

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHARMACEUTIQUE

THEME

Mise au point d'un système dispersé stable à usage cosmétique

Présenté par : **KARA** **AMAR**
 BEDDEK **MERIEM**

Soutenu publiquement, le 26 / 09 / 2017, *devant le Jury composé de :*

Mme	AYATI .F	MCB	UMMTO	PRESIDENT
Mme	KESSAL .F	MACHU	UMMTO	ENCADREUR
Mme	AZIRA .H	MCA	UMMTO	Co-ENCADREUR
Mme	KHALDI .N	MAA	UMMTO	EXAMINATEUR
Mme	BENMOUHOU .N	MAA	UMMTO	EXAMINATEUR

Remerciements

Au terme de ce travail qui a été effectué au laboratoire galénique de l'Université Mouloud Mammeri (Faculté de médecine) on tient à remercier :

D'une façon particulière Docteur KESSAL Fetta d'avoir initié, dirigé, suivi ce travail avec beaucoup de compétence et d'enthousiasme et pour s'être rendus disponibles quand cela était nécessaire. Merci de votre réactivité lors de la rédaction et de votre intérêt sans faille pour ce travail.

On remercie également vivement Docteur AZIRA Hakima notre Co-promoteur pour avoir assuré l'encadrement scientifique et a su manifester un grand intérêt à l'égard de notre travail, pour l'aide compétente qu'elle nous a apporté, Merci de votre réactivité lors de la rédaction ainsi que pour votre disponibilité et vos conseils précieux.

Ce fut pour nous un grand privilège de travailler avec des personnes dont on pouvait admirer en même temps les qualités scientifiques et humaines.

Nous tenons à remercier Madame AYATI Maître de Conférences à l'UMMTO, pour l'honneur qu'elle nous fait, en présidant le jury de ce mémoire.

Nos remerciements vont également à Madame KHALDI pour avoir examiné ce travail, et un grand merci à Madame BENMOUHOUB qui accepté d'être membre de jury ainsi que pour sa lecture attentive de ce manuscrit, et plus particulièrement pour Madame TOUZOUIRT qui nous a apporté une aide précieuse pour l'établissement des plans d'expérience.

Il nous tient à cœur d'insister sur l'extrême gentillesse, le dynamisme époustouflant et par-dessus tout la disponibilité de Mlle SEBAOUI. O et Mme HADJEM. Z qui nous ont entre autre permis de mener à bien dans les meilleures conditions nos expériences.

Merci au professeur Ahmed Zaid de l'Ecole Nationale polytechnique d'Alger de nous avoir accueillis dans son laboratoire pour la réalisation d'un test expérimental.

Nos remerciements vont à Mr BOUDINAR et Mr MARZOUK pour l'accueil et leur support professionnel et particulièrement pour l'accès au microscope photonique au sein du laboratoire de recherche de l'UMMTO.

On ne saurait oublier de remercier très chaleureusement Mr MECHOUET pour ses conseils, et discussions scientifiques, que nous avons partagées.

Dédicaces

"And last but not least", Merci ;

A mes parents :

Pour votre soutien total et indéfectible, votre confiance, pour toutes les valeurs que vous avez su m'inculquer, Vous avez largement contribué à ma persévérance, c'est à vous que je dois ce travail, Tous les mots ne peuvent traduire ce que je ressens pour vous.

A mes frères :

Pour votre soutien permanent, vos encouragements et vos tempérament « no-stress » ainsi que votre bonne humeur, Merci pour les conversations à bâtons rompus qu'on a eu, Nos différents échanges sont pour moi des plus agréables et des plus profitables.

A ma sœur NASSIRA :

Pour le soutien moral que tu m'apporte, Merci de m'avoir écoutée, entendue, soutenue, fortifiée et comprise, et je te souhaite à l'occasion un HEUREUX MARIAGE.

A ma nièce DASSINE qui pour moi ma petite sœur, ma plus grande source de bonheur, j'espère que la vie lui réserve le meilleur !

A toute ma famille,

Et à mes amis.

Merci !

BEDDEK Meriem

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A ma grande mère

A mon père

A ma mère

A mes sœurs

A mes frères

A ma binôme Meriem

A tous mes autres proches

Et à tous mes amis

A tous mes camarades de la promotion 2017

Enfin, je remercie également tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce modeste travail.

KARA Amar

Liste des figures	Pages
Figure I.1. Différents type d'émulsion.	4
Figure I.2. Phénomènes de crémage et de sédimentation.	6
Figure I.3. Phénomène de floculation.	7
Figure I.4. Représentation d tensioactif.	9
Figure II.1. Technique de la Photodensitométrie.	15
Figure II.2. Tube analysé au cours du vieillissement.	16
Figure II. 3. Cliché de l'échantillon analysé et profil photodensitométrique.	16
Figure III.1. Mesures du pH.	31
Figure III.2. Mesures de la conductivité.	32
Figure III.3. Mesures de la viscosité.	32
Figure III.4. Mesures de la taille des gouttelettes.	33
Figure III.5. Mesures du potentiel zêta.	34
Figure III.6. Etude de la stabilité des émulsions de 1 à 8.	35
Figure III.7. Etude de la stabilité des émulsions de 9 à 16.	35
Figure III.8. Etude de la stabilité des émulsions de 17 à 24.	36
Figure III.9. Etude de la stabilité des émulsions de 25 à 32.	36
Figure III.10. Etude de la stabilité des émulsions de 33 à 40.	37
Figure III.11. Etude de la stabilité des émulsions de 41 à 47.	37
Figure III.12. Etude comparative des plus stables formulations.	38

Liste des tableaux	pages
Tableau I.1. Valeurs des HLB des surfactants et les fonctions associées.	10
Tableau II.1. Facteurs étudiés et leurs niveaux respectifs en valeurs réduites et réelles.	24
Tableau II.2. Matrice d'expériences	24
Tableau II.3. Matrice des effets	27
Tableau III.1. Réponses des facteurs à t_0 des émulsions réalisées.	29

Liste des abréviations

E/H : Eau dans Huile

H/E : Huile dans Eau

HLB : Balance Hydrophile Lipophile

pH : Potentiel d'Hydrogène

$\mu\text{s.cm}^{-1}$: Micro siemens par centimètre unité de la conductivité électrique

TA : Tensioactif

MPE : Méthode des plans d'expérience.

N : Nombre d'expériences.

Tr/min : Tour par minute, vitesse d'agitation et d'homogénéisation.

X1, X2 : Facteurs

Y : : réponse de facteur

e_i : erreur de l'expérience i

V.C.R : variables centrées réduites

QSP : quantité suffisante pour.

cP : centiPoise

dpi : dots par inch (points par pouce)

μm : micromètre

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Notions fondamentales sur les systèmes dispersés	
I. Les systèmes dispersés	3
• Définition.....	3
I. 1. Emulsions : formulation et caractérisation.....	3
I. 2. Classification des émulsions	3
• Les émulsions simples.....	3
• Les émulsions multiples.....	4
• Macroémulsions	4
• Les nano/mini-émulsions	4
• Les microémulsions.....	4
I. 3. Phénoménologie de la formation, stabilisation et déstabilisation des émulsions.....	4
I. 3. 1. Emulsification.....	5
I. 3. 2. Phénomènes de déstabilisation d'une émulsion	5
I. 3. 2. 1. Déstabilisation chimique	5
I. 3. 2. 2. Déstabilisation biologique	5
I. 3. 2. 3. Déstabilisation physique	5
a-Migration des particules: floculation, crémage, sédimentation.....	6
• Crémage et sédimentation.....	6
• Floculation.....	7
b-Variation de la taille des particules.....	7
• Mûrissement d'Ostwald	7
• Coalescence.....	8
• Inversion des phases	8
I. 4. Mécanismes de stabilisation des émulsions	8

I. 4. 1. Les émulsionnants	8
• Structure et rôle	9
I. 4. 1. 1. Classification.....	9
• Les tensioactifs cationiques	9
• Les tensioactifs anioniques	10
• Les tensioactifs amphotères	10
• Les tensioactifs non ioniques.....	10
I. 5. Cosmétique naturelle et cosmétique conventionnelle	11
I. 5. 1. Définition de la cosmétique naturelle.....	11
I. 5. 2. Définition de la cosmétique conventionnelle.....	11

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Matériels utilisés.....	13
II. 1.1. Équipements de préparation.....	13
II. 1.2. Équipements de caractérisation et contrôle.....	13
• pH-mètre.....	13
• Conductimètre.....	13
▪ Viscosimètre.....	13
▪ Microscope photonique.....	13
▪ Centrifugeuse.....	14
▪ Zétamétrie	14
▪ Méthode de la photodensitométrie	14
▪ Étude de stabilité.....	16
II. 2. Matières premières	17
II. 2.1. La phase aqueuse.....	17
II. 2.2. La phase huileuse.....	17
II. 3. Techniques de formulation.....	18
II. 3.1. Essais préliminaires.....	18

•	Méthode d'émulsification.....	18
•	Composition de l'émulsion.....	19
II. 3.2.	Procédés de formulation.....	20
II. 4.	Méthodologie d'Optimisation.....	20
II. 4.1.	Plans d'expérience	21
II. 4.2.	Présentation de l'étude.....	21
II. 4.3.	Plans pour surface de réponse.....	21
II. 4.3.1.	Les plans composites.....	22
•	Matrice d'expérience.....	24
II.4.3.2.	Coordonnées centrées réduites.....	25
•	Matrice des effets.....	26

Chapitre III : Résultats et discussion

III.	Introduction.....	29
III .1.	Etude des effets des facteurs sur les différentes réponses à t_0	29
III. 2.	Caractérisation des émulsions.....	30
III.2.1.	Stabilité à la centrifugation	30
III.2.2.	Mesures du pH des émulsions	30
III.2.3.	Mesure de la Conductivité électrique des émulsions.....	31
III.2.4.	Mesure de la viscosité des émulsions.....	32
III.2.5.	Analyse granulométrique des émulsions.....	33
III.2.6.	Mesures du potentiel zêta des émulsions.....	33
III.3.	Etude photodensimétrique.....	34
Conclusion.....		40

Introduction générale

Les recherches dans le domaine de la valorisation des matières premières locales se situent à la croisée des intérêts scientifiques et économiques.

L'objectif d'un produit cosmétique peut paraître futile ; la beauté, le confort, le bien être qu'il confère et le plaisir sont souvent considérés à tort comme des éléments superflus ; pourtant, la recherche du plaisir, quelle que soit la façon dont il s'exprime, est l'une des quêtes de l'humanité.

Pendant longtemps la cosmétique naturelle est restée peu attractive alors qu'aujourd'hui, contre toute attente, elle connaît un engouement certain de la part des consommateurs. Ce qui fait que l'industrie de la beauté est en plein renouveau, avec l'essor des produits naturels « bons pour notre santé, notre corps et notre peau » [1].

Dans une société où les modes et tendances sont maîtresses, les produits cosmétiques doivent séduire. Le retour au naturel s'impose largement, à cela s'ajoute l'évolution des réglementations qui, au fil des modifications, obligent à revoir des produits ou à développer de nouveaux tests, ce qui impose un rythme d'innovation plus que soutenu. C'est ainsi que des réglementations ont vu le jour afin d'encadrer le développement de produits naturels. Fort de cette tendance, l'industrie cosmétique valorise et démontre l'efficacité de ses produits grâce à des tests toujours plus performants [2].

