion.

**ETUDE
EXPERIMENTALE**

INTRODUCTION

Dans cette deuxième partie, nous présentons, en premier lieu une étude préliminaire où seront définis les matières premières, le matériel et le mode opératoire pour la formulation de nos émulsions. Le but de cette étude est de déterminer le HLB critique de l'huile afin d'envisager l'obtention d'une émulsion ayant une stabilité optimale.

Nous présenterons ensuite les résultats des différents tests d'évaluation de la stabilité physique des émulsions préparées parmi lesquels figurent le suivi de la viscosité, de la conductivité, du pH ainsi que de l'évaluation des tailles des particules dispersées à l'aide d'un microscope optique. Ces tests sont complétés par un examen visuel des tubes à essai contenant les émulsions afin de noter tout changement d'aspect ou tout phénomène qui entraînerait une déstabilisation.

Chapitre 4 : Produits et Matériels

4.1 Produits

Pour formuler nos émulsions, il est nécessaire d'avoir deux phases non miscibles naturellement : une phase continue et une phase dispersée. Dans ce mémoire, nous avons envisagé d'étudier des émulsions de type H/E diluées, dans lesquelles la phase huileuse sera le milieu dispersé et la phase aqueuse sera la phase continue. Pour la préparation d'un système dispersé stable, nous avons appliqué un fort taux de cisaillement tout en incorporant un tensioactif. Pour cela, nous avons utilisé les trois ingrédients suivants :

- Eau distillée, qui constitue la phase continue aqueuse ;
- Huile végétale, qui représente la phase dispersée ;
- Le tensioactif qui joue le rôle d'émulsifiant.

L'huile végétale de marque « Elio » à base de soja, a été utilisée en raison de sa disponibilité et de son coût raisonnable par rapport aux autres huiles végétales. Cette huile, produite par Cevital, est utilisée pour l'assaisonnement, la cuisson et la friture et commercialisée dans des flacons de 1 ou 2 L et dans des bidons de 5L.

L'huile Elio est constituée de 100% d'huile de soja, riche en acides gras polyinsaturés, essentiellement en oméga 6 avec une proportion moindre en oméga 3. Elle comporte aussi des acides gras mono insaturés et des acides gras saturés (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 Caractéristique et composition de l'huile Elio et de Soja

Informations portées sur l'étiquette du produit (huile Elio)	Composition	15% d'AGS 24% d'AGMI 61% d'AGPI 0% cholestérol 0% protéines 0% glucides
Teneurs en acides gras (huile de soja)	Acide gras saturés (AGS) : - Acide palmitique ($C_{16}H_{32}O_2$) - Acide stéarique ($C_{18}H_{36}O_2$)	7,0%-14% 3,0%-5,5%
	Acide gras mono saturés (AGMI) : - Acide oléique ($C_{18}H_{34}O_2$)	18%-26%
	Acide gras poly insaturés (AGPI) : - Acide linoléique (Oméga 6) ($C_{18}H_{32}O_2$) - Acide linoléique (Oméga 3) ($C_{18}H_{30}O_2$)	50%-57% 5,5%-10%

Les tensioactifs suivants ont été utilisés comme agents émulsifiants :

- **Monolaurate de sorbitane (Tween 20)**

C'est un tensioactif non ionique de formule chimique ($C_{58}H_{114}O_{26}$) appartenant à la famille des polysorbates, il est constitué de 20 unités répétées de polyéthylène glycol, celles-ci sont responsables de la nature hydrophile du tensioactif, tandis que la chaîne hydrocarbonée fournit l'environnement hydrophobe (Figure 4.1).

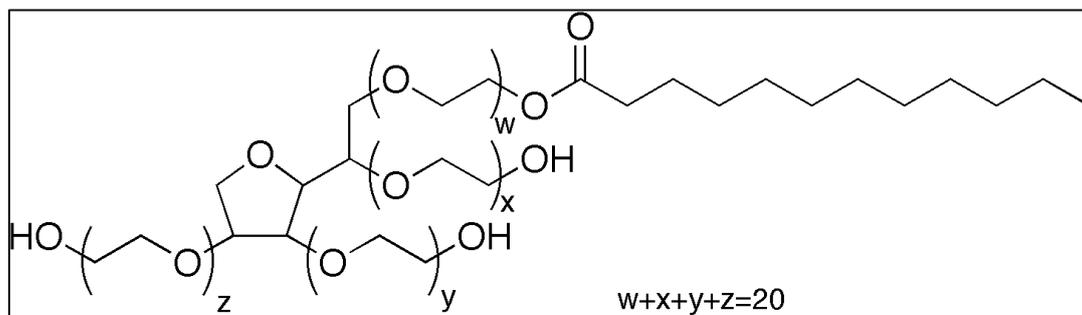


Figure 4.1 Formule chimique structurale du Tween 20

Le Tween 20 est utilisé dans l'industrie cosmétique, il permet de diluer les huiles essentielles ou les parfums dans les produits cosmétiques à base d'eau comme les lotions, les crèmes, les gels, c'est aussi un agent nettoyant destiné à être utilisé dans les produits d'entretien capillaires et corporels (shampoings, savons, gel nettoyant, lingettes humides...etc), il est aussi employé dans l'industrie alimentaire comme additif dans certains produits (crèmes glacées, sauces, chewing-gum, lait de coco etc..) et comme excipient pour stabiliser les émulsions et suspensions pharmaceutiques de type H/E.

- **Monooléate de sorbitane (Span 80) :**

C'est un tensioactif non ionique de formule chimique ($C_{24}H_{44}O_6$) qui fait partie des esters de sorbitane (Figure 4.2). Ils sont aussi utilisés dans l'industrie cosmétique, pharmaceutique et alimentaire. Lorsqu'ils sont utilisés seuls, ils produisent des émulsions stables de type E/H.

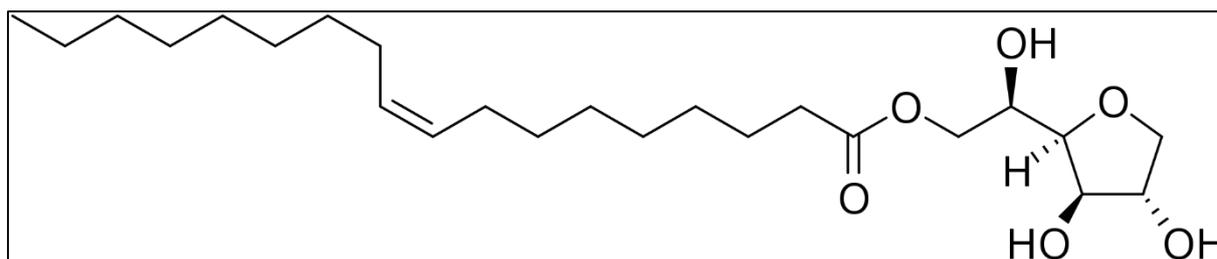


Figure 4.2 Formule chimique structurale du Span 80

Les esters de sorbitane (Span) et les polysorbates (Tween) sont souvent mélangés ensemble afin de produire des émulsions H/E ou E/H selon la proportion de chacun des deux tensioactifs. Le principal atout de ces émulsifiants réside dans leur efficacité élevée. Une petite quantité de ces tensioactifs suffit pour obtenir une émulsion stable. Ils sont de surcroît non toxiques.

Toutefois, leur concentration ne doit pas dépasser 15 % lorsqu'ils sont utilisés comme émulsifiants, elle est comprise entre 1 et 15 % si le tensioactif est seul et entre 1 et 10 % si le tensioactif est combiné avec d'autres émulsifiants [81].

Quelques caractéristiques du Span 80 et du Tween 20 sont données dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 Caractéristiques des tensioactifs (Tween 20 et Span 80)

Nom du tensioactif	Aspect	Valeur HLB	Solubilité (25°C)	Mécanisme de stabilisation
Monolaurate de sorbitane (Tween 20)	Liquide jaune limpide	16,7	- Eau - Alcools (méthanol, éthanol, isopropanol) - Acétate d'éthyle et dioxane	Stabilisation stérique
Monooléate de sorbitane (Span 80)	Liquide jaune très visqueux	4,3	- Huiles - Soluble à des températures supérieures à son point de fusion dans l'éthanol, l'éther, acétate d'éthyle, aniline, toluène, dioxane et le tétrachlorométhane.	

Nous avons également utilisé des émulsifiants naturels, la gomme arabique et la lécithine de soja.

- **Gomme arabique :**

Cette molécule naturelle est issue d'un exsudat de sève solidifiée qui est récolté suite à une incision du tronc et des branches d'arbres du genre *Acacia* (Figure 4.3). Elle est cultivée principalement en Afrique saharienne (Maghreb, Mali, Sénégal, Tchad, Egypte, Soudan, etc.) et c'est la plus ancienne et la plus connue de toutes les gommes. La gomme arabique est une matière première essentielle pour l'industrie agro-alimentaire et sert principalement d'émulsifiant, spécialement pour les huiles d'agrumes, de colloïde protecteur dans les émulsions et de supports pour les arômes.



Figure 4.3 Gomme arabique

La gomme arabique est un polysaccharide qui présente de nombreuses ramifications. Sa masse moléculaire moyenne oscille entre 200 et 300 kilodaltons. Sa HLB varie entre 8 à 12 selon sa pureté, c'est une molécule insoluble dans les huiles et dans la majorité des solvants organiques. En revanche, elle est très hydrophile et se dissout complètement dans l'eau froide ou chaude en formant une solution de consistance visqueuse. Plus la concentration de la gomme dans une solution est élevée, plus celle-ci s'apparente à la gélatine. Elle est stable à température ambiante, mais il faut veiller, lorsqu'on la chauffe, à ne pas atteindre sa température d'ébullition ($>90^{\circ}\text{C}$) car elle noircit et perd ses propriétés émulsifiantes. De plus elle devient très allergène et peut causer des crises d'asthme si ses vapeurs sont inhalées.

Dans le commerce, la gomme arabique se présente sous forme de poudre ou de cristaux non moulus plus ou moins ronds de couleur jaune pâle à jaune brunâtre.

- **Lécithine de soja**

Les lécithines font parties des phosphoglycérides, leur molécules sont composées d'un résidu de choline, d'un phosphate, d'un résidu de glycérol et de deux résidus d'acides gras saturé et un autre insaturé (Figure 4.4). Ce sont des molécules amphiphiles qui possèdent :

- Un pôle hydrophile : la choline et le groupe phosphate.
- Une queue hydrophobe : les résidus d'acides gras.