Qu'elle soit « bio » ou pas, la cosmétique a pour objectif l'esthétique. Cependant, la cosmétique naturelle est soumise à des règles bien particulières qui concernent l'élaboration et la composition. Certifiée bio, elle ne contient aucun produit chimique et ce depuis la culture des plantes qui la constituent jusqu'à emballage final du soin. Ainsi, plusieurs tests sont effectués au préalable afin de vérifier que le produit finalisé ne cause aucune allergie, irritation ou tout autre type de réaction sur la peau. Par ailleurs, la cosmétique bio est indemne d'additifs, de colorants, de conservateurs à base de mercure ou de glycol [3].

De ce fait, nous avons pensé à formuler des émulsions à base d'un produit naturel (pâte d'olive), fabriqué à partir des matières premières locales. La formulation de ces émulsions est basée sur l'addition des excipients suivants : eau (phase aqueuse), l'huile de soja (phase huileuse), lécithine de soja et pâte d'olive. Le logiciel Modde 6 © version 6 (2001), a été utilisé pour établir la matrice d'expériences et ce afin d'éviter le tâtonnement et de bien planifier les essais de formulations.

Les émulsions sont des formulations thermodynamiquement instables. La connaissance des mécanismes de stabilisation des émulsions et le développement des nouvelles formulations sont alors d'une grande importance ; pour cela on a caractérisé tous les essais sur le plan microscopique, physicochimique et rhéologique.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres, le premier chapitre dédié à l'étude bibliographique regroupe les notions générales sur les émulsions, leurs caractéristiques et leurs modes de déstabilisation.

Nous exposerons dans le deuxième chapitre les différentes méthodes et appareils utilisés pour la formulation des émulsions et les notions générales sur la méthodologie des plans d'expérience que nous avons suivie pour bien organiser nos essais.

Le chapitre III sera consacré à la discussion des résultats obtenus.

Enfin, une conclusion générale mettra l'accent sur les résultats essentiels obtenus au cours de notre étude.

Chapitre I :
Notions fondamentales sur
les systèmes dispersés

I. Les systèmes dispersés

On sait que la matière existe normalement sous l'une des trois formes classiques : solide, liquide ou gazeuse. Mais, il existe des états qui ne sont pas les formes les plus stables de la matière et qui ne constituent pas de nouvelles phases, mais bien plutôt un mode particulier de coexistence de phases. Ce sont les systèmes dispersés.

- **Définition**

Des systèmes hétérogènes constitués de deux ou plusieurs phases non miscibles dans lesquels un liquide est dispersé dans l'autre sous forme de gouttelettes, ont suscité un intérêt dans plusieurs domaines et plus particulièrement dans le domaine cosmétique. Ces systèmes sont appelés émulsions [4].

I. 1. Emulsions : formulation et caractérisation

Par définition, les émulsions sont des systèmes dispersés de stabilité limitée (possède un minimum de stabilité cinétique) ou thermodynamiquement instables formés de deux liquides non miscibles. L'un est dispersé sous forme de globules dans l'autre grâce à la présence d'émulsionnants.

La stabilité est assurée par la présence d'un émulsionnant amphiphile, constituant qui renferme à la fois une chaîne possédant une affinité pour l'huile et un pôle ayant une affinité pour l'eau.

D'après la définition, nous constatons qu'une émulsion comprend trois parties essentielles :

- Une phase dispersante qui correspond à la phase externe ou « continue ».
- Une phase dispersée qui constitue la phase interne ou « discontinue ».
- L'interface (formation d'un film) constituée d'un ou plusieurs agents émulsionnants [5].

I. 2. Classification des émulsions

On peut classer les émulsions suivant deux critères :

- ✓ Le premier critère est selon la nature de la phase dispersante

Il existe essentiellement deux types d'émulsions : les émulsions simples et les émulsions multiples.

- ❖ **Les émulsions simples** (figure I.1) (une phase dispersée dans une phase continue)

Sont donc de type huile dans l'eau (**H/E**) ou eau dans l'huile (**E/H**), l'inversion de phases étant d'ailleurs possible dans certaines conditions.

❖ Les émulsions multiples (figure I.1)

Consistent en une émulsion simple dispersée à son tour dans une phase continue externe. Elles sont de type **E/H/E** ou **H/E/H**.

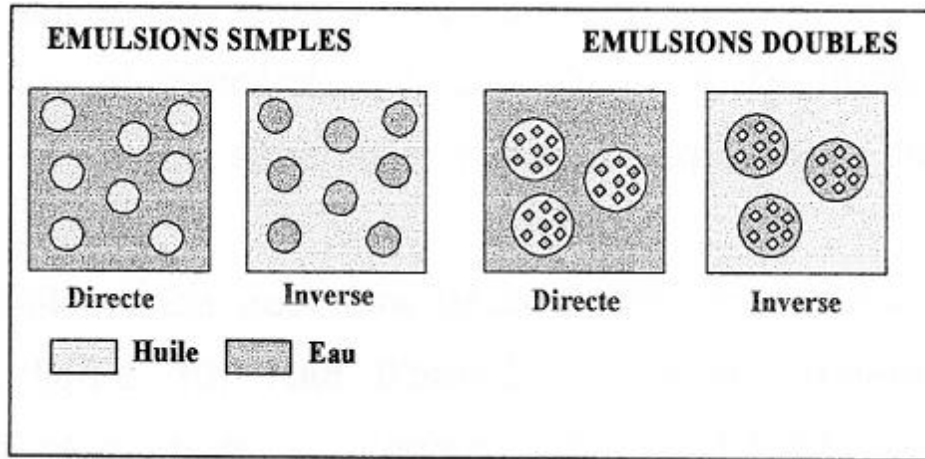


Figure I. 1. Différents type d'émulsion.

✓ Le second critère repose sur la taille des particules de la phase discontinue [6].

❖ Les macroémulsions :

Ce sont des émulsions grossières dont le diamètre des gouttes est de 1 à 10 μm .

❖ Les nano/mini-émulsions :

Présentent des micros domaines qui ne sont pas nécessairement sphériques, de petite dimension, typiquement de l'ordre de 0,1 à 1 μm .

❖ Les microémulsions:

Elles sont décrites comme des systèmes biphasiques composés de gouttelettes très fines (10-200 nm) d'un liquide dispersés dans un autre liquide [7].

I. 3. Phénoménologie de la formation, stabilisation et déstabilisation des émulsions

Une émulsion est un système qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique, la stabilité des émulsions n'existe que parce que le formulateur est capable de ralentir ou d'inhiber les mécanismes physiques qui conduisent normalement à la démixtion des phases non miscibles.

I. 3. 1. Emulsification

Une bonne maîtrise de la formulation seule ne peut assurer ou garantir la préparation d'émulsions stables, le procédé d'émulsification (type et géométrie d'agitation, vitesse et temps d'émulsification...) et les conditions dans lesquelles ces émulsions sont produites conditionnent le type de l'émulsion et jouent un rôle important dans l'élaboration et les caractéristiques finales de ces systèmes (finesse, stabilité). L'apport d'énergie au système est indispensable pour créer de la surface entre les deux phases.

Généralement, l'émulsification se décompose en deux étapes successives : d'abord une étape de dispersion-mélange, que l'on appelle pré-émulsification qui va conduire à une simple mise en suspension des gouttelettes de la phase dispersée dans la phase continue, puis une étape dite d'homogénéisation dont le but est de réduire la taille des gouttes de façon à conférer à l'émulsion les propriétés requises et à la stabiliser. Ces deux opérations s'effectuent dans des cuves agitées ou dans des conduites munies d'outils appelés respectivement disperseurs et homogénéiseurs [8].

I. 3. 2. Phénomènes de déstabilisation d'une émulsion

Les émulsions sont des systèmes métastables qui peuvent se déstabiliser, on distingue trois formes d'instabilité :

I. 3. 2. 1. Déstabilisation chimique

Comme pour toute forme pharmaceutique, l'émulsion peut être le siège de réactions entre le principe actif et les autres composants de la phase grasse ou la phase aqueuse ou encore entre le conditionnement primaire et les composants de l'émulsion, une étude détaillée des possibilités d'interférences entre les différents composés est nécessaire pour éviter les incompatibilités éventuelles.

I. 3. 2. 2. Déstabilisation biologique

L'émulsion peut constituer un milieu nutritif idéal pour les microorganismes, la contamination bactérienne et fongique est susceptible d'engendrer la rupture du système.

I. 3. 2. 3. Déstabilisation physique

Au cours du temps, une émulsion évolue fatalement vers la séparation des phases. Les mécanismes de déstabilisation d'une émulsion peuvent être répartis en deux catégories :

Notions fondamentales sur les systèmes dispersés

- la première regroupe les phénomènes de migration des gouttes et met en jeu des phénomènes réversibles: floculation, sédimentation et crémage.
- la seconde concerne la variation de taille des gouttes, consistant en des processus irréversibles : coalescence, mûrissement d'Ostwald ou inversion de phase [9].

Ce sont les causes d'instabilité les plus fréquentes, ces phénomènes peuvent survenir au moment de la formulation ou en cours de conservation, leur maîtrise est une condition essentielle dans la mise au point des émulsions [10].

a- Migration des particules : floculation, crémage, sédimentation

❖ Crémage et sédimentation :

La sédimentation et le crémage sont le résultat du même phénomène (figure I.2), dont le moteur est la pesanteur. Lorsqu'une différence de densité existe entre les deux phases, la phase la moins dense a tendance à se diriger vers le haut et inversement pour la plus dense, il y aura donc un crémage si la phase dispersée est moins dense provoquant son ascension, ou bien une sédimentation si celle-ci est plus dense en provoquant sa chute. Ces phénomènes sont généralement réversibles, et une simple agitation mécanique permet de retrouver leur état initial [11].

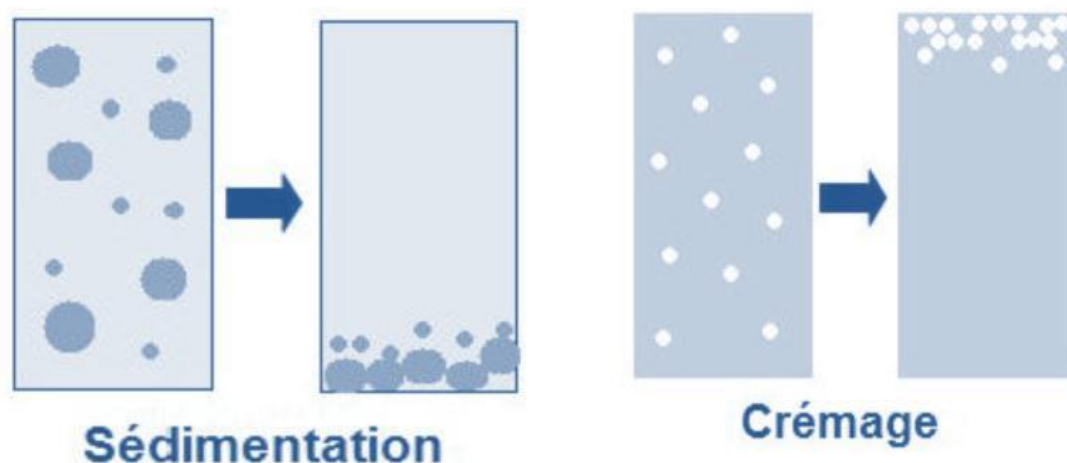


Figure I. 2. Phénomènes de crémage et de sédimentation.

❖ Floculation

Quelquefois les gouttelettes formées ne restent pas indépendantes les unes des autres, mais tendent à se regrouper pour former des grappes. Ce phénomène, appelé floculation, est souvent précurseur de la sédimentation des grappes ainsi formées (figure I.3). La floculation a pour origine une adhésivité des gouttelettes, dont l'origine est une compétition entre agitation thermique et forces de Van der Waals.

Les gouttelettes d'une émulsion sont en effet animées d'un mouvement brownien, qui induit des chocs entre les gouttelettes. Si une interaction attractive suffisante existe entre les gouttes ainsi mises en contact, elles restent associées [10].

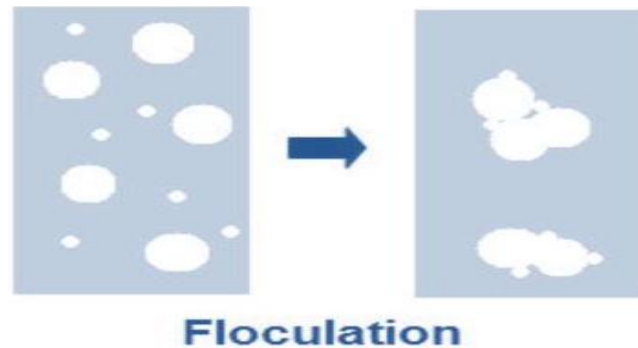


Figure. I. 3. Phénomène de floculation

b- Variation de la taille des particules (changement du nombre de particules)

❖ Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est une évolution lente et irréversible des émulsions qui a pour origine la différence de pression entre les petites et les grosses gouttes (pression de Laplace). La dite pression existant entre deux gouttes de tailles différentes provoque la migration des molécules constituant la plus petite goutte, à travers la phase continue, vers la goutte de plus grande taille. Deux stratégies principales permettent de limiter ce phénomène. La première consiste à diminuer la migration des molécules, soit en utilisant une phase dispersée parfaitement insoluble dans la phase continue, soit en créant, à la surface des gouttes, une barrière infranchissable pour les molécules. La seconde stratégie est de partir d'une émulsion parfaitement mono dispersée : la pression étant alors égale dans toutes les gouttes, le mûrissement d'Ostwald ne peut pas avoir lieu. Enfin, il est également possible d'ajouter, dans la phase dispersée, une espèce non soluble dans la phase continue, qui ne peut

donc diffuser. En augmentant la pression capillaire dans les gouttes, cette espèce peut alors réduire le phénomène de mûrissement [12].

❖ **Coalescence**

La coalescence est une forme d'instabilité dans laquelle les gouttelettes floculées perdent leur film interfacial et fusionnent de façon irréversible, il se forme alors des gouttelettes plus grosses [13]. Le comportement de deux gouttelettes qui s'approchent l'une de l'autre dépend de l'interaction des forces hydrodynamiques et des forces de surface.

Les forces hydrodynamiques sont responsables de l'écoulement du liquide entre les gouttelettes et de la déformation de ces dernières. Les forces de surface peuvent soit s'opposer à ces phénomènes lorsqu'elles sont assez fortes soit les favoriser lorsqu'elles sont plus faibles [14].

❖ **Inversion des phases :**

L'inversion des phases est un phénomène qui se traduit par un brusque changement du sens de l'émulsion. L'émulsion E/H se transforme en une émulsion H/E ou inversement, et les propriétés du milieu diphasique s'en trouvent bouleversées [9].

I. 4. Mécanismes de stabilisation des émulsions ou systèmes stabilisants

Pour que l'émulsion soit persistante (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation mécanique cesse), il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant ou 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.

Parmi les agents émulsionnants, citons les tensioactifs, les polymères, les cristaux liquides et les solides divisés. Les émulsionnants les plus largement utilisés sont les tensioactifs. Il est judicieux alors d'utiliser un mélange de tensioactifs, dont la composition peut être ajustée de manière à optimiser la formulation [15].

I. 4. 1. Les émulsionnants

Les émulsionnants appelés aussi tensioactifs, surfactifs, émulsifiants ou encore agents de surface constituent la base des émulsions. Ils permettent de structurer le système.

❖ Structure et rôle

Le rôle du tensioactif (figure I.4.) est double. Sa présence facilite le phénomène de dispersion au cours de l'émulsification. En effet, en abaissant la tension interfaciale (le gradient de pression de Laplace), le tensioactif diminue l'énergie nécessaire à fournir au système pour la rupture de la surface entre les deux phases. Il permet, d'autre part, la stabilisation du système dispersé en inhibant les phénomènes de dégradation [11].

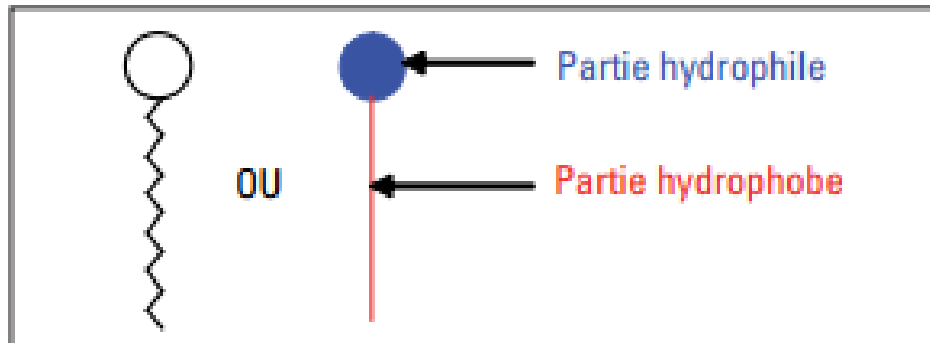


Figure I.4. Représentation d'un tensioactif

L'affinité de l'émulsifiant à la fois pour les composés hydrophiles et lipophiles lui permet de se positionner aux interfaces des globules, chaque groupement se dirigeant vers la phase pour laquelle il a le plus d'affinité.

Il favorise ainsi l'élaboration d'un système organisé, sous forme de gouttelettes plus ou moins fines et assure la cohésion entre les phases lipidiques et aqueuses.

I. 4. 1. 1. Classification

La classification des surfactants a toujours posé des problèmes du fait de la grande diversité des produits existants. De part la complexité croissante de leur molécule, on aboutit à une codification assez vaste, incapable de renseigner ou d'orienter de façon satisfaisante le formulateur. Mais la classification la plus employée est celle qui différencie les tensioactifs selon la présence ou non de charges électriques négative ou positive.

❖ Les tensioactifs cationiques

La partie hydrophile est chargée positivement. Ils sont employés dans les shampoings, après-shampoings ainsi que pour leurs propriétés antibactériennes. Ce sont de très bons démêlants car ils ont la capacité de diminuer l'électricité statique des cheveux. Mais ils se révèlent très irritants pour la peau et les yeux. Ils sont peu employés en cosmétologie à cause

Notions fondamentales sur les systèmes dispersés

de leur rémanence et de leur toxicité, où alors sont associés à d'autres composés plus doux (certains co-émulsifiants). Ce sont les polyquaterniums par exemple [5].

❖ Les tensioactifs anioniques

Ces composés se dissocient dans l'eau en donnant un anion tensioactif et un cation. On trouve dans ce groupe les détergents synthétiques et les savons qui représentent la plus grande fraction (environ 60%) des agents tensioactifs commercialement utilisés [16].

❖ Les tensioactifs amphotères

La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un tensioactif appelé zwitterionique ou amphotère, comme les aminoacides, les bétaines ou les phospholipides. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles :

- ✓ Anionique à pH alcalin,
- ✓ Cationique à pH acide [13].

❖ Les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques, par définition sont non-ionisables. Ce sont surtout des émulsionnants, mouillants et solubilisants. On peut trouver dans ce groupe une très grande variété de composés qui vont des substances très lipophiles jusqu'à des produits très hydrophiles voire hydrosolubles, en passant par des composés intermédiaires. Ce sont les plus utilisés en tant qu'émulsionnants, en formulation cosmétique : les esters d'acides gras et de polyols, les alcools gras éthoxylés, les esters de sucre, etc [5].

Les diverses utilisations des tensioactifs peuvent découler de leur valeur HLB (tableau I.1).

Tableau I. 1. Valeurs des HLB des surfactants et les fonctions associées [13].

Gamme HLB	Application
3 – 6	Emulsifiant eau dans huile E/H
7 – 9	Agent mouillant
8 - 18	Emulsifiant huile dans eau H/E
13 - 16	Détergent
15 – 18	Solubilisant, hydrotrope

Le concept HLB, permet de formuler, d'une manière particulièrement rationnelle, des émulsions stables. La méthode HLB est basée sur une classification des tensioactifs par hydrophilie croissante. Elle correspond au rapport entre la proportion des groupements hydrophiles, ayant une affinité pour l'eau, et la longueur de la chaîne lipophile, ayant une affinité pour l'huile.

Le HLB des émulsifiants peut être classé selon l'échelle de Davies. En dessous d'un HLB d'une valeur de 9, l'émulsifiant est de caractère lipophile tandis qu'entre 11 et 20, il a un caractère hydrophile.

I. 5. Cosmétique naturelle et cosmétique conventionnelle

De nos jours, les émulsions sont partout. Elles sont utilisées dans de nombreuses industries, et elles rentrent dans de nombreuses applications notamment la cosmétique. L'avenir du marché des cosmétiques se jouera sur la cosmétique conventionnelle, versus le naturel.

Il fut une époque où la cosmétique naturelle était réservée aux femmes allergiques. La tendance est d'utiliser aujourd'hui des produits 100% bio pour se faire toute belle, sans nuire à sa peau. Avec le marché du naturel en pleine expansion, désormais, il devient impossible de passer à côté de la cosmétique naturelle.

I. 5. 1. Définition de la cosmétique naturelle

Bien que le terme « cosmétique naturelle » ne dispose toujours pas d'une véritable définition légale, les produits répondent néanmoins à certaines exigences spécifiques. En premier lieu, ils ne sont pas testés sur les animaux, leurs ingrédients viennent d'un commerce de matières premières durables et équitables et sont d'origine naturelle. Ensuite, les cosmétiques naturels sont généralement exempts d'additifs tels que les paraffines, les dérivés du pétrole, les huiles minérales et les conservateurs synthétiques. Enfin, qu'il s'agisse d'un véritable produit à base de plantes ou pas, c'est la présence d'un label de qualité qui indiquera la nature du produit au consommateur.

I. 5. 2. Définition de la cosmétique conventionnelle

Dans la cosmétique conventionnelle, on trouve des ingrédients d'origine synthétique et parfois même d'origine animale. L'impact des cosmétiques dérivés de la pétrochimie sur l'organisme est difficile à prévoir à plus ou moins long terme. De plus, la plupart des procédés de fabrication utilisés pour la transformation des matières ont des effets néfastes pour

Notions fondamentales sur les systèmes dispersés

l'environnement. Ces ingrédients de synthèse permettent d'obtenir des textures et des parfums agréables avec des formules dites efficaces. Malgré cet état de fait, on continue à nous servir des arguments prétendant que les doses contenues dans ces cosmétiques sont si infinitésimales que les risques de toxicité ou d'allergie sont faibles pour l'homme.