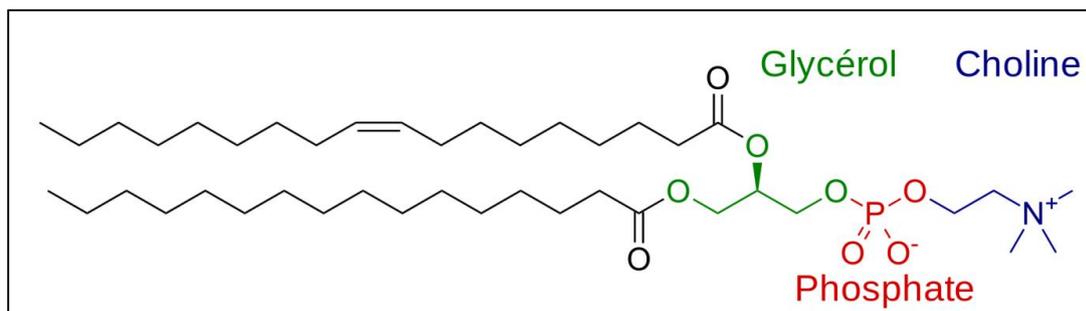


Figure 4.4 Formule chimique structurale des lécithines

Elles sont des tensioactifs amphotères : le groupe phosphate peut être chargé négativement et la choline positivement, selon le pH de la solution, le pH isoélectrique où la molécule se trouve électriquement neutre est de 7. Elles peuvent alors être à la fois hydrophile ou lipophile, son équilibre hydrophile-lipophile (HLB) peut varier entre 2 et 8 selon les résidus d'acides gras de la queue hydrophobe.

La lécithine est l'un des constituants majeurs des arachides, du jaune d'œuf et de la graine de soja.

Les lécithines de soja sont des émulsifiants très largement utilisés par exemple dans certaines recettes de chocolat ou de pâtes à tartiner pour améliorer l'homogénéité des ingrédients, et dans une multitude d'autres produits alimentaires. Elle est soluble dans l'huile et sa HLB vaut 4,5.

4.2 Matériels

Outre les produits décrits plus haut, la préparation et la caractérisation des émulsions étudiées a nécessité le matériel suivant :

4.2.1 Verreries et autres

- Béchers de 100 ml ;
- Erlenmeyers de 250 ml ;
- Pipette de 10 ml ;
- Agitateur en verre ;
- 2 verres de montre ;
- Flacons en verre et tubes à essai avec bouchons ;
- 2 cristallisoirs avec bec verseur utilisés pour peser les masses liquides (émulsifiants : lécithine de soja, Span 80, Tween 20) ;
- Spatule ;
- Pissette d'eau distillée ;
- Support métallique pour les tubes à essais ;
- Pots en plastique servant à l'émulsification sous agitation mécanique ;
- Petits pots de prélèvement de 50ml utilisés pour homogénéiser l'émulsion préparée par petits volumes ;
- Thermomètres.

4.2.2 Dispositifs

- Balance analytique de marque SCALTEC Modèle SBS 31(Figure 4.5.a) ;
- Plaque chauffante avec agitation magnétique (Figure 4.5.b) ;
- Agitateur mécanique Heidolph type RZR1 doté d'une hélice à quatre pales droites. Sa conception permet de positionner l'hélice à n'importe quelle hauteur en faisant passer l'arbre à laquelle est attachée à travers un boîtier. Il inclut une échelle manuelle pour le réglage de la vitesse entre 300 et 2000 tr/min (Figure 4.5.c) ;
- Homogénéisateur ULTRA-TURRAX de marque IKA Modèle T10 pour petits volumes compris entre 0,5 - 100 ml. Il offre une large plage de vitesses comprise entre 8000 – 30 000 tr/min. Son fonctionnement repose sur le principe rotor-stator qui sera décrit ultérieurement (Figure 4.5.d) ;



Figure 4.5 Dispositifs utilisés pour la formulation des émulsions (a- Balance SCALTEC SBS 31 ; b- Plaque chauffante ; c - Agitateur Heidolph ; d- Homogénéisateur ULTRA TURAX T10)

- Viscosimètre Brookfield Modèle DV-II+. Il permet de mesurer la viscosité apparente en cP pour un mobile donné tournant à une vitesse donnée dans une plage de 5 à 100 tr/min (Figure 4.6) ;



Figure 4.6 Viscosimètre BROOKFIELD Modèle DV-II+

- Microscope photonique de marque HERTEL et RESSUS optic – Kassel 55976 (Figure 4.7) : un instrument doté d'un oculaire qui permet de visualiser les petites gouttes de l'émulsion préparée qui ne sont pas observables par l'œil nu. Il est connecté au logiciel TSView via une caméra digitale (5 mégapixels) de marque Première Modèle MA88-500 servant à l'étude numérique de l'image obtenue par microscopie ;



Figure 4.7 Microscope photonique de marque HERTEL et RESSUS optic – Kassel 55976

- Conductimètre EC de marque HANNA Instruments : Il permet de mesurer sur une gamme très étendue la concentration totale d'ions transportant le courant dans l'émulsion moyennant une sonde très sensible munie d'un capteur de température intégré (Figure 4.8) ;



Figure 4.8 Conductimètre EC 215

- Papier pH « Spezial-Indikatorpapier pH 5.5-9.0 » de marque Riedel-de Haen : C'est un rouleau de papier spécial, contenant un indicateur coloré. La mesure de pH se fait par comparaison entre le pH indiqué par une échelle colorimétrique sur la boîte et le changement de couleur de papier noté en trempant son extrémité dans l'émulsion (Figure 4.9) ;



Figure 4.9 Papier pH 5.5-9.0

- pH mètre portable type HI 8424 de HANNA instruments (Figure 4.10): il est équipé d'une électrode de pH et d'une sonde de température qui permettent de mesurer à la fois le pH et la température en les plongeant tous les deux dans la même solution. L'étalonnage de cet appareil se fait automatiquement par reconnaissance des solutions tampons, réduisant de ce fait grandement le risque d'erreur de la part de l'utilisateur ;



Figure 4.10 pH mètre HANNA HI 8424

Chapitre 5 : Formulation des émulsions

Avant de se lancer dans la préparation proprement dite des émulsions, il est impératif de désigner et de respecter une démarche de formulation consistant à déterminer les proportions relatives des constituants, leur mode d'introduction et le procédé d'émulsification qui favorise la formation des gouttelettes en apportant l'énergie nécessaire au système.

A cet égard, nous présentons ci-dessous la stratégie adoptée afin d'avoir une émulsion directe H/E diluée et stable.

5.1 Méthode du HLB critique

La méthode du HLB critique, est très largement utilisée pour le choix des émulsionnants et permet de fixer à l'avance les proportions des phases mises en jeu.

La détermination expérimentale de ce HLB critique est assez simple : on choisit d'abord des émulsionnants de valeurs HLB connues. L'un doit être lipophile (Span80 et lécithine de soja) et l'autre hydrophile (Tween 20 et gomme arabique), on prépare par la suite avec ces deux émulsionnants une série d'émulsions contenant chacune un mélange de surfactifs de HLB différents. Les valeurs HLB du mélange prises sont de 6,7 et 8. Ainsi, Le HLB du mélange de surfactifs fournissant l'émulsion la plus stable est considéré comme le HLB critique de l'huile utilisée.

Pour une détermination aisée du HLB critique, il est essentiel de choisir une formulation simple, un mode opératoire bien défini, des critères d'appréciation déterminés c'est-à-dire une stabilité optimale de l'émulsion avec une taille minimale des gouttes, aspect homogène à l'œil nu, faible viscosité, etc...

Dans un premier temps, nous avons formulé six émulsions préparées avec des mélanges d'émulsionnants (trois mélanges avec des émulsionnants naturels et le reste avec des émulsionnants synthétiques). Les masses exprimées en grammes d'émulsionnants et les HLB_m dans chaque mélange correspondant sont données dans le tableau (5.1) suivant :

Tableau 5.1 Proportions des constituants des émulsions préliminaires [67,82]

Tensioactifs (TA)	HLB_1	HLB_2	Mélange	Nom de l'échantillon	HLB_m	x(g)	10 - x (g)	20 - x (g)
Tween 20	16,7	4,3	Synthétiques 20% huile 75% eau 5% TA $M_{totale}=200g$	ESm1	6	1,4	8,6	-
				ESm2	7	2,3	7,7	-
				ESm3	8	3	7	-
Gomme arabique	9	4,5	Naturels 10% huile 80% eau 10% TA $M_{totale}=200g$	ENm1	6	6,7	-	13,3
				ENm2	7	10	-	10
Lécithine de soja				ENm3	8	13,3	-	6,7

La formule générale adoptée pour les mélanges de tensioactifs synthétiques (Tableau 5.1) est la suivante :

Huile de soja	40g	20%
Monolaurate de sorbitane (Tween 20) x g	}	5%
Monooléate de sorbitane (Span 80) (10 - x) g		
Eau distillée.....	150g	75%

La détermination expérimentale du HLB critique de l'huile utilisée afin de définir l'émulsion la plus stable est décrite selon la formule ci-dessous. D'autre part, cette équation nous a permis de connaître les concentrations respectives des deux émulsionnants à utiliser dans les mélanges de tensioactifs. A titre d'exemple, pour les mélanges de surfactants synthétiques, nous notons :

$$HLB_c = \frac{HLB_1 \cdot x + HLB_2 (10 - x)}{10}$$

HLB_c : HLB critique de l'huile déterminée expérimentalement.

HLB_m : HLB du mélange de tensioactifs.

HLB_1 : HLB du surfactif hydrophile, Monolaurate de sorbitane (Tween 20).

HLB_2 : HLB du surfactif lipophile Monooléate de sorbitane (Span 80).

x : est le poids exprimé en grammes de l'émulsionnant hydrophile (Tween 20).

$10 - x$: est le poids exprimé en grammes de l'émulsionnant lipophile (Span 80).

De la même façon, nous déterminons les concentrations des deux émulsionnants dans les mélanges de tensioactifs naturels dont leur proportion totale dans la solution est de 10% et en prenant « x » comme le poids de l'émulsionnant hydrophile (gomme arabique).

5.2 Choix de la méthode de préparation

Pour la formulation de nos émulsions, nous avons opté pour la méthode d'inversion de phase puisque ce phénomène est favorable à ce stade de préparation. Il aura lieu lorsque la phase continue de notre émulsion devient la phase dispersée par changement de la composition. C'est-à-dire une transformation d'une émulsion E/H en émulsion H/E par variation continue de la fraction volumique de l'eau dans l'huile.

L'intérêt principal de cette méthode est la taille des gouttes, généralement plus faible qu'avec un procédé direct, en apportant moins d'énergie mécanique [83].