Chapitre II :

Matériels et méthodes

II. 1 Matériels utilisés :

II. 1. 1 Équipements de préparation

- **La verrerie** : La préparation des émulsions a nécessité des : béchers, pipettes, cristallisoirs, tubes à essais, flacons, éprouvettes graduées.
- **Balance**
- **Agitateur à hélices**
- **Homogénéisateur**
- **Un bain-marie**
- **Plaque chauffante**
- **Thermomètre** à mercure gradué.

II. 1. 2 Équipements de caractérisation et contrôle

- **pH-mètre** de marque HANNA modèle HI208.
- **Conductimètre** de marque WTW instruments modèle série inolab con720, il nous renseigne sur le sens des émulsions huile dans l'eau ou eau dans l'huile. Quand la valeur de la conductivité est élevée ceci indique que la phase dispersante est aqueuse et donc c'est une émulsion huile dans l'eau et inversement quand la conductivité présente une valeur faible.
- **Viscosimètre**

Un viscosimètre rotatif de marque BROOKFIELD modèle DV-I+ Version : 5.1 nous a permis de faire des mesures de viscosité apparente de nos échantillons. Le mobile utilisé est du type LV4 (N°4) et la vitesse est réglée à 100 tr/min. Les viscosités ont été mesurées à température ambiante, entre 22 et 25 °C et les valeurs sont exprimées en centipoises. Ces mesures ont été réalisées au laboratoire de département de génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

- **Microscope photonique**

Les observations microscopiques sont effectuées avec un microscope de marque OPTIKA pour évaluer la taille des gouttes, d'observer leur forme, d'estimer les dispersions de tailles, de

déterminer l'état d'agrégation, et d'identifier certaines formes d'instabilités. Un logiciel d'acquisition et de traitement d'images (Gwyddion version 2. 30) permet de faire des mesures de la taille des gouttelettes. Ces mesures ont été réalisées au laboratoire de recherche de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

- **Centrifugeuse**

La résistance à la centrifugation est effectuée pour tous les échantillons pour apprécier une séparation de phase. La vitesse de centrifugation est de 2000 tr/min pendant 10 min en utilisant une centrifugeuse HETTICH modèle EBA 20.

- **Zétamétrie**

Le potentiel Zeta est un indicateur très important de la stabilité d'un système dispersé, négatif ou positif ; une valeur absolue élevée indique que les gouttelettes sont suffisamment dispersées. L'appareil « malvern zetasizer 2000 » que nous avons employé pour mesurer ce potentiel utilise la technique de micro électrophorèse capillaire. Un champ électrique est appliqué à la cellule contenant l'échantillon pour mettre les particules en mouvement. Les mesures ont été effectuées à l'unité de Recherche Matériaux Procédés et Environnement de l'Université M'hamed Bougara de Boumerdès.

- **Méthode de la photodensitométrie**

Le dispositif utilisé est représenté dans la figure II.1. Les dispersions étudiées sont placées dans des tubes de verre, fixés sur la vitre d'un scanner à plat maintenu en position verticale. Ce sont des tubes à essai hermétiquement fermés. Ils sont placés verticalement l'un à côté de l'autre, et parallèlement à la lampe du scanner.



Figure .II .1 . Technique de la Photodensitometrie

Le scanner contenant les tubes à essai est complètement isolé de la lumière du jour (emballage plastique noir) et la température de la pièce est comprise entre 27°C et 30°C. Les tubes sont illuminés successivement par la lampe du scanner pendant le balayage. La lumière diffusée et transmise est numérisée par le détecteur du scanner et l'image obtenue est reconstituée par l'ordinateur avec une résolution de 300 dpi. Pour une plus grande précision, l'analyse des échantillons se fait par différence d'images de celle prise au début du suivi (t_0) et l'image enregistrée au cours du vieillissement (t) en utilisant le programme "Image J". L'image différentielle ainsi obtenue ($t_0 - t$) est ensuite analysée à l'aide du logiciel "Mesurim" où l'intensité en tons de gris le long de chaque tube à des coordonnées bien précises est mesurée.

A titre d'exemple, sur la figure II.2. Un tube analysé au cours du vieillissement est représenté et son profil photodensitométrique mesuré en émission avec le logiciel "Mesurim" (Figure II.3) L'évolution de la surface du pic d'intensité correspondant au sérum est suivie au cours du temps afin d'étudier la déstabilisation de l'échantillon.

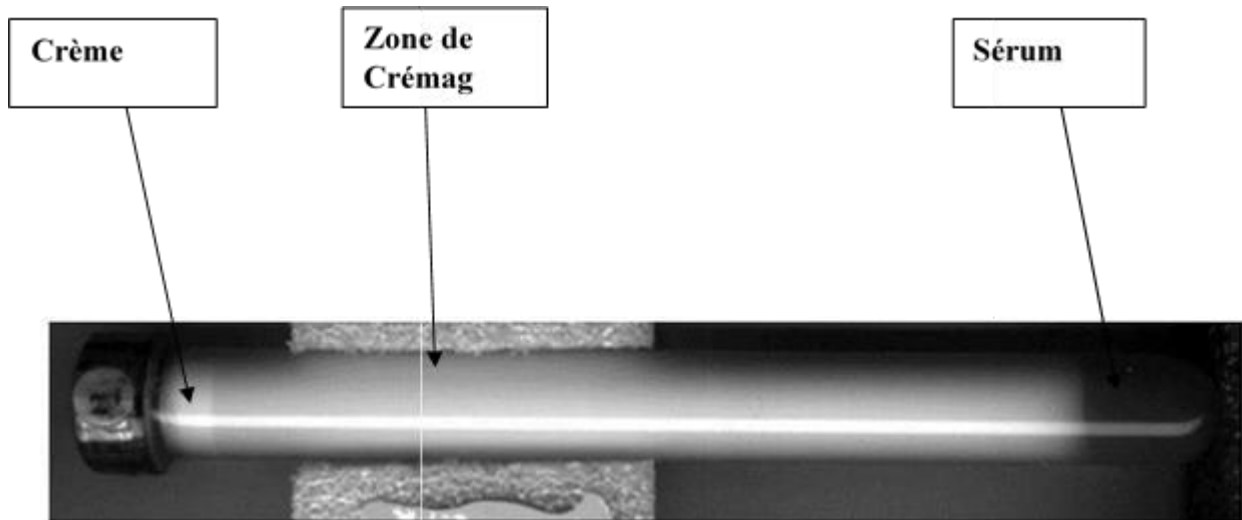


Figure II. 2. Tube analysé au cours du vieillissement

Nous voyons, ci-dessous, l'évolution de la surface du pic d'intensité correspondant au sérum. En effet, l'évolution de la surface du pic d'intensité dénote une déstabilisation progressive. Cette dernière est caractérisée par la variation en tons de gris.

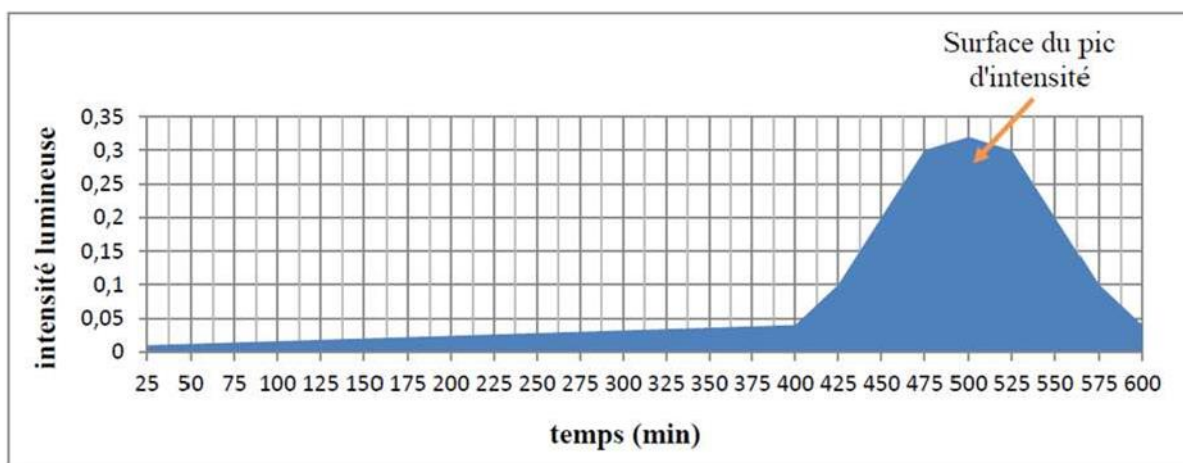


Figure II.3. Cliché de l'échantillon analysé et profil photodensitométrique correspondant

▪ Étude de stabilité

Afin d'évaluer l'influence de la température sur les différentes émulsions, une étude de stabilité à 40°C pendant 30 jours a été menée. Les échantillons ont été mis à l'étuve.

A l'issue de cette période, nous avons effectué une mesure de pH pour éliminer toute instabilité chimique.

II. 2 Matières premières :

II. 2. 1 La phase aqueuse

Cette phase comporte : L'eau distillée

III .2. 2 La phase huileuse

L'huile utilisée est une huile de Soja alimentaire du nom commercial Cévital. Elle nous a été fournie par le complexe de Cévital sis à Béjaia. Cette huile contient des triglycérides qui sont insoluble dans l'eau, ce qui permet de diminuer l'instabilité de l'émulsion par murissement d'Ostwald.

On a utilisé dans notre expérimentation un mélange de tensioactifs composé de lécithine de soja et de la pâte d'olive qui nous a été fourni par l'établissement par « Jolis ».

Les lécithines de soja sont des substances jaunes, de consistance cireuse. Leur propriété principale est qu'elles sont insolubles dans les solvants organiques et pas dans l'eau.

Grâce à leur caractère amphiphiles (hydrophile et hydrophobe), elles peuvent stabiliser les émulsions. Agissant à faible concentration, elles favorisent une distribution fine d'une phase à l'autre en se plaçant à l'interface entre l'eau et l'huile, la partie hydrophile dans l'eau et la partie hydrophobe dans l'huile [17].

Les lécithines couvrent une large gamme de HLB variant de 2 à 12, ce qui permet de choisir celle qui sera la plus adaptée au type d'émulsion choisie.

La lécithine est également connue sous le nom de phosphatidylcholine, c'est-à-dire un lipide formé à partir d'une choline, d'un phosphate, d'un glycérol et de deux acides gras.

La phosphatidylcholine possède :

- Un pôle hydrophile : la choline et le groupe phosphate.
- Une queue hydrophobe : les acides gras (palmitique et oléique).

Le groupe phosphate est chargé négativement, tandis que la choline est chargée positivement.

La phosphatidylcholine est donc zwitterionique.

Etant à la fois hydrophile et lipophile, La lécithine de soja utilisé est un tensio-actif (émulsifiant), sa HLB peut varier entre 2 et 8 selon les acides gras de la queue hydrophobe.