En ce qui concerne les agents émulsionnants, nous avons opté pour le mode d'introduction de chacun des tensioactifs dans son solvant préférentiel, en solubilisant le tensioactif hydrophile dans la phase aqueuse et le tensioactif lipophile dans la phase huileuse.

5.3 Choix de la technique d'émulsification

La préparation de nos émulsions a été faite classiquement en deux étapes consécutives. La première consiste en une étape de dispersion-mélange appelée aussi pré-émulsification, durant laquelle les gouttelettes de la phase dispersée ont été mises en suspension dans la phase

continue par le biais d'un agitateur à hélice. Ce dernier assure un bon cisaillement favorisant la rupture des gouttes ainsi qu'une bonne circulation afin de fournir une distribution assez étroite car lorsque les gouttes s'éloignent de l'agitateur elles ont tendance à coalescer.

La deuxième étape dite d'homogénéisation dont le but est de réduire la taille des grosses gouttes générées à la première étape de manière à attribuer les caractéristiques requises à l'émulsion formulée. L'homogénéisateur Ultra Turax utilisé fonctionne selon le principe rotor-stator (Figure 5.1) comme suit :

L'émulsion formulée au préalable est aspirée dans le sens axial et ensuite en direction radiale par pressage dans les rainures de l'agencement rotor-stator. Le produit est soumis à de hautes contraintes de cisaillement à cause des forces d'accélération élevées (14500 tr/min).

De plus, dans l'entrefer entre le rotor et le stator, il apparaît une grande turbulence conduisant à un mélange optimal de l'émulsion. Au final, cette dernière va être expulsée sous forme de petites gouttes.

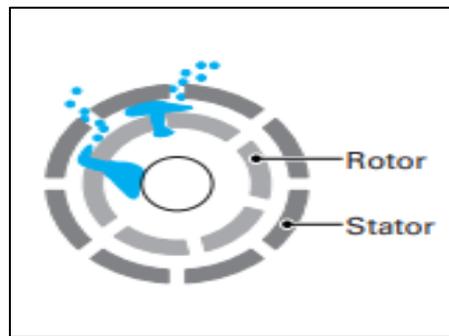


Figure 5.1 Principe de fonctionnement du système rotor-stator

5.4 Protocoles opératoires

5.4.1 Préparation des émulsions à base de polysorbates et d'esters de sorbitane

La préparation est relativement simple : une masse totale de 200g est répartie entre les quatre constituants de l'émulsion (eau, huile, Span 80 et Tween 20) comme détaillé précédemment. Une fois les ingrédients pesés, le Span 80 et le Tween 20 sont dissous dans l'huile et dans l'eau respectivement à température ambiante en mixant à l'aide d'un agitateur en verre. La phase huileuse est ensuite versée dans un pot en plastique et mise sous agitation mécanique assurée par l'agitateur à pales fonctionnant à 580 tr/min.

La phase aqueuse est alors introduite dans l'huile par petites quantités à l'aide d'une pipette. Au bout de 6 minutes d'agitation, l'émulsion formée est transférée dans des pots plus petits (de 50ml) et le contenu est homogénéisé à l'aide de l'Ultra Turrax à la vitesse de 14500 tr/min pendant 10 min.

5.4.2 Préparation des émulsions à base de gomme arabique et de lécithine de soja

Contrairement aux émulsions préparées à base de tensioactifs synthétiques, celles contenant des tensioactifs naturels nécessitent une étape de chauffage pour une bonne solubilisation de ces derniers dans leurs phases préférentielles.

Ainsi, après avoir pesé les masses des constituants (eau, huile, lécithine de soja et gomme arabique), la préparation de l'émulsion commence par l'incorporation de la gomme arabique dans l'eau en mélangeant soigneusement la solution à l'aide d'une baguette en verre. Cette phase aqueuse est ensuite chauffée à 70°C sous une faible agitation (50tr/min) assurée par la plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique, pendant 10min. La préparation de la phase huileuse à laquelle est ajoutée la lécithine de soja suit la même procédure sauf que cette fois-ci la température de chauffage est de 60°C avec un temps d'agitation d'environ 5 min.

Il est à noter qu'avant de déclencher l'étape d'émulsification, nous avons laissé refroidir à l'air libre les deux phases jusqu'à ce qu'elles aient atteint la température ambiante.

Les deux phases sont ensuite émulsionnées en utilisant le même protocole opératoire que celui suivi pour les émulsions à base de Span et de Tween (Paragraphe 3.4.1).

Il est important de signaler que toutes les émulsions ont été stockées dans des tubes et flacons bouchés. Elles ont toutes été conservées dans des conditions similaires pour les analyses ultérieures.

5.5 Résultats et discussions

En effectuant des recherches sur la HLB de l'huile de soja, le composé majoritaire de notre phase dispersée, nous avons trouvé qu'elle est de l'ordre de 7. Par conséquent, nous avons formulé nos émulsions préliminaires tout en centrant la valeur de HLB théorique dans le but de déterminer sa valeur exacte (HLB critique) pour l'huile Elio que nous avons utilisé.

S'agissant des proportions, nous nous sommes intéressées aux travaux traitant de la formulation des émulsions à base de tensioactifs que nous avons utilisés.

Une observation visuelle de tubes contenant les émulsions préparées et ayant vieilli pendant une journée nous a permis de déterminer le HLB critique de notre huile. La figure (5.2) montre les résultats observés :

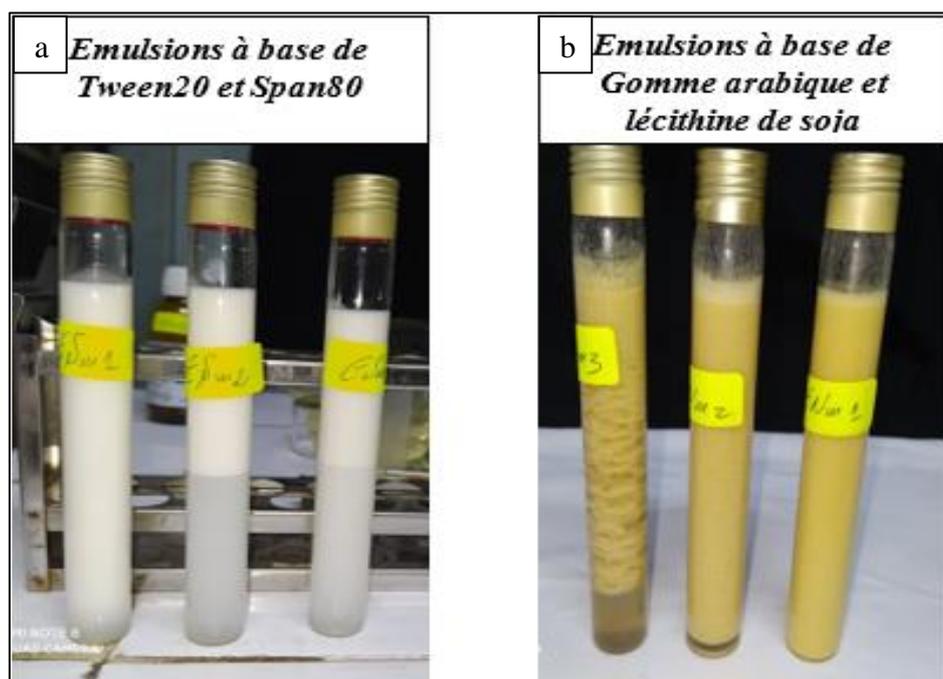


Figure 5.2 Aspect macroscopique des émulsions préparées 24H après leur formulation

Nous avons constaté que certaines propriétés macroscopiques sont quasiment identiques à différents HLB_m pour le premier groupe des émulsions (ESm1, ESm2, ESm3) à base de Span80 et Tween 20 (Figure 5.2.a) : aspect opaque, couleur blanchâtre, fluidité élevée. Cependant, ESm2 et ESm3 sont nettement instables caractérisées par le phénomène de crémage dont la hauteur est plus élevée pour ESm3 que pour ESm2. ESm1 ne présente qu'un début de crémage. Le mécanisme d'instabilité est d'une cinétique lente dans ESm1 et l'émulsion est considérée la plus stable.

Concernant les émulsions (ENm1, ENm2, ENm3) stabilisées par un mélange de gomme arabique et de lécithine de soja (figure 5.2.b), elles sont opaques, moins fluides de couleur jaune, présentant divers caractères d'instabilité physique. ENm3 se caractérise par un phénomène de floculation de la phase lipophile ainsi qu'une clarification, c'est-à-dire, la présence d'une phase aqueuse à la partie inférieure du tube. ENm2 quant à elle présente uniquement une clarification mais beaucoup moindre que la première. ENm1 semble homogène et stable après 24h de formulation. Or, elle n'a pas tenu plus que cela. Dès le deuxième jour, elle s'est déstabilisée.

Comme les émulsions ont été rapidement déstabilisées, nous étions appelées à faire d'autres essais de formulation afin d'obtenir une formule ayant une certaine stabilité.

Ainsi, nous avons ainsi formulé trois autres émulsions stabilisées par des mélanges de Span 80 et Tween 20. Ces dernières comportaient moins d'huile (10%) et étaient donc plus diluées que les premières. Cependant, le rapport eau/tensioactifs varie d'une émulsion à une autre.

De plus, nous avons préparé six émulsions à base de produits naturels dont trois étaient à base de gomme arabique seule. Les trois autres émulsions ne contenaient que de la lécithine de soja.

Toutes ces émulsions ont été formulées en considérant un HLB critique égal à 6.

Le tableau (5.2) ci-dessous indique les proportions des mélanges formulés :

Tableau 5.2 Composition des émulsions formulées en considérant un HLB critique = 6 [8,84]

Tensioactifs	Nom de l'échantillon	% en eau	% en huile	% en TA
Mélange Span80+ Tween 20	ESm4	85	10	5
	ESm5	84	10	6
	ESm6	83	10	7
Gomme arabique	ENGA 1	80	12	8
	ENGA 2	80	10	10
	ENGA 3	80	5	15
Lécithine de soja	ENL1	80	12	8
	ENL2	80	10	10
	ENL3	80	8	12

Au bout de trois jours (du 28 avril au 2 mai) la plupart des émulsions ont été déstabilisées. Les émulsions ESm4, 5 et 6, ENGA 1, 2 et 3 ont subi un phénomène de crémage dont les taux diffèrent d'une émulsion à une autre.

Les émulsions naturelles ENL2 et ENL3 contenant de la lécithine de soja sont, par contre, restées stables à l'exception ENL 1, pour laquelle un léger crémage a été constaté. Ceci pourrait s'expliquer par une quantité insuffisante d'émulsifiant.