II. 3 Techniques de formulation:

II. 3. 1 Essais préliminaires :

La première partie de l'étude a consisté à faire des essais préliminaires et préparer deux séries d'émulsions avec différents pourcentages de pâte d'olive (série 1) , puis de lécithine de soja huilée (série 2), afin d'étudier leur stabilité séparément.

Les résultats obtenus nous ont permis de choisir, parmi les séries d'émulsions, la formulation la plus stable en apparence et le pourcentage de tensioactifs optimale pour étudier ensuite leur stabilité.

- Méthode d'émulsification:

La méthode choisit est l'inversion de phase plus connu pour donner des émulsions stables. L'introduction de la phase aqueuse (80%) se fait goutte à goutte dans la phase huileuse (20%) à 25 puis à 70°C. Au préalable le tensioactif est rajouté à la phase huileuse.

- Emulsions formulées avec la pâte d'olive (série 1)

Les émulsions ont tout d'abord été formulées avec 80 % de la phase aqueuse et 20% de la phase huileuse. Nous leur avons ensuite ajouté différents pourcentages en poids de pâte d'olive : 1 ; 5 ; 10 ; 15%.

A t₀ : Les échantillons à 1 et 5% présentent des séparations de phases, l'émulsion crème rapidement ; mais par contre la formulation à 10 et à 15% présentent plus au moins une stabilité.

- Emulsions formulées avec la lécithine de soja (série2)

Pour obtenir de meilleures conditions de stabilité nous avons réalisé la même série d'émulsions dans les mêmes conditions avec différents pourcentages en poids de la lécithine de soja. Les mêmes mesures et tests ont été réalisés sur la série d'échantillons.

L'émulsion à 10% présente une meilleure stabilité :

- Aspect visuel : pas de séparations de phases.
- Visualisation au microscope : homogénéité et uniformité de gouttelettes.
- Test à la centrifugation : pas de séparation de phases.

- Détermination de la composition quantitative de l'émulsion

Préparation de 50g d'émulsion :

Pour 10% de tensioactif :

$$\left\{ \begin{array}{l} 50\text{g} \longrightarrow 100\% \\ X \longrightarrow 20\% \end{array} \right. \longrightarrow X = 10\text{g}$$

Pour 50 g d'émulsion nous avons besoin de 10g de phase huileuse.

Calcul de la quantité de tensioactif nécessaire à la formulation de notre émulsion :

$$\left\{ \begin{array}{l} 10\text{g} \longrightarrow 20\% \\ X \longrightarrow 10\% \end{array} \right. \quad X = 5\text{g}$$

Donc notre formulation contient :

- 5g de mélange (lécithine de soja/pate d'olive)
- 5 de phase huileuse (huile de soja)
- 40g d'eau distillée

Vu qu'on a eu de meilleurs résultats à 10% de tensioactif, la deuxième partie a été consacré à l'association de ces deux tensioactifs avec les rapports (lécithine de soja/pate d'olive) suivants : (10% ,90%) ;(20%,80%) ;(40%,60%) tout en valorisant la pâte d'olive.

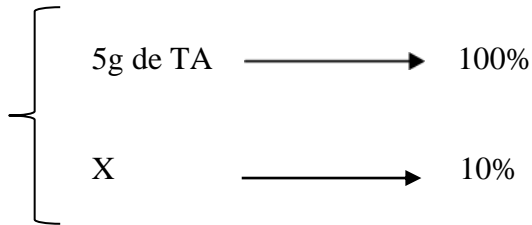
• Composition de l'émulsion

La formule générale adoptée pour préparer 50g de l'émulsion est la suivante :

Phases	Phase aqueuse	Phase huileuse		
Produits	Eau distillé	L'huile	Lécithine de soja	Pate d'olive
proportions	QSP 80%	20%	Q ₁	Q ₂

Q1, Q2 : quantité de Lécithine de soja, et pate d'olive à ajouter respectivement.

- ❖ Association de tensioactif : exemple de calcul de la composition quantitative pour le rapport (lécithine de soja/pate d'olive) (10%,90%) :



Dans le mélange de tensioactif, la lécithine de soja représente $X=0,5g$ et par voie de conséquence la pâte d'olive $4,5g$.

Avec cette formulation il y a eu directement séparation de phase, idem pour le rapport (20%, 80%). Seul le rapport (40%,60%) de tensioactifs avec 2g de lécithine de soja et donc 3g de pate d'olive a donné de meilleurs résultats.

II.3.2 Procédés de formulation :

- Pour les essais préliminaires

La lécithine de soja et la pâte d'olive sont introduites respectivement dans l'huile sous agitation mécanique avec une intensité de 600 tr/min pendant 10 minutes.

La phase aqueuse est ajoutée goutte à goutte à la phase huileuse en maintenant l'agitation à la même vitesse à l'aide d'un agitateur à hélices, pour obtenir une émulsion de type (H/E).

Afin d'avoir une formulation bien homogène ; on fait passer l'émulsion dans un homogénéisateur du type Ultra Turrax avec une intensité de 11000 tr/min pendant 5minutes. Après cette étape l'émulsion est introduite dans des tubes et flacons en verre pour les différents tests et contrôles. Ces échantillons doivent être conservés à température ambiante et dans un endroit sec pour l'étude de la stabilité physique et chimique.

II. 4 Méthodologie d'Optimisation

L'objectif de notre étude est de rechercher la meilleure stabilité physique d'une émulsion en faisant varier les proportions des principaux ingrédients : huile de soja, pate d'olive et lécithine de

soja. Diverses réponses ont été évaluées telles que la viscosité, la taille des gouttelettes, pH, conductivité électrique et le potentiel zêta du système.

Pour optimiser les niveaux des facteurs pouvant influencer la stabilité physique de notre émulsion, nous avons fait appel à une méthodologie basée sur les plans d'expériences qui permet d'organiser les manipulations de manière à obtenir le maximum d'informations tout en utilisant le minimum d'essais expérimentaux.

II. 4. 1 Plan d'expérience

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt Y , et des variables X_i [18].

L'objectif général des plans d'expériences peut être défini de la façon suivante : minimiser le coût d'obtention d'une information fiable c'est-à-dire faire le minimum d'essais et obtenir le maximum de précision et de renseignements sur les résultats visés. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées [19].

- L'utilisation des plans d'expérience en industrie chimique et pharmaceutique vise à la détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé.

II.4 .2 Présentation de l'étude

Pour optimiser la stabilité physique de notre émulsion, nous avons utilisé la MPE basée sur l'étude de surface de réponse.

II.4 .3 Plans pour surface de réponse

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse [20].

Les plans du second degré ou plans pour surfaces de réponse permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ils sont utilisés pour les variables continues. Pour deux facteurs, on a:

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + e \dots\dots\dots(1)$$

Avec :

Y : la réponse du modèle

a₀, a₁, a₁₂ : sont des réelles appelés coefficient constant du modèle.

x₁, x₂ : Le niveau des facteurs influant 1,2 respectivement.

x₁ x₂ : interaction entre les facteurs 1 et 2.

e : l'erreur

Il existe plusieurs types de plans du second degré, dont le principal est décrit ci-dessous.

- Dans la Méthode des Plans d'expériences (MPE), on utilise la méthodologie de surface de réponse qui vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative.

II. 4. 3. 1 Les plans composites


Les plans composites présentent trois parties :

- Le plan factoriel : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude.
- Le plan en étoile : les points du plan en étoile sont sur les axes et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude.
- Les points au centre du domaine d'étude. On prévoit toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine

Le nombre total n d'essais à réaliser est la somme des essais du plan factoriel (N_f), des essais du plan en étoile (N_α) et des essais au centre (N₀). Le nombre N des essais d'un plan composite est donné par la relation suivante :

$$N = N_f + N_\alpha + N_0 \dots\dots\dots(2)$$

Nombre de facteurs = 6 .

 $N_f = 2^{6-1} = 32$ expériences (nombre d'expériences de matrice factorielle)

$N_\alpha = 2 \times K = 2 \times 6 = 12$ expériences (nombre de points étoiles) ;

$N_0 = 3$ expériences (nombre de points au centre) [22].

$\implies N = (2^{6-1}) + (2 \times 6) + 3 = 47$ expériences

A l'aide de plusieurs logiciels spécifiques, on peut construire un plan d'expérience qui consiste à sélectionner et ordonner les essais afin d'identifier, à moindres coûts, les effets de six facteurs (vitesse d'agitation, temps d'agitation, vitesse d'homogénéisation, temps d'homogénéisation, température, pourcentage en tensioactif) sur la réponse (la stabilité physique de l'émulsion) ainsi l'interprétation des résultats.

➤ Dans notre cas, nous avons utilisé le logiciel Modde 6, conçu par UmetricsAB.

Au cours de notre étude on a fait varier les facteurs suivants :

- La vitesse d'agitation ;
- Temps d'agitation ;
- Vitesse d'homogénéisation ;
- Temps d'homogénéisation ;
- Température ;
- Pourcentage en tensioactifs.

Nous avons maintenu constant d'autres facteurs tels que :

- Les proportions des deux phases huileuse (20%) et aqueuse (80%) ;
- La nature de la phase huileuse (Huile de Soja) ;
- Rapport lécithine de soja /pate d'olive (40/60) respectivement.

Le Tableau II.1 regroupe les niveaux des facteurs étudiés en valeurs codées [(-1) désignant le niveau bas, et (+1) le niveau haut] et en valeurs réelles.

Le tableau II.2 représente la matrice d'expériences.

Tableau II. 1. Facteurs étudiés et leurs niveaux respectifs en valeurs réduites et réelles

Facteurs étudiés	Niveaux	
	-1	1
Vitesse d'agitation (tour/min)	400	800
Temps d'agitation (min)	25	35
Vitesse d'homogénéisation (tour/min)	11000	16000
Temps d'homogénéisation (min)	6	12
Température (°C)	30	70
Pourcentage en tensioactif (%)	10	20

Tableau II. 2. Matrice d'expériences

Numéro de formulation	Vitesse d'agitation (tour/min)	Temps d'agitation (min)	Temps d'homogénéisation (min)	Vitesse d'homogénéisation (tour/min)	Température (°C)	Pourcentage tensioactif (%)
47	-1	-1	-1	-1	-1	-1
4	+1	-1	-1	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1	-1	-1	+1
27	+1	+1	-1	-1	-1	-1
10	-1	-1	+1	-1	-1	+1
30	+1	-1	+1	-1	-1	-1
39	-1	+1	+1	-1	-1	-1
25	+1	+1	+1	-1	-1	+1
24	-1	-1	-1	+1	-1	+1
16	+1	-1	-1	+1	-1	-1
13	-1	+1	-1	+1	-1	-1
45	+1	+1	-1	+1	-1	+1
20	-1	-1	+1	+1	-1	-1
21	+1	-1	+1	+1	-1	+1
14	-1	+1	+1	+1	-1	+1
12	+1	+1	+1	+1	-1	-1
37	-1	-1	-1	-1	+1	+1
26	+1	-1	-1	-1	+1	-1
17	-1	+1	-1	-1	+1	-1
29	+1	+1	-1	-1	+1	+1

38	-1	-1	+1	-1	+1	-1
9	+1	-1	+1	-1	+1	+1
33	-1	+1	+1	-1	+1	+1
46	+1	+1	+1	-1	+1	-1
7	-1	-1	-1	+1	+1	-1
11	+1	-1	-1	+1	+1	+1
34	-1	+1	-1	+1	+1	+1
5	+1	+1	-1	+1	+1	-1
35	1	-1	+1	+1	+1	+1
15	+1	-1	+1	+1	+1	-1
1	-1	+1	+1	+1	+1	-1
42	+1	+1	+1	+1	+1	+1
40	-2,378	0	0	0	0	0
18	2,378	0	0	0	0	0
41	0	-2,378	0	0	0	0
8	0	2,378	0	0	0	0
32	0	0	-2,378	0	0	0
28	0	0	2,378	0	0	0
44	0	0	0	-2,378	0	0
31	0	0	0	2,378	0	0
22	0	0	0	0	-2,378	0
2	0	0	0	0	2,378	0
23	0	0	0	0	0	-2,378
19	0	0	0	0	0	2,378
36	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0
43	0	0	0	0	0	0

II. 4. 3. 2. Coordonnées centrées réduites

Lorsque l'on attribue la valeur $-1(A_{-1})$ au niveau bas et la valeur $+1(A_{+1})$ au niveau haut, on effectue deux modifications importantes : on change l'unité de mesure et on déplace l'origine des mesures. Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites (V.C.R.). Le passage des variables d'origine A aux variables centrées réduites x, et inversement, est donné par la formule suivante (A_0 étant la valeur centrale en unités courantes) :

$$X = \frac{A - A_0}{\text{Pas}}$$

X : est variable codée.