Par conséquent, nous avons sélectionné les émulsions ENL2 et 3 sur lesquelles des tests de caractérisation et de contrôle de la stabilité ont été effectués.

5.6 Conclusion de l'étude de formulation

Cette partie de l'étude a été consacrée premièrement à la détermination du HLB critique de l'huile utilisée. L'objectif était de cerner par observation macroscopique les émulsions les plus stables qui nous ont conduit à considérer que la valeur du HLB critique de l'huile alimentaire « élio » est égale à 6.

Cependant, ces dernières ont présenté une stabilité très limitée, ce qui nous a obligé à formuler d'autres émulsions pouvant tenir une certaine stabilité durant le mois d'étude.

Parmi ces dernières, deux ont été sélectionnées pour être testées durant un mois afin de déterminer celle qui présente la meilleure stabilité possible.

Finalement, nous confirmons qu'il n'est pas aisé de prévoir dans quelle mesure une émulsion sera stable tant qu'il n'y a pas de méthode générale garantissant le résultat souhaité. C'est toujours en effectuant des séries d'essais qu'un opérateur peut trouver une formule ayant la stabilité désirée.

Chapitre 6 : Evaluation de la stabilité physique des émulsions

6.1 Contrôle visuel

Ce test se fait à l'œil nu en examinant les échantillons d'émulsions conservés dans des tubes à essai en verre à fond plat, il nous permet de détecter de principaux caractères qui sont les suivants :

Aspect et texture : si l'émulsion a gardé son aspect initial lors de la formulation, autrement dit l'absence de tâches colorés, de couleurs inhabituels qui peuvent indiquer la mise en œuvre de réactions chimiques ou microbiennes, un changement de consistance de l'émulsion en devenant plus épaisse ou plus fluide avec une dégradation plus ou moins importante de sa couleur initiale (transparente, blanchâtre, à reflet bleuté etc...).

Stabilité : Absence ou présence d'un crémage ou sédimentation, d'une floculation ou d'une séparation de phase.

Le tableau (6.1) ci-dessous indique la correspondance entre l'aspect et la dimension moyenne des gouttelettes émulsionnées :

Tableau 6.1 Correspondance entre l'aspect et la taille des globules [15,29]

Aspect de l'émulsion	Dimension
Emulsion blanche laiteuse	>1 μm
Emulsion blanche à reflet bleuté	0.1-1 μm
Emulsion grise semi transparente	0.05-0.1 μm
Emulsion transparente	<0.05 μm

6.2 Détermination de pH

Le test de pH revête très important pour la caractérisation des préparations chimiques, en particulier les émulsions. Cette importance est due au fait qu'il peut influencer la stabilité chimique de l'émulsion. Citons l'exemple de l'acidification du milieu causée par la dégradation de l'huile en acide gras. D'une manière générale, toute fluctuation de pH est annonciatrice d'un début de déstabilisation.

La mesure du pH est faite moyennant un des réactifs colorés (papier pH) ou à l'aide d'un pH mètre faisant appel à une technique potentiométrique.

Cette mesure peut être effectuée soit directement sur les émulsions préparées lorsqu'elles sont fluides et c'est le cas des émulsions directes à phase continue aqueuse ; soit sur une dilution au dixième (à 10%) dans de l'eau distillée, notamment pour les émulsions compactes. En revanche, l'utilisation des électrodes spéciales dites à pointe peut rendre cette dilution inutile [60].

6.3 Test de conductivité (sens de l'émulsion)

Afin de déterminer le sens de l'émulsion, autrement dit, la présence éventuelle d'une inversion de phase, on a recours au test de conductivité : si la solution a une conductivité élevée, il s'agit d'une émulsion directe H/E mais si le milieu de dispersion est constitué de la phase huileuse, la conductivité sera faible. Dès qu'une inversion de phase se produit, un changement significatif de conductivité peut être enregistré.

Une autre méthode existe pour la détermination de la position de phase, il s'agit du test de coloration, dans lequel on ajoute 2 à 3 gouttes de solution de Soudan III 5% et de solution de

bleu de méthylène. Le rouge Soudan colore les parties lipophiles et le bleu de méthyle les parties hydrophiles de l'émulsion. Si, par exemple, l'eau est la phase externe, des gouttelettes rouges de graisse se forment à l'intérieur de la base de couleur bleue. Sinon, des gouttelettes hydrophiles de couleur bleue donnent la base d'émulsion de couleur rouge.

Le test de dilution peut également nous indiquer le sens d'une émulsion, en surveillant comment l'émulsion va réagir en la diluant avec une quantité d'eau : si l'émulsion est inverse (E/H), il y aura une séparation de phase entre l'eau et l'émulsion, dans le cas contraire, on constate que l'émulsion se disperse dans l'eau.

Toutefois, la méthode par conductimétrie est la plus utilisée et donne des résultats plus précis.

6.4 Test de viscosité

La mesure des propriétés rhéologiques d'une émulsion renseigne, entre-autres, sur sa stabilité physique.

Il y a lieu de noter que la viscosité dépend de la nature et du volume des phases interne et externe. En effet, la viscosité des émulsions se rapproche de celle de la phase externe. Toutefois, plus la proportion de la phase interne augmente, plus la viscosité croît proportionnellement à cette variation : si on formule une émulsion diluée à moins de 20% de la phase dispersée, la viscosité sera faible. Si par contre, on augmente le volume de cette dernière de manière à former une émulsion concentrée, sa viscosité sera plus élevée. Elle est aussi fonction de la taille et de la distribution des gouttes [85].

Ainsi, la viscosité des produits sous l'action de contraintes qui leur sont appliquées, permet une analyse très fine des formulations.

6.5 Examen microscopique (détermination de la taille des gouttelettes)

La détermination de la taille des gouttelettes de l'émulsion formulée est d'une importance capitale. Elle fait l'objet d'une analyse granulométrique qui renseigne principalement sur l'efficacité du processus de formulation.

En effet, lors de l'émulsification généralement par agitation mécanique, la rupture et la coalescence des gouttes sont en équilibre, l'émulsion qui en résulte est un système polydispersé dans lequel coexistent des petites et des grosses gouttes. Cet équilibre dépend de nombreux facteurs à savoir l'agitation, la viscosité et la formulation. La meilleure façon de décrire cette polydispersité est de réaliser une distribution de taille en mesurant la taille moyenne des gouttelettes formées [9].

En outre, l'étude de l'évolution de la taille des gouttes au cours du temps renseigne sur les phénomènes d'instabilité physique ayant lieu tels que la coalescence ou le mûrissement d'Ostwald.

La microscopie optique est une méthode usuelle pour la détermination de la taille des gouttelettes dont le diamètre est supérieur au micron. Elle consiste à déposer une goutte de l'émulsion sur une lame de verre et la recouvrir par une lamelle soigneusement de manière à éviter d'incorporer des bulles de gaz. L'échantillon préparé est placé sur le microscope et examiné à l'aide d'un oculaire. L'évolution des tailles de particules est suivie au cours du temps. Il faut juste disposer d'un micromètre, simple lame de microscope sur laquelle est gravée un segment mesurant 1 mm gradué en centième de millimètre. Une graduation

correspond donc à 10 micromètres. Cet examen sera suivi d'une microphotographie qui permet de suivre l'évolution des gouttelettes dans le temps et d'estimer avec précision leur taille en prenant des photos à intervalles réguliers. Un logiciel permet de convertir les pixels en unité de longueur (microns par exemple) une fois l'étalonnage effectué à l'aide du micromètre. On peut ainsi mesurer le diamètre moyen des gouttelettes.

6.6 Résultats et interprétations

6.6.1 Aspect visuel

La figure (6.1) montre l'aspect macroscopique des émulsions ENL2 et ENL3 au premier, au dixième et au dernier jour de l'étude de leur stabilité.

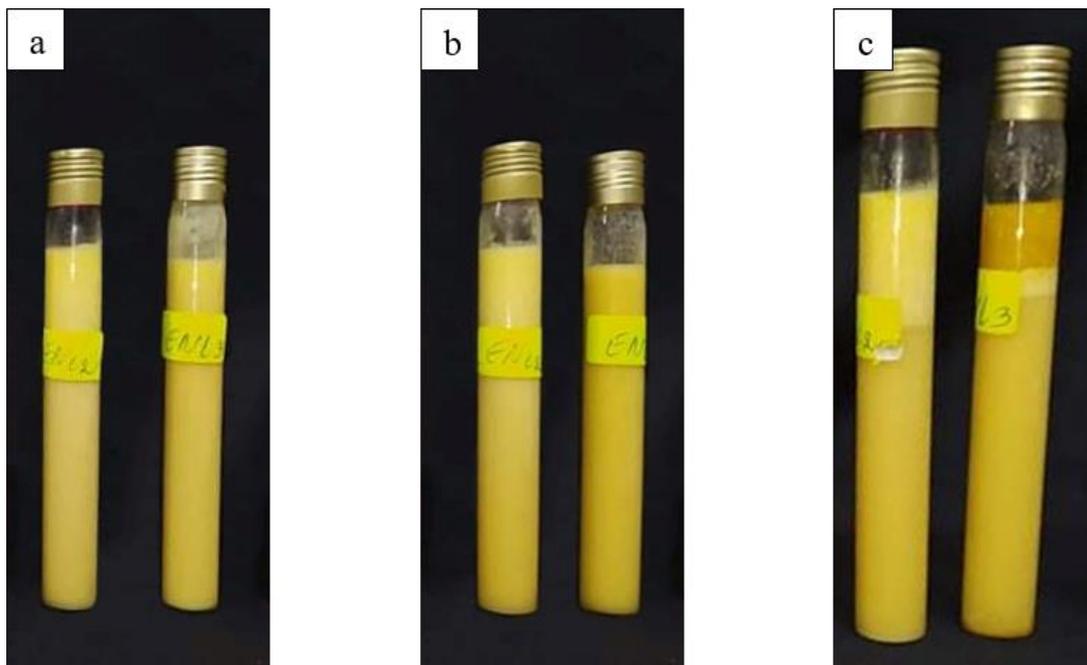


Figure 6.1 Aspect visuel des émulsions ENL2 et ENL3 au (a) 1er jour, (b) 10ème jour, (c) dernier jour de l'étude

Nous observons que les émulsions formulées sont de couleur jaune tout au long de la période d'étude de la stabilité physique, ce qui indique que celles-ci n'ont pas subi de réactions chimiques ou microbiennes.