Pas : est la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale.

L'intérêt des V.C.R. est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines expérimentaux retenus et quels que soient les facteurs, ce qui donne une grande généralité de présentation à la théorie des plans d'expériences.

Calcul des A :

A_0 est la valeur centrale entre le niveau haut A_{+1} et le niveau bas A_{-1} en unités courantes (réelles).

$$A_0 = \frac{A_{+1} + A_{-1}}{2} \dots\dots\dots(3) \quad \text{et} \quad \text{Pas} = \frac{A_{+1} - A_{-1}}{2} \dots\dots\dots(4)$$

- Le passage des variables d'origine A aux variables codées x, et inversement, est donné par la formule suivante :

$$X = \frac{A - A_0}{\text{Pas}} \longrightarrow A = X \times \text{Pas} + A_0 \dots\dots\dots(5)$$

Exemple de calcul :

$$A_0 = \frac{400 + 800}{2} = 600 \quad , \quad \text{Pas} = \frac{800 - 400}{2} = 200$$

$$A = X \times \text{Pas} + A_0 \quad \text{avec } X = 2,378$$

$$\implies A = 2,378 \times 200 + 600 = 1076$$

Après avoir calculé la valeur de A, nous avons établi la matrice des effets (tableau II.3)

Tableau II. 3. Matrice des effets

Numéro de formulation	Vitesse d'agitation (tr/min)	Temps d'agitation (min)	Temps d'homogénéisation (min)	Vitesse d'homogénéisation (tr/min)	Température (°C)	Pourcentage massique du mélange de tensioactifs
1	400	35	12	16000	70	10
2	400	30	9	13500	97,5	15
3	400	35	6	11000	30	20
4	800	25	6	11000	30	20
5	800	35	6	16000	70	10
6	400	30	9	13500	50	15
7	400	25	6	16000	70	10
8	400	42	9	13500	50	15
9	800	25	12	11000	70	20
10	400	25	12	11000	30	20
11	800	25	6	16000	70	20
12	800	35	12	16000	30	10
13	400	35	6	16000	30	10
14	400	35	12	16000	30	20
15	800	25	12	16000	70	10
16	800	25	6	16000	30	10
17	400	35	6	11000	70	10
18	1076	30	9	13500	50	15
19	400	30	9	13500	50	27
20	400	25	12	16000	30	10
21	800	25	12	16000	30	20
22	400	30	9	13500	2,5	15
23	400	30	9	13500	50	3
24	400	25	6	16000	30	20
25	800	35	12	11000	30	20
26	800	25	6	11000	70	10
27	800	35	6	11000	30	10
28	400	30	16	13500	50	15
29	800	35	6	11000	70	20
30	800	25	12	11000	30	10
31	400	30	9	19445	50	15
32	400	30	2	13500	50	15
33	400	35	12	11000	70	20
34	400	35	6	16000	70	20
35	400	25	12	16000	70	20
36	400	30	9	13500	50	15
37	400	25	6	11000	70	20
38	400	25	12	11000	70	10
39	400	35	12	11000	30	10
40	124	30	9	13500	50	15
41	400	18	9	13500	50	15

42	800	35	12	16000	70	20
43	400	30	9	13500	50	15
44	400	30	9	7555	50	15
45	800	35	6	16000	30	20
46	800	35	12	11000	70	10
47	400	25	6	11000	30	10

III. Introduction

Après la préparation de toutes les émulsions, conformément à l'ensemble des essais cités dans le chapitre précédent, nous avons évalué l'effet des différents facteurs sur les différentes réponses : pH, conductivité test de résistance à la centrifugation, potentiel zêta, viscosité, ainsi que la taille des particules.

III.1. Etude des effets des facteurs sur les différentes réponses à t_0

Les réponses obtenues sont regroupées dans le tableau III.1 :

Tableau III. 1. Réponses des facteurs à t_0 des émulsions réalisées

N	pH à $t=0$	pH des formulations mises à l'étuve	Test de centrifugation	Tailles des gouttes μm	Potentiel -zêta	Viscosité cP	Conductivité $\mu\text{S.cm}^{-1}$
1	8,88	8,4	instable	0,98	-37,5	830	920
2	8,71	8,2	stable	1	-79,7	1700	2940
3	7,4	7,1	stable	0,96	-77,7	1810	920
4	8,4	8,1	stable	1,18	-59,34	1560	750
5	7,31	8,13	stable	1,43	25,13	42	340
6	8,57	7,91	instable	0,91	-80,62	620	2760
7	7,64	8,6	instable	1,53	-71,44	30	1625
8	8,7	8,15	stable	1,58	49,5	1080	3500
9	7,15	8	stable	0,66	54,2	3060	1380
10	8,79	8,31	stable	1,48	-69,15	4080	110,2
11	7,91	8,4	stable	1,32	-57	5100	1503
12	7,53	8,13	stable	0,76	-63,75	18	210
13	8,2	7,87	stable	1,17	24,43	18	730
14	8,17	9,1	stable	0,78	-75	1490	90700
15	8,22	7,9	stable	0,77	20,8	108	1040
16	8,56	8,17	instable	0,77	-69,15	48	460
17	8,6	8,25	stable	1,14	43,36	1560	150,2
18	8,42	8,9	stable	1,68	31,4	1130	3620
19	8,44	7,8	instable	1,29	-78,92	1200	2940
20	7,3	8,36	stable	0,94	24,24	2,40	2,23
21	9,14	8,53	stable	1,13	-81	12	330
22	8,1	7,64	instable	0,72	-76,06	20,7	3070
23	8,65	8,2	instable	0,82	39,17	4,8	3270
24	8,42	8,2	stable	1,22	-69,85	6	520
25	7,3	8,2	stable	1,16	-67,82	6	408
26	9,28	8,11	stable	0,95	-68,76	4,8	612

27	8,24	8,2	stable	1,38	24,95	6	255
28	8,31	8,2	instable	1,21	-83,88	18	2510
29	7,97	8,2	stable	1,3	-13,03	440	1100
30	7,86	8,5	stable	1,41	-75,9	4,8	505
31	8,27	9,5	instable	1,7	-24,8	6	3210
32	8,07	9,1	stable	1	-85,5	42	2310
33	8,9	8,12	stable	1,2	39,17	324	426
34	7,38	8,33	stable	1,47	-23	230	853
35	8,88	8,22	stable	1,7	65,15	126	425
36	8,23	7,5	stable	0,58	41,86	19,2	4910
37	8,34	9,2	stable	1,22	78,33	156	1010
38	8,6	8,3	stable	0,62	-78,12	1,5	820
39	8,22	8,1	instable	1,93	-79,37	15	440
40	8,33	8,8	stable	1,16	27,1	6	3330
41	8,38	7,92	stable	1,47	57,7	6	3850
42	8,4	7,85	stable	1,18	-20,21	318	510
43	8,85	8,1	stable	1,22	-67,8	4,2	2870
44	8,88	8,4	stable	1,73	-68	6	2250
45	8,71	8,2	stable	0,87	-20,69	20	630
46	7,4	7,1	stable	1,22	-59,1	6	217
47	8,4	8,1	stable	1,22	-66,7	2,1	1010000

N : Numéro de formulations

III.2. Caractérisation des émulsions

III. 2. 1. Stabilité à la centrifugation

Toutes les formulations ont été soumises au test de résistance à la centrifugation à une vitesse de 2000 tr/min pendant 10 min en utilisant un indicateur coloré (bleu de méthylène). Les résultats reportés dans le tableau III.1 montre que 74% des émulsions résistent à la centrifugation et ne présentent pas de séparations de phases.

III. 2. 2. Mesures du pH des émulsions

La mesure du pH en fonction du temps pour les émulsions est indispensable, car toute modification du milieu va se traduire par un changement du pH. Autrement dit, lorsque l'huile se dégrade, elle donne des acides gras, il y a donc acidification du milieu.

Pour les formulations mises à l'étuve, les émulsions étant très sensibles à la température, la stabilisation peut s'avérer difficile. En effet, sous l'effet de la température, les tensioactifs, peuvent difficilement maintenir les gouttelettes d'huile dans la phase aqueuse ce qui conduirait à une déstabilisation [2]. De façon générale, la mesure du pH va nous renseigner sur la stabilité chimique des formulations.

Nous avons donc mesuré le pH de nos formulations d'abord à t=0 puis après mise à l'étuve à 40°C pendant 30 jours. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.1:

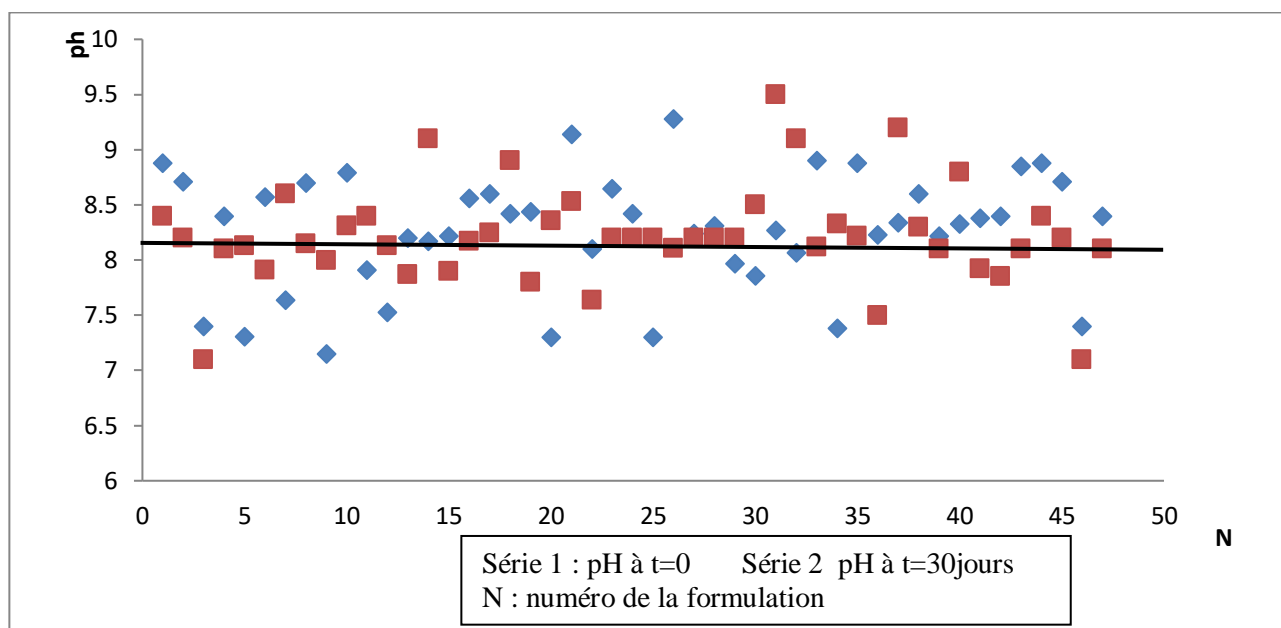


Figure III.1. Mesure du pH des émulsions préparées

Pour toutes les formulations le pH varie entre 7,1 et 9,5. Nous constatons que dans l'ensemble ce dernier ne connaît pas une variation significative au cours du temps. Pour certaines émulsions il reste même quasiment constant entre les deux séries de mesures. Nous pouvons en conclure que l'huile contenue dans nos préparations ne s'est pas dégradée pour la majorité des échantillons, ce qui traduit une certaine stabilité chimique.

III. 2. 3. Mesure de la Conductivité électrique des émulsions

La conductivité électrique est un moyen de vérifier s'il y a inversion de phases au cours du temps, une émulsion H/E possède une conductivité élevée tandis qu'une émulsion E/H présente une très faible conductivité [8].

Notons que la conductivité de l'eau distillée est de l'ordre de $100 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ et celle de l'huile de soja est de $0,1 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ [8].

Les conductivités de nos composants :

- Conductivité de l'eau distillé = $27 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$
- Conductivité de l'huile de soja = $0,2 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$

Nous avons mesuré la conductivité de toutes nos formulations à $t=0$. Les résultats représentés sur le graphe III.2 montrent que la conductivité électrique varie dans un intervalle entre 2,23 et $(1,01.10^6) \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$. Les émulsions préparées sont toutes de type H/E, sauf pour la formulation n°20 qui présente une très faible conductivité ce qui correspond à

une émulsion de type E/H.

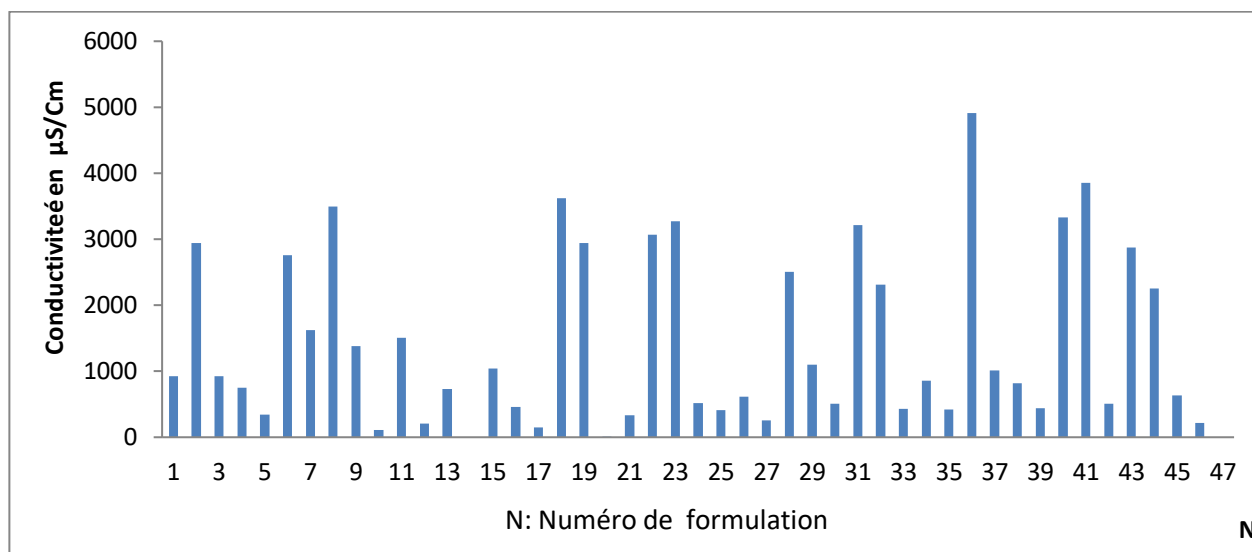


Figure III.2. Mesure de la conductivité des émulsions préparées

III. 2. 4. Mesure de la viscosité des émulsions

Une mesure de la viscosité et de son évolution dans le temps, ou mieux, un examen de son comportement rhéologique, montre si l'émulsion est suffisamment visqueuse « collable » ou facile à étaler, selon l'usage qui en sera fait [8, 13].

Nous remarquons que plus le fluide est épais, plus la viscosité est importante, plus il est liquide, plus la viscosité est faible. En générale, les émulsions les plus visqueuses ont tendance à avoir une meilleure stabilité dans le temps. Les résultats de nos mesures de viscosité (graphe III.3) montrent que les formulations les plus visqueuses correspondent en général à celles contenant une quantité élevée de pate d'olive.

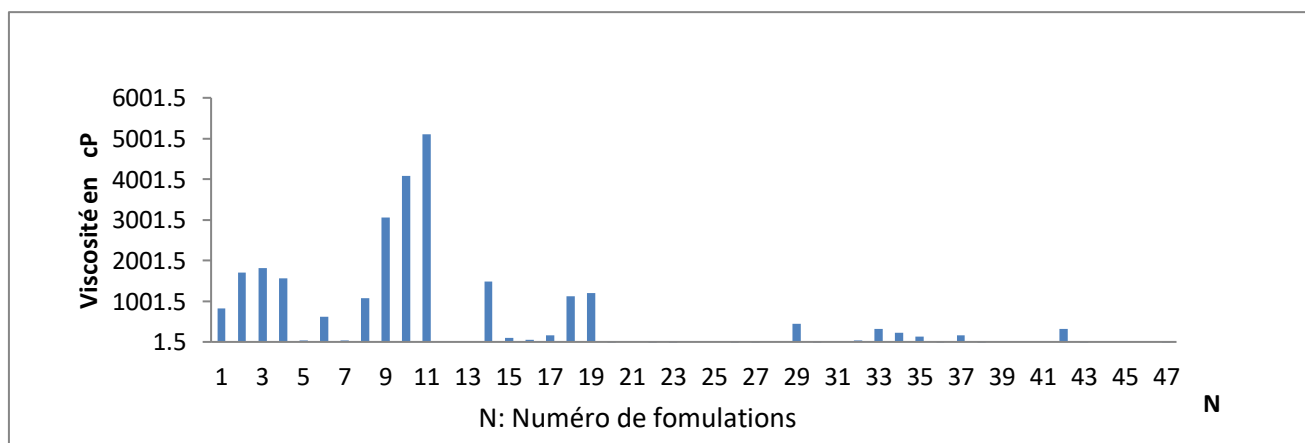


Figure III. 3. Mesure de la viscosité des émulsions préparées

III. 2. 5. Analyse granulométrique des émulsions:

La dimension des particules de la phase dispersée est une partie très précieuse, recommandée pour un discernement complet d'une dispersion. En outre la connaissance de la taille moyenne des particules suspendues peut aider à prévoir les tendances et les caractéristiques d'arrangement, donc savoir si les particules vont se disperser ou flocculer et par voie de conséquence utiliser d'autres alternatives, telle que l'homogénéisation, pour modifier la distribution des particules et pour améliorer, de ce fait, la qualité du produit, son efficacité, et sa stabilité. Sachant que plus, la taille des gouttelettes est petite, plus l'émulsion aura des chances d'être stable. Cependant, la taille des gouttelettes à lui seul n'est pas une garantie de la stabilité d'une émulsion. La mesure de la taille des gouttelettes des émulsions préparées va nous permettre principalement à ce stade de classer nos émulsions, les résultats obtenus (graphe III.4) montrent en accord avec les données de la littérature [5], que nous avons affaire principalement à des macroémulsions ou émulsions vu que la taille des gouttelettes se situe entre 0, 58 et 1,9 μm .

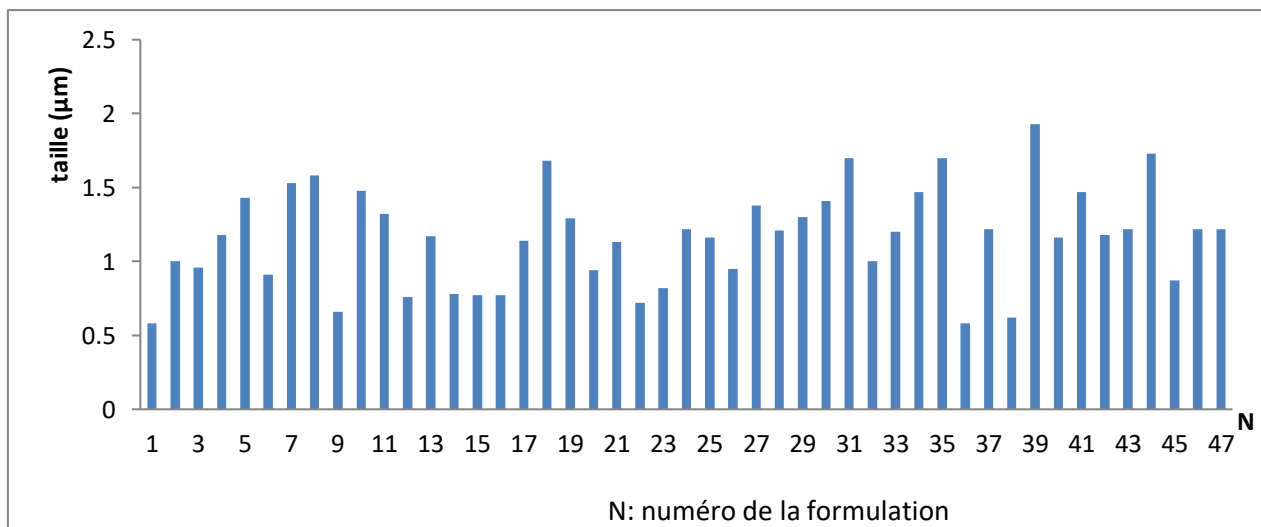


Figure III.4. Analyses granulométriques des émulsions préparées

III. 2. 6. Mesures du potentiel zêta des émulsions

Les mesures du potentiel zêta de nos formulations (figure III.5) montrent que la plus part de ces dernières possèdent un potentiel zêta élevée en valeur absolue ce qui témoigne d'une certaine stabilité de nos formulations.