Le jour de leur formulation, ces émulsions se caractérisaient par une texture onctueuse avec une certaine consistance, l'émulsion ENL3 était par contre plus épaisse que ENL2 puisque celle-ci contient une quantité supplémentaire de tensioactif.

Cependant, nous avons remarqué que ces échantillons se fluidifient au fil du temps, jusqu'au 8^{ème} jour, où apparaissent de fins canaux de la phase continue (eau) dans l'émulsion ENL3, ce qui lui conférait une certaine fermeté. Il semble que cette émulsion commence à flocculer. Après, dans les trois jours qui suivent, nous avons constaté un crémage.

Quant à l'émulsion ENL2, elle n'a subi aucune dégradation apparente jusqu'au 15^{ème} jour, où intervient un début de crémage.

Dans les jours qui suivent soit le 12^{ème} jour pour ENL3 et le 16^{ème} jour pour ENL2, nous avons noté une augmentation rapide du taux de crémage pour les deux émulsions et, durant l'opération d'échantillonnage pour les mesures de viscosité, l'apparition de flocons dans l'émulsion ENL3.

6.6.2 Mesure de pH

Les mesures de pH effectuées à température ambiante sont représentées dans le tableau (6.2):

Tableau 6.2 Variation du pH au cours du temps

N° de jour	ENL2	ENL3	Matériel utilisé
15	5.50	5.50	Papier pH
18	5.50	5.50	Papier pH
22	5.50	5.50	Papier pH
25	5.50	5.50	Papier pH
29	5.45	5.42	pH mètre
32	5.43	5.40	pH mètre

Dès le 15^{ème} jour de prise de mesures physico-chimiques, nous avons commencé la détermination de pH moyennant un papier pH et avons trouvé une valeur de 5,5 pour les deux émulsions (ENL2, ENL3). Au 29^{ème} jour, nous avons employé un matériel différent afin d'avoir plus de précision, soit le pH mètre que nous avons étalonné au préalable avec des solutions tampon de pH 4 puis 7 à 25°C. Les valeurs mesurées sont proches de la plage de pH obtenue précédemment. Ceci s'explique par le fait que nos émulsions n'ont pas subi de dégradation chimique au cours de la période de l'étude de leur stabilité.

6.6.3 Mesure de la conductivité

Les mesures de conductivité ont débuté le 8^{ème} jour, les résultats sont regroupés dans le tableau (6.3):

Tableau 6.3 variation de la conductivité au cours du temps

N° de jour	Conductivité (μS)	
	ENL2	ENL3
8	524	620
10	419	562
15	571	743
18	627	1036
22	715	1186
25	704	1230
29	747	1547
32	912	1990

Il apparait dans ce tableau que la conductivité croit considérablement au fil du temps pour les deux émulsions ENL2 et ENL3. Toutefois, une élévation plus importante de la conductivité est observée dans ENL3. En effet, une valeur maximale est atteinte au 32^{ème} jour avec 912 μS pour ENL2 et 1990 μS pour ENL3.

De plus, nous remarquons qu'à partir du 8^{ème} jour jusqu'au 15^{ème} jour, il y a une baisse des valeurs de conductivité, mais les valeurs restent élevées, compatibles avec celles d'une phase continue aqueuse.

En conclusion, nous pouvons déduire que les émulsions ENL2 et ENL3 n'ont pas subi d'inversion de phase du fait des valeurs particulièrement élevées, puisque nous mesurons en réalité la conductivité du milieu continu. Toutefois, il est à noter que les tensioactifs ont un effet considérable sur la conductivité car ceux-ci ont tendance à l'augmenter.

6.6.4 Mesure de viscosité apparente

Nous avons mesuré uniquement la viscosité apparente des émulsions étudiées et cherché à comprendre et à corrélérer les variations avec les phénomènes de déstabilisation.

Les mesures de viscosité ont été réalisées à l'aide du viscosimètre Brookfield. Avant de lancer la mesure, quelques paramètres ont été ajustés pour l'ensemble des échantillons à savoir le mobile utilisé (code S63), en fonction de la viscosité du milieu, une vitesse de rotation du mobile fixée à 30tr/min et un temps de mesure fixé 3min après le déclenchement de la contrainte imposée (rotation du mobile). Les valeurs affichées de la viscosité mettent du temps à se stabiliser, sans perdre de vue que certains paramètres rhéologiques sont dépendants du temps.

Les mesures de la viscosité apparente sont résumées dans le tableau (6.4) suivant :

Tableau 6.4 variation de la viscosité au cours du temps

N° de jour	Viscosité (cP)	
	ENL2	ENL3
1	264	498
2	262	266
3	248	204
4	216	175
8	484	506
10	938	598
15	356	376
18	228	246
22	84	148
25	74	94

Ces valeurs nous ont permis de tracer sur Excel la courbe de l'évolution de la viscosité au cours du temps (Figure 6.2).

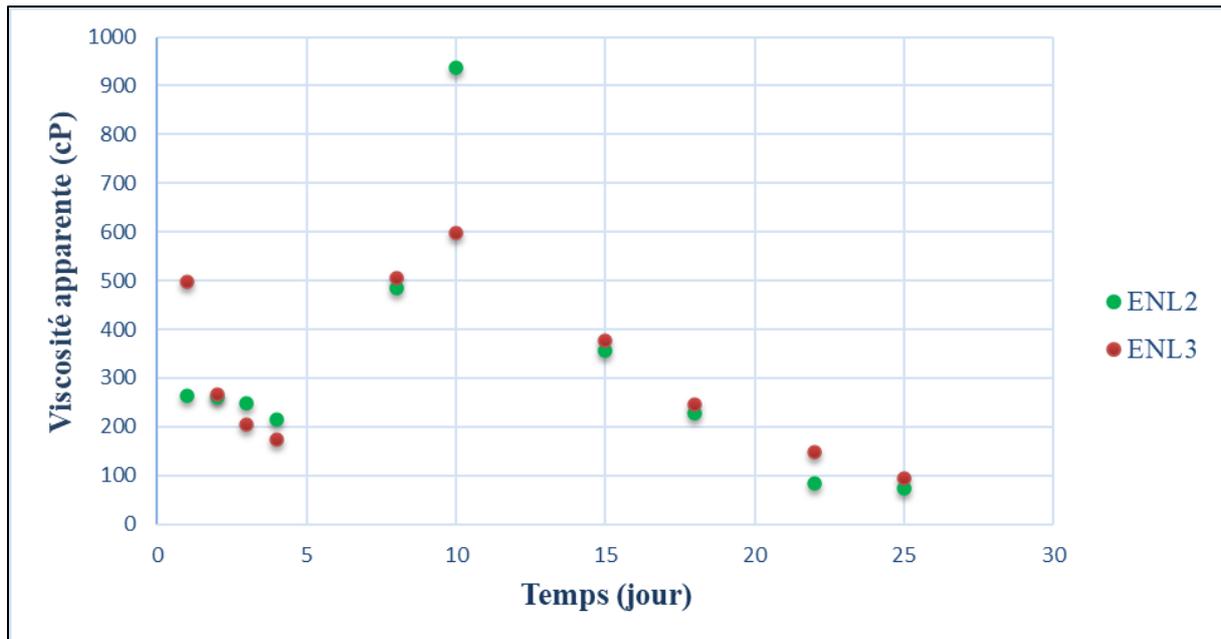


Figure 6.2 Evolution de la viscosité apparente en fonction du temps

Selon ce graphe, nous observons une diminution considérable de la viscosité dès les premiers jours, particulièrement pour l'émulsion ENL3. En effet, les valeurs initiales sont estimées à 264 cP pour ENL2 et 498 cP pour ENL3, puis elles déclinent jusqu'à atteindre des valeurs finales de 74 cP pour ENL2 et 94 cP pour ENL3. Ceci est un indice qui laisse penser que les gouttelettes sont en voie de coalescer dans les deux émulsions, avec une intensité plus prononcée dans ENL3. Ce phénomène de coalescence engendre une diminution de la dispersion des gouttes au sein de l'émulsion, ce qui rend ces émulsions plus fluides. Ceci confirme les mesures de conductivité précédemment citées.

Toutefois, nous apercevons des pics importants de viscosité au 8^{ème} et 10^{ème} jour. Au premier abord, cela laisse penser qu'il y a inversion de phase catastrophique due à un changement des proportions des phases par évaporation de la phase continue qui est l'eau, ce qui peut arriver si les flacons ne sont pas bouchés convenablement pendant une longue période.

Mais les valeurs de conductivité montrent qu'il n'y a pas d'inversion de phase.

Ces valeurs de viscosité « anormalement élevées » sont difficiles à expliquer en dehors d'un phénomène d'inversion de phase. Cependant, nous pouvons imaginer d'autres situations où l'état de l'émulsion peut avoir un effet considérable pendant la mesure de la viscosité si celle-ci a tendance à se séparer en différentes couches non-homogènes. Dans ce cas, il faudra prendre soin de ne pas agiter, secouer ou mélanger le produit avant de le tester.

Par ailleurs, il est important de tenir compte de l'environnement de tout produit que nous devons tester. Les variables telles que la taille du récipient, la température du produit, l'atmosphère ambiante, la technique de préparation de l'échantillon, etc., peuvent affecter non seulement la reproductibilité de la mesure mais aussi la valeur réelle de la viscosité mesurée.

De plus, les conditions de stockage des émulsions doivent être convenables afin de minimiser leurs impacts sur la mesure de viscosité surtout si ces fluides sont sensibles à la chaleur et au vieillissement.

6.6.5 Microscopie

L'analyse microscopique a permis d'estimer la taille moyenne des particules pour les deux échantillons (Tableau 6.5):

Tableau 6.5 Variation de la taille des gouttelettes en fonction du temps

N° de jour	Taille moyenne (μm)_ENL2	Taille moyenne (μm)_ENL3
1	6	6
2	6	7
3	8	13
4	10	20
8	18	26
10	19	28
15	20	30
18	22	32
22	24	38
25	24	40
29	26	43
32	32	54

Les résultats obtenus nous ont permis de tracer le graphe suivant (Figure 6.3):

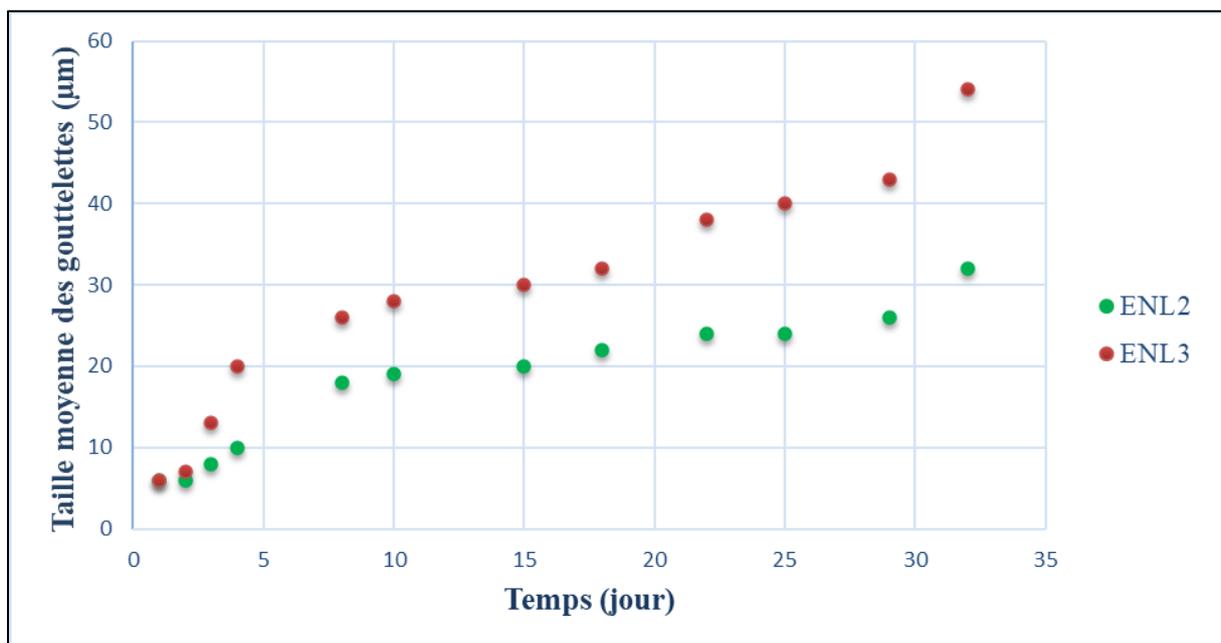


Figure 6.3 Variation de la taille moyenne des particules en fonction du temps

La figure (6.3) montre que la taille des particules augmente au cours du temps. La taille initiale des gouttelettes pour les deux échantillons est estimée à 6-7 μm . Cela nous indique que les émulsions ont conservé une certaine stabilité durant les quatre jours qui suivent leur formulation (le 28 Avril). Par ailleurs, la taille des particules a évolué jusqu'à atteindre une valeur de 32 μm pour ENL2 et de 54 μm pour ENL3 au 32^{ème} jour.

Du 1^{er} jour au 4^{ème} jour de l'expérimentation, l'émulsion ENL2 demeure assez fine avec une faible variation de la taille des gouttelettes. A partir du 8^{ème} jour, nous remarquons une

élévation conséquente de la taille, alors que pour ENL3, la variation est plus importante dès le 3^{ème} jour.

Du graphe, nous pouvons constater que l'émulsion ENL3 comporte plus de grosses gouttelettes que ENL2, ce qui nous permet de déduire que l'émulsion ENL2 est relativement stable par rapport à ENL3.

Afin d'illustrer cette variation de taille, différentes photos ont été capturées à l'aide du logiciel TSVIEW.

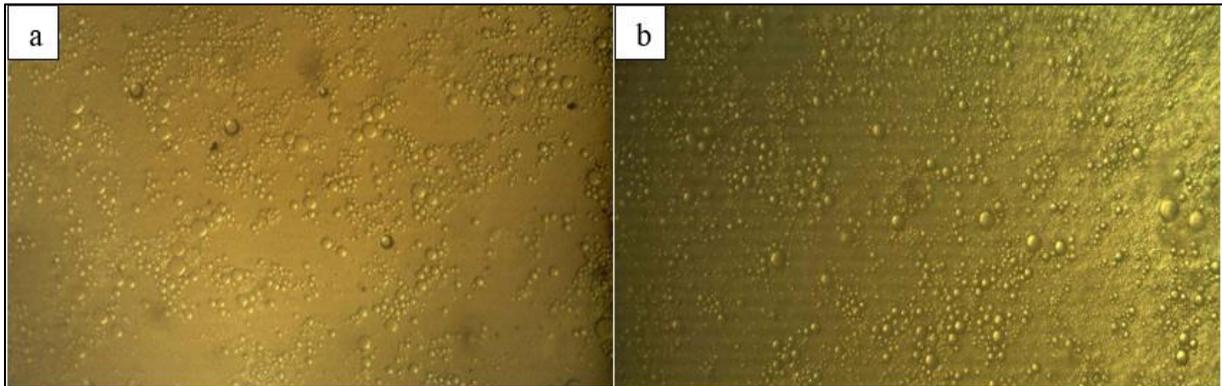


Figure 6.4 Microscopie des émulsions au 1er jour , (a) ENL2, (b) ENL3

Nous observons une distribution assez homogène des gouttes au sein du milieu continu (Figure 6.4).

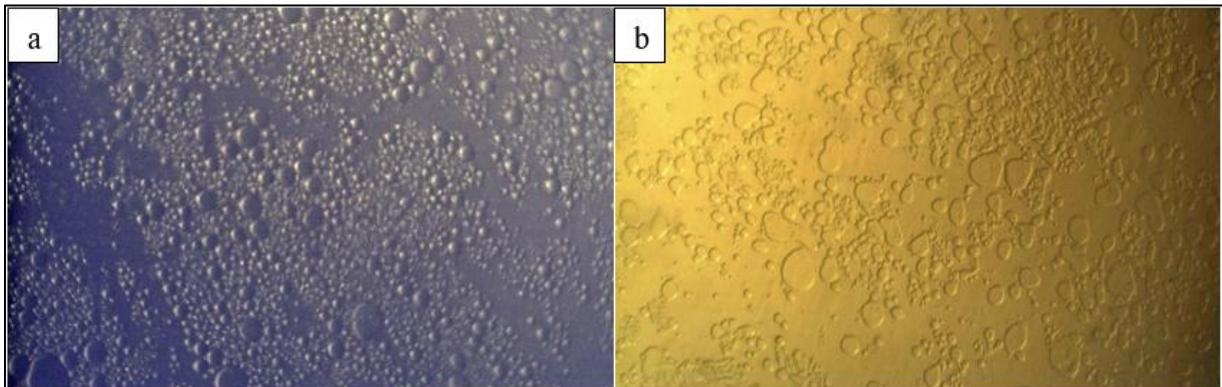


Figure 6.5 Microscopie des émulsions au 10ème jour, (a) ENL2, (b) ENL3

Dès le 4^{ème} jour, les émulsions commencent à acquérir un caractère polydispersé avec l'apparition des phénomènes de coalescence et de murissement d'Ostwald (Figure 6.5).

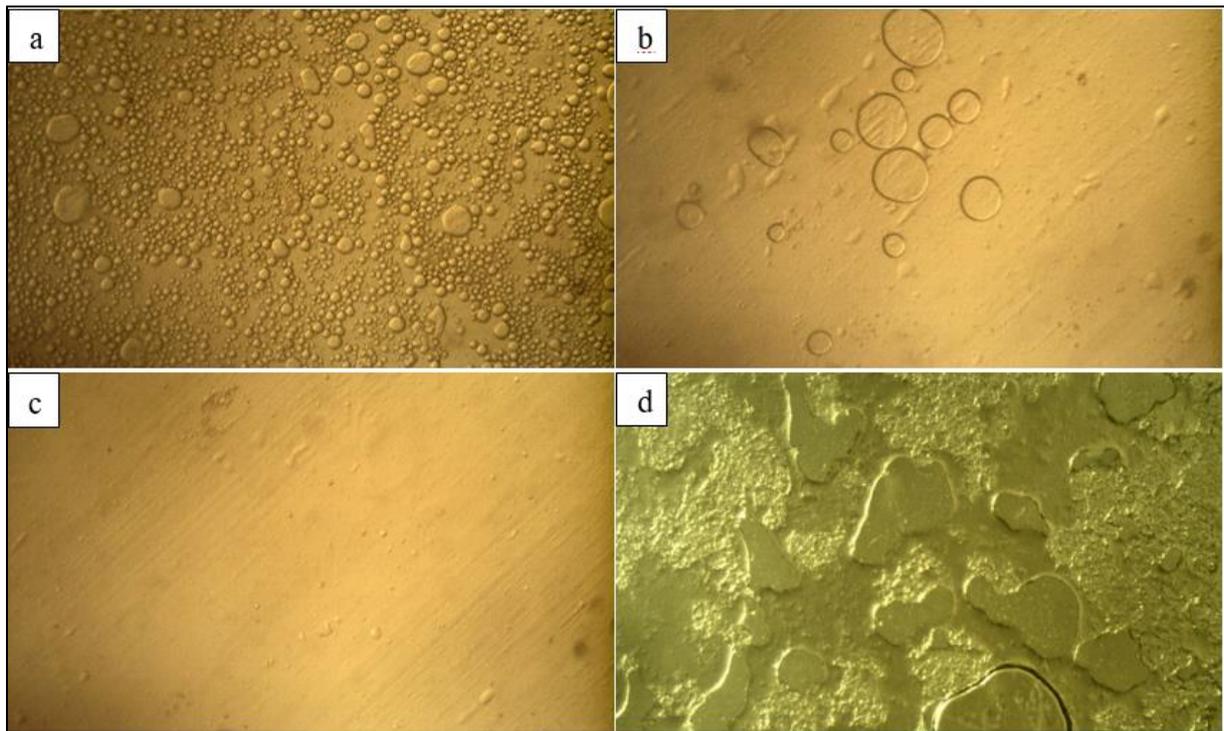


Figure 6.6 Microscopie des émulsions au 32ème jour, (a) ENL2, (b, c, d) ENL3

Finalement, il est à remarquer que les phénomènes d'instabilité physique précédents se poursuivent pour ENL2 (Figure 6.6.a) tandis que pour ENL3, nous notons que quelques gouttes dans l'ensemble de l'illustration (Figure 6.6.b) . Dans d'autres zones, apparaît seulement une phase continue (Figure 6.6.c) et dans d'autres endroits une formation de canaux de la phase continue avec une agglomération des gouttelettes qui peut être expliquée par un phénomène de floculation (Figure 6.6.d).

Conclusion

CONCLUSION

Le but poursuivi par ce mémoire était d'arriver à élaborer des formules d'émulsions en utilisant les matières disponibles au niveau du laboratoire et dans les commerces spécialisés et par la même occasion à nous initier aux techniques d'évaluation et d'interprétation concernant la stabilité physique des émulsions.

Pour cela nous avons entrepris d'élaborer après moult expériences des formules de plusieurs émulsions Huile dans l'Eau en utilisant différents types d'émulsifiants seuls ou en mélange pour couvrir un large domaine de HLB et choisir le mélange qui confère la meilleure stabilité à l'émulsion (HLB critique).

C'est ainsi que les émulsions estimées les plus stables ont fait l'objet de diverses mesures physico-chimiques dans le but d'évaluer la cinétique de leur déstabilisation durant les cinq semaines qui ont suivi leur formulation.

Il est apparu dès lors que les résultats des mesures de pH n'ont pas montré de signe de dégradation chimique mais, en revanche, une instabilité physique de la plupart des formulations qui s'est manifestée dès les premières semaines et qui a été révélée par les variations de plusieurs propriétés mesurées régulièrement pour ce qui est, entre autres, de la viscosité apparente et de la taille des particules.

Parmi les tests qualitatifs effectués, pour évaluer la stabilité des formules, il est à citer l'observation au microscope optique pour le suivi de la taille des particules qui nous a semblé le meilleur outil pour appréhender les phénomènes de déstabilisation.

Par ailleurs, l'évolution graduelle de la taille des gouttelettes, de l'ordre de quelques microns à plusieurs dizaines de microns était à même de montrer à quel point la coalescence aboutissait à la séparation des phases.

Table des références

TABLE DES REFERENCES

- [1]. M.L. Dupasquier, A. Nazari, F. Fontaine-Vive, X. Fernandez, J. Golebiowski. Formulation cosmétique, les émulsions [on ligne]. Nice : CDIEC, université de Nice Sophia Antipolis. [Consulté le 30/05/2021]. Disponible sur :<
<https://ressources.unisciel.fr/form>.
- [2]. CABANE, Bernard. Formulation des dispersions. *Techniques de l'ingénieur*. 2003. Vol. 33, n° 0.
- [3]. Colloid [en ligne]. In : Wikipédia. [Consulté le 12/03/2021]. Disponible sur :<
<https://fr.wikipedia.org/wiki/Collo%C3%AFde>>.
- [4]. DOUMEIX, Olivier. Opérations unitaires en génie biologique: Les émulsions. SCÉRÉN-CNDP-CRDP [Aquitaine], 2011.
- [5]. TADROS, Tharwat F. *Emulsion Formation and Stability*. 2013.
- [6]. JOUANNY-BOUYER, Eléonore. STABILISATION D'ÉMULSIONS D'INTÉRÊT PHARMACEUTIQUE PAR DES PROTÉINES ET DES POLYSACCHARIDES: exemples de la β -lactoglobuline, de la gomme arabique et de la gomme xanthane. 2011. Thèse de doctorat. Paris 11.
- [7]. BROCHETTE, Pascal. Émulsification - Élaboration et étude des émulsions. *Techniques de l'ingénieur*. 2013. Vol. J 2 150.
- [8]. CAULLET, Laurine., DOS SANTOS, Alexandra., KNIPPER, Geoffrey., RUSALEN, Margaux., et SEIGNEUR Marie. Les émulsions alimentaires et cosmétiques. 2018. Projet Professionnel. ENSAIA.
- [9]. PIERAT, Nadine. Préparations d'émulsions par inversion de phase induite par agitation. 2010. Thèse de doctorat. UHP-Université Henri Poincaré.
- [10]. VALERY, Babak G. et STA.BA., Marie Josa. Highly concentrated emulsions: Physicochemical principles of formulation. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2002. Vol. 23, n° 1-3. DOI 10.1080/01932690208984184.
- [11]. PENG, Junxia, XIA, Huiyun, LIU, Kaiqiang, GAO, Di, YANG, Meini, YAN, Ni et FANG, Yu. Water-in-oil gel emulsions from a cholesterol derivative: Structure and unusual properties. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. Vol. 336, n° 2. DOI 10.1016/j.jcis.2009.04.055.
- [12]. DANIELSSON, Ingvar et LINDMAN, Björn. The definition of microemulsion. *Colloids and Surfaces*. 1981. Vol. 3, n° 4. DOI 10.1016/0166-6622(81)80064-9.
- [13]. MCCLEMENTS, David Julian. *Nanoemulsions versus microemulsions: Terminology, differences, and similarities*. 2012.
- [14]. TADROS, Tharwat F. 1. Emulsions: Formation, stability, industrial applications. In : *Emulsions*. 2016.
- [15]. ABISMAÏL, Brahim. Comparaison de procédés d'émulsification par agitation mécanique et par ultrasons de puissance: granulométrie et stabilité. 1999. Thèse de doctorat. Toulouse, INPT.
- [16]. NOMURA, Mamoru, TOBITA, Hidetaka et SUZUKI, Kiyoshi. Emulsion polymerization: Kinetic and mechanistic aspects. *Advances in Polymer Science*. 2005. Vol. 175. DOI 10.1007/b100116.

TABLE DES REFERENCES

- [17]. AKAYE, Rapaumbya et ROLAND, Guy. Mise au point d'un procede de depollution d'effluent industriel aqueux contenant des traces de cations metalliques par membrane liquide emulsionnee. 1994. Thèse de doctorat. Paris 6.
- [18]. MCCLEMENTS, D. J., DECKER, E. A. et WEISS, J. Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components. *Journal of Food Science*. 2007. Vol. 72, n° 8. DOI 10.1111/j.1750-3841.2007.00507.x.
- [19]. MCCLEMENTS, D. J. et DECKER, E. A. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. *Journal of Food Science*. 2000. Vol. 65, n° 8. DOI 10.1111/j.1365-2621.2000.tb10596.x.
- [20]. CHEE, Celia P., GALLAHER, Jason J., DJORDJEVIC, Darinka, FARAJI, Habibollah, MCCLEMENTS, D. Julian, DECKER, Eric A., HOLLENDER, Ruth, PETERSON, Devin G., ROBERTS, Robert F. et COUPLAND, John N. Chemical and sensory analysis of strawberry flavoured yogurt supplemented with an algae oil emulsion. *Journal of Dairy Research*. 2005. Vol. 72, n° 3. DOI 10.1017/S0022029905001068.
- [21]. TYSSANDIER, Viviane, LYAN, Bernard et BOREL, Patrick. Main factors governing the transfer of carotenoids from emulsion lipid droplets to micelles. *Biochimica et Biophysica Acta - Molecular and Cell Biology of Lipids*. 2001. Vol. 1533, n° 3. DOI 10.1016/S1388-1981(01)00163-9.
- [22]. LOSSO, Jack N., KHACHATRYAN, Armen, OGAWA, Masahiro, GODBER, J. Sam et SHIH, Fred. Random centroid optimization of phosphatidylglycerol stabilized lutein-enriched oil-in-water emulsions at acidic pH. *Food Chemistry*. 2005. Vol. 92, n° 4. DOI 10.1016/j.foodchem.2004.12.029.
- [23]. MASATSUGU, Yamashita. Mushroom extract-containing composite emulsion. Japan Pat, 2005, vol. 185180.
- [24]. FECHNER, Anita, KNOTH, Annett, SCHERZE, Inta et MUSCHIOLIK, Gerald. Stability and release properties of double-emulsions stabilised by caseinate-dextran conjugates. *Food Hydrocolloids*. 2007. Vol. 21, n° 5-6. DOI 10.1016/j.foodhyd.2006.10.021.
- [25]. BONNET, Marie, CANSELL, Maud, PLACIN, Frédéric, DAVID-BRIAND, Elisabeth, ANTON, Marc et LEAL-CALDERON, Fernando. Influence of ionic complexation on release rate profiles from multiple water-in-oil-in-water (W/O/W) emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010. Vol. 58, n° 13. DOI 10.1021/jf100917w.
- [26]. WEISS, Julia, SCHERZE, Inta et MUSCHIOLIK, Gerald. Polysaccharide gel with multiple emulsion. In : *Food Hydrocolloids*. 2005.
- [27]. MALONE, M. E., APPELQVIST, I. A.M. et NORTON, I. T. Oral behaviour of food hydrocolloids and emulsions. Part 1. Lubrication and deposition considerations. In : *Food Hydrocolloids*. 2003.
- [28]. TADROS, Tharwat F. Emulsion Science and Technology: A General Introduction. In : *Emulsion Science and Technology*. 2009.
- [29]. PORÉ, Jean. Émulsions, micro-émulsions, émulsions multiples: Les agents de surface. 2, Balance hydrophile. Éd. techniques des industries des corps gras, 1992.
- [30]. KUMAR, Rajesh, KUMAR, Murugesan Senthil et MAHADEVAN, Nanjaian. Multiple

TABLE DES REFERENCES

- Emulsions: A Review. *International Journal of Recent Advances in Pharmaceutical Research January Int J Recent Adv Pharm Res.* 2012. Vol. 22, n° 11.
- [31]. SCHUSTER, Daniel. *Encyclopedia of Emulsion Technology: Volume 4.* . 1996.
- [32]. LINDENSTRUTH, Kai et MÜLLER, Bernd W. W/O/W multiple emulsions with diclofenac sodium. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics.* 2004. Vol. 58, n° 3. DOI 10.1016/j.ejpb.2004.04.003.
- [33]. QI, Xiaole, WANG, Lishuang et ZHU, Jiabi. Water-in-oil-in-water double emulsions: An excellent delivery system for improving the oral bioavailability of pidotimod in rats. *Journal of Pharmaceutical Sciences.* 2011. Vol. 100, n° 6. DOI 10.1002/jps.22443.
- [34]. SCHMIDTS, Thomas, MARQUARDT, Kay, SCHLUPP, Peggy, DOBLER, Dorota, HEINZ, Florian, MÄDER, Ulf, GARN, Holger, RENZ, Harald, ZEITVOGEL, Jana, WERFEL, Thomas et RUNKEL, Frank. Development of drug delivery systems for the dermal application of therapeutic DNazymes. *International Journal of Pharmaceutics.* 2012. Vol. 431, n° 1-2. DOI 10.1016/j.ijpharm.2012.04.034.
- [35]. VERMA, Rishendra et JAISWAL, T. N. Protection, humoral and cell-mediated immune responses in calves immunized with multiple emulsion haemorrhagic septicaemia vaccine. *Vaccine.* 1997. Vol. 15, n° 11. DOI 10.1016/S0264-410X(97)00025-X.
- [36]. HIGASHI, Shushi, TABATA, Naoto, KONDO, Kazu Hiro, MAEDA, Yorio, SHIMIZU, Masataka, NAKASHIMA, Tadao et SETOGUCHI, Toshiaki. Size of lipid microdroplets effects results of hepatic arterial chemotherapy with an anticancer agent in water-in-oil-inwater emulsion to hepatocellular carcinoma. In : *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics.* 1999.
- [37]. MACHADO, M., BRONZE, M. R. et RIBEIRO, Helena. New cosmetic emulsions for dry skin. *Journal of Cosmetic Dermatology.* 2007. Vol. 6, n° 4. DOI 10.1111/j.1473-2165.2007.00341.x.
- [38]. SCHWARZ, Julia C., KLANG, Victoria, KARALL, Sandra, MAHRHAUSER, Denise, RESCH, Guenter P. et VALENTA, Claudia. Optimisation of multiple W/O/W nanoemulsions for dermal delivery of aciclovir. *International Journal of Pharmaceutics.* 2012. Vol. 435, n° 1. DOI 10.1016/j.ijpharm.2011.11.038.
- [39]. GALLARATE, M., CARLOTTI, M. E., TROTTA, M. et AIMARETTI, M. Formulation and characterization of W/O/W multiple emulsions of calcium thioglycolate. *Journal of Dispersion Science and Technology.* 2001. Vol. 22, n° 1. DOI 10.1081/DIS-100102676.
- [40]. CARLOTTI, M. Eugenia, GALLARATE, M., SAPINO, S., UGAZIO, E. et MOREL, S. W/O/W multiple emulsions for dermatological and cosmetic use, obtained with ethylene oxide free emulsifiers. *Journal of Dispersion Science and Technology.* 2005. Vol. 26, n° 2. DOI 10.1081/DIS-200045584.
- [41]. SCHRAMM, Laurier L. *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications.* 2006.
- [42]. PEPPAS, Nicholas A. Galenica. 5. Les systèmes dispersés. I. Agents de surface et émulsions (Galenica. 5. Dispersed systems. I. Surfactants and emulsions). *Journal of*
-

TABLE DES REFERENCES

- Controlled Release*. 1986. Vol. 4, n° 2. DOI 10.1016/0168-3659(86)90050-7.
- [43]. NEEDHAM, David. Developments in bitumen emulsion mixtures for roads. 1996. Thèse de doctorat. University of Nottingham. .
- [44]. GARTI, Nissim et ASERIN, Abraham. Double emulsions stabilized by macromolecular surfactants. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1996. Vol. 65. DOI 10.1016/0001-8686(95)00289-8.
- [45]. KOKAL, Sunil. *Crude-oil emulsions: A state-of-the-art review*. 2005.
- [46]. RONDÓN, Miguel, PEREIRA, Juan Carlos, BOURIAT, Patrick, GRACIAA, Alain, LACHAISE, Jean et SALAGER, Jean Louis. Breaking of water-in-crude-oil emulsions. 2. Influence of asphaltene concentration and diluent nature on demulsifier action. *Energy and Fuels*. 2008. Vol. 22, n° 2. DOI 10.1021/ef7003877.
- [47]. KUKIZAKI, Masato et GOTO, Masahiro. Demulsification of water-in-oil emulsions by permeation through Shirasu-porous-glass (SPG) membranes. *Journal of Membrane Science*. 2008. Vol. 322, n° 1. DOI 10.1016/j.memsci.2008.05.029.
- [48]. ROSEN, Milton J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 2004.
- [49]. DUPONT, Julie. Procédés microfluidiques d'émulsification: potentiel pour la pharmacie. 2020. Thèse de doctorat. Université de Lille 2.
- [50]. <https://images.app.goo.gl/ZcfeAhxzuvbWAXoCA>.
- [51]. BENMEZIANE, Fatma. Formulation et caractérisation des émulsions multiples E/H/E stabilisées par des biopolymères. 2014. Mémoire de master. Université de Saad Dahleb BLIDA.
- [52]. LARPENT, Chantal. Tensioactifs. Ed. Techniques Ingénieur, 1995.
- [53]. MUNDAY, D. Surfaces, Interfaces and Colloids — Principles and Applications, Second Edition by D. Myers, Wiley-VCH, New York, 1999, xx+501 pp., ISBN 0-471-33060-4; £61.50. *Talanta*. 2000. Vol. 51, n° 3. DOI 10.1016/S0039-9140(99)00305-7.
- [54]. DAUVERGNE, Julien. Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs utilisables pour la cristallisation 2D sur film lipidique et l'étude des protéines membranaires. 2010. Thèse de doctorat. Université d'Avignon.
- [55]. MOROI, Yoshikiyo. Micelles: theoretical and applied aspects. Springer Science & Business Media, 1992.
- [56]. TIR, Mohamed. Utilisation des techniques électrochimiques dans le traitement des émulsions hydrocarbures/eau. 2009. Thèse de doctorat. Boumerdés, Université M'hamed Bougara. Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie.
- [57]. ZELMAT, Cherifa. Micellisation d'un système modèle tensioactif mixte non ionique/cationique. 2008. Thèse de doctorat. Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella.
- [58]. FARN, Richard J. *Chemistry and Technology of Surfactants*. 2007.
- [59]. LE HIR, Alain., CHAUMEIL, Jean-Claude., et BROSSARD, Denis. Pharmacie galénique bonnes pratiques de fabrication des médicaments. 9e éd. Issy-les-Moulineaux: ELSEVIER MASSON éd, 2009.
- [60]. SEILLER, Monique et MARTINI, Marie-Claude. Formes pharmaceutiques pour
-

TABLE DES REFERENCES

- application locale. Technique & Documentation-Lavoisier, 1996.
- [61]. ISO. Cosmétiques -Lignes directrices relatives aux essais de stabilité des produits cosmétiques [en ligne].ISO/TR 18811,2018. Vernier, Suisse :ISO, 2018.[Consulté le 15/05/2021].Disponible à l'adresse :
<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:tr:18811:ed->.
- [62]. ERBIL, Husnu Yildirim. Thermodynamics of Interfaces. In : Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces.Oxford: Wiley-Blackwell Publishing Ltd, 2006.p.82-97. [Consulté le 17/05/2021].Disponible sur :< <https://sci-hub.se/10.1002/9781444305401.ch3>> (vers.
- [63]. TADROS, Tharwat F. 2. Thermodynamics of emulsion formation and breakdown. In : *Emulsions*. 2016.
- [64]. VILLIÈRE, Angélique. Approche physico-chimique et sensorielle de l'oxydation des lipides en émulsions-Prix de thèse. In : Journées Chevreul 2006: Contributions des" corps gras" au développement durable: solutions énergétiques et chimiques. 2006.
- [65]. BROCHETTE, Pascal. Emulsification. Elaboration et étude des émulsions. Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés, 1999, vol. 2, no J2150, p. J2150. 1-J2150. 18.
- [66]. Loi de Stokes.In :Wikipédia.[Consulté le 20/05/2021].Disponible sur :
<https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Stokes>.
- [67]. CHAKI NÉE ATBA, Nawel. Formulation d'une émulsion pharmaceutique huile de soja/eau, caractérisation et étude de stabilité physique. 2008. Thèse de doctorat. Alger, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique.
- [68]. CANSECO RUIZ, Vladimir. Transport de colloïdes en milieu poreux: étude expérimentale. 2009. Thèse de doctorat. Bordeaux 1.
- [69]. PELTON, Robert., SMITH-PALMER, Truis.Flocculation of Particles.In: Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Taylor and Francis, Ed. 2006, p 2584.
- [70]. BOLTO, Brian et GREGORY, John. *Organic polyelectrolytes in water treatment*. 2007.
- [71]. VACHON, Rémi. Développement de nouveaux polymères amphiphiles comme flocculants versatiles pour le traitement de l'eau issue de l'industrie pétrolière [en ligne]. Mémoire de maître ès sciences (M.Sc.) :Chimie. Montréal :université de Montréal,2016.
- [72]. FELLOWS, Christopher M. et DOHERTY, William O.S. Insights into bridging flocculation. In : *Macromolecular Symposia*. 2005.
- [73]. MAĆCZAK, Piotr, KACZMAREK, Halina et ZIEGLER-BOROWSKA, Marta. *Recent achievements in polymer bio-based flocculants for water treatment*. 2020.
- [74]. PAWIGNYA, Harsa, KUSWORO, Tutuk Djoko et PRAMUDONO, Bambang. Kinetic modeling of flocculation and coalescence in the system emulsion of water-xylene-terbutyl oleyl glycosides. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 2019. Vol. 14, n° 1. DOI 10.9767/brec.14.1.2594.60-68.
- [75]. ALVAREZ, Johanna Maria Galindo. Étude de l'inversion de phase catastrophique lors de l'émulsification de produits visqueux. 2008. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine.
-

TABLE DES REFERENCES

- [76]. JEANTET, Romain., CROGUENNEC, Thomas., SCHUCK, Pierre., et al. Food science: biochemistry-microbiology-processes-products. Volume 1: Biological and physico-chemical stabilization. 2006.
- [77]. ALI, Ali. Nanoémulsions d'intérêt pharmaceutique stabilisées par la beta-lactoglobuline. 2016. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay. .
- [78]. CABANE, Bernard. La stabilité Colloïdale des Latex.In : DANIEL Jean-Claude, PICHOT Christian. Les latex synthétiques: élaboration, propriétés et applications [en ligne]. Lavoisier, pp.17, 2006.
- [79]. LIMANI, Chemsy et OUKACI, Fetta. Etude de la stabilité des émulsions de Pickering. 2014. Thèse de doctorat. UMMTO.
- [80]. SHINODA, Kozo et KUNIEDA, Hironobu. Phase properties of emulsions: PIT and HLB. Encyclopedia of emulsion technology, 1983, vol. 1, p. 337-367.
- [81]. WADE, Ainley et WELLER, Paul. The Pharmaceutical Excipients. ke-2. Washington: American Pharmaceutical Assosiation, 1994.
- [82]. BAI, Long, HUAN, Siqi, GU, Jiyou et MCCLEMENTS, David Julian. Fabrication of oil-in-water nanoemulsions by dual-channel microfluidization using natural emulsifiers: Saponins, phospholipids, proteins, and polysaccharides. *Food Hydrocolloids*. 2016. Vol. 61. DOI 10.1016/j.foodhyd.2016.06.035.
- [83]. DALMAZZONE, C. Génération mécanique des émulsions. *Oil & Gas Science and Technology*. 2000. Vol. 55, n° 3. DOI 10.2516/ogst:2000020.
- [84]. KARA, Amar et BEDDEK, Meriem. Mise au point d'un système dispersé stable à usage cosmétique. 2017. Thèse de doctorat. UMMTO.
- [85]. BEGU, Sylvie et TOURNÉ-PÉTEILH, Corine. Pharmacie galénique: formulation et technologie pharmaceutique. Maloine, 2007.