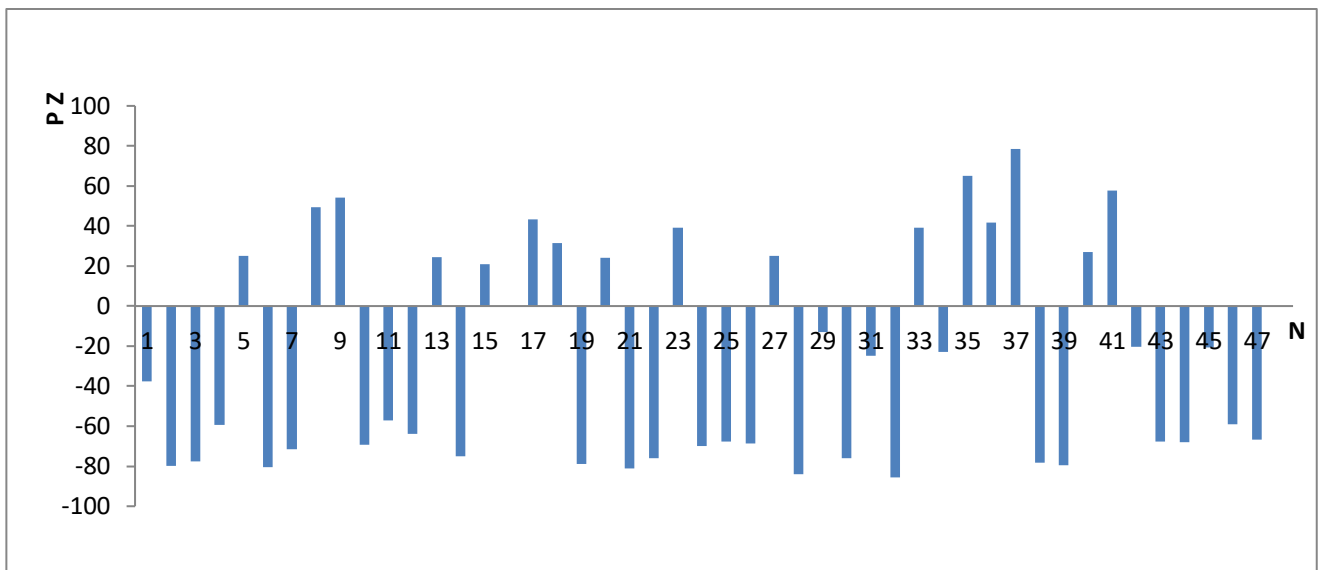


Figure III. 5. Mesures du potentiel zêta (PZ) des émulsions

III. 3. Etude photodensitométrique des émulsions :

Afin de déterminer la stabilité au cours du temps des émulsions formées des analyses par photodensitométrie de tous les tubes ont été effectuées sur une durée minimale de deux semaines. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (III.6, III.7, III.8, III.9, III.10) Nous avons présenté une série de 8 expériences par graphe afin de faire ressortir ceux qui présentent un changement de surface minimale, impliquant une meilleure stabilité.

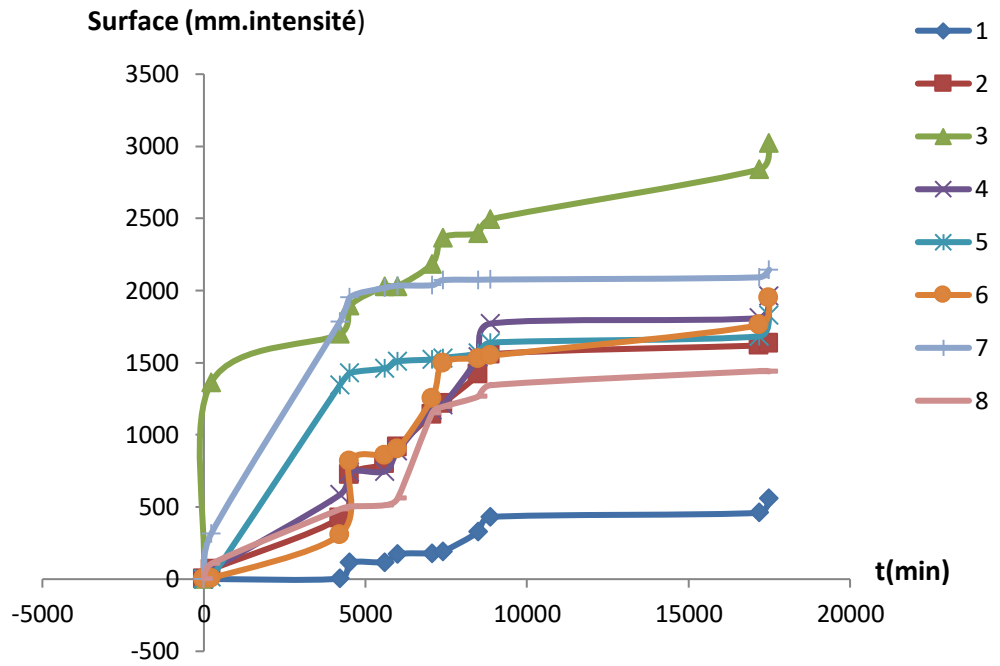


Figure III.6. Etude de la stabilité des émulsions de 1 à 8

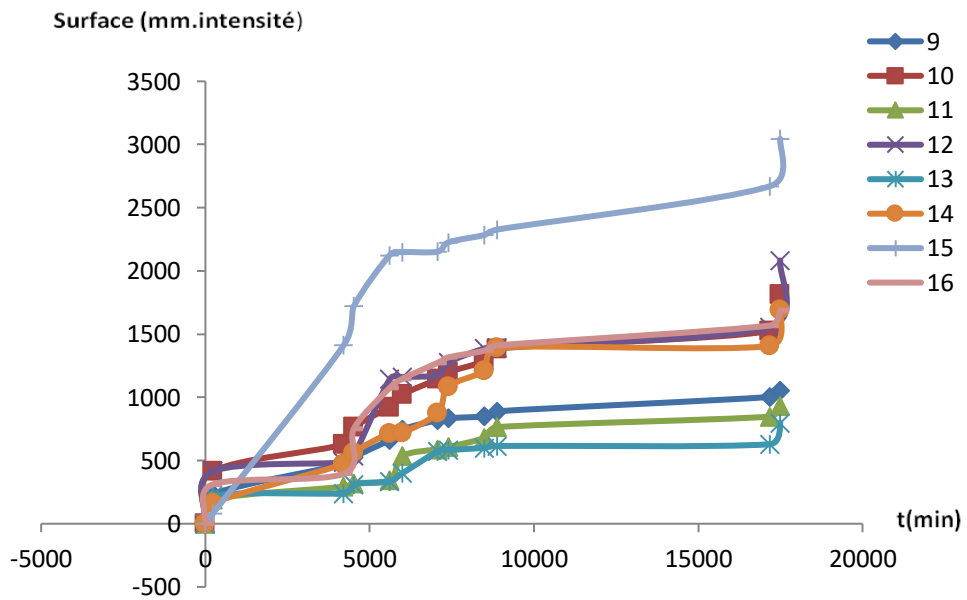


Figure III. 7. Etude de la stabilité des émulsions de 9 à 16

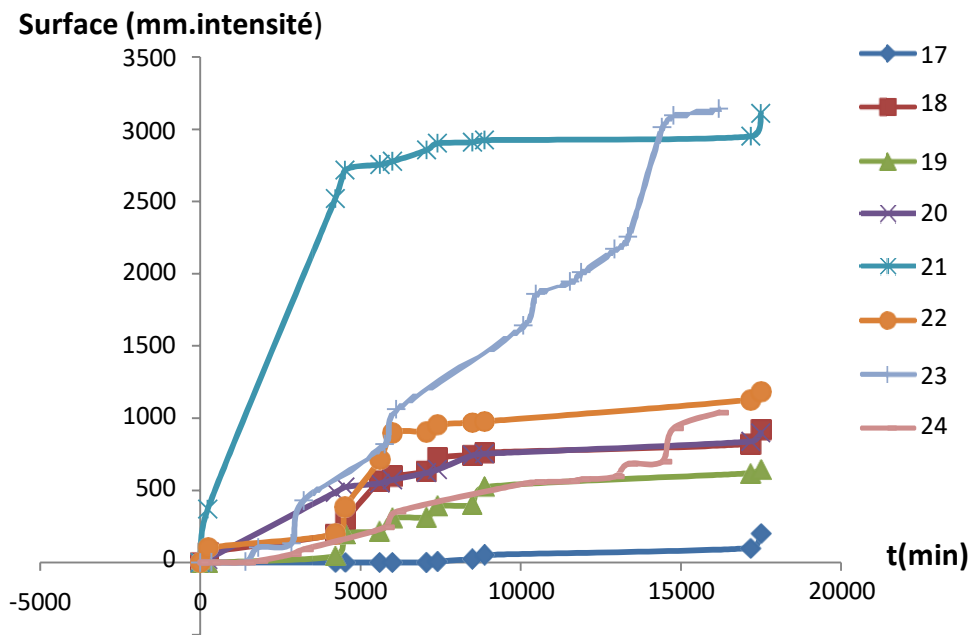


Figure III. 8. Etude de la stabilité des émulsions de 17 à 24

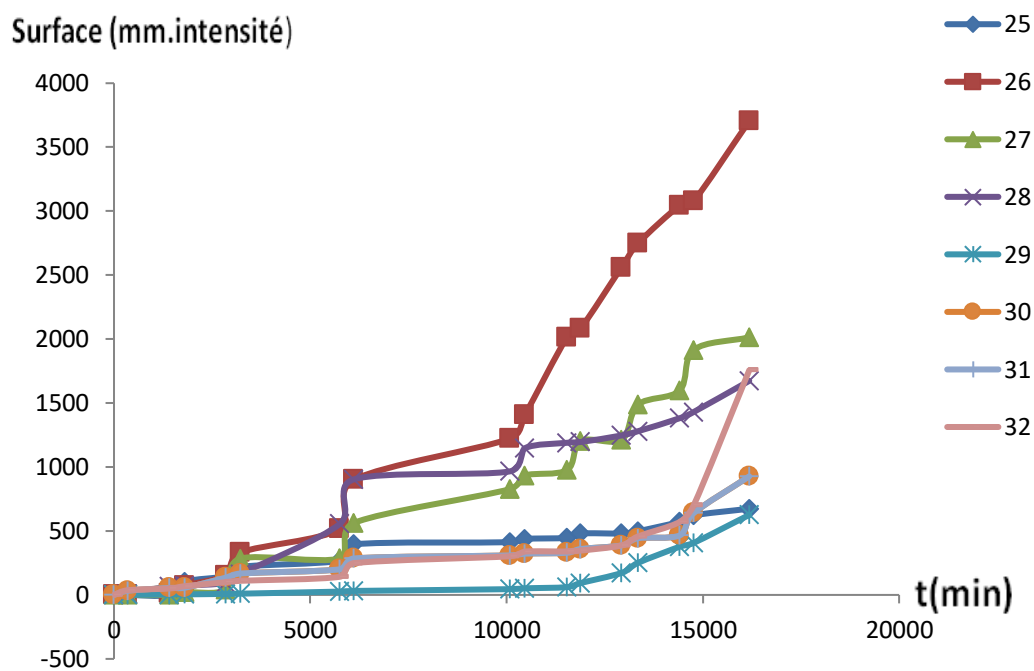


Figure III. 9. Etude de la stabilité des émulsions de 25 à 32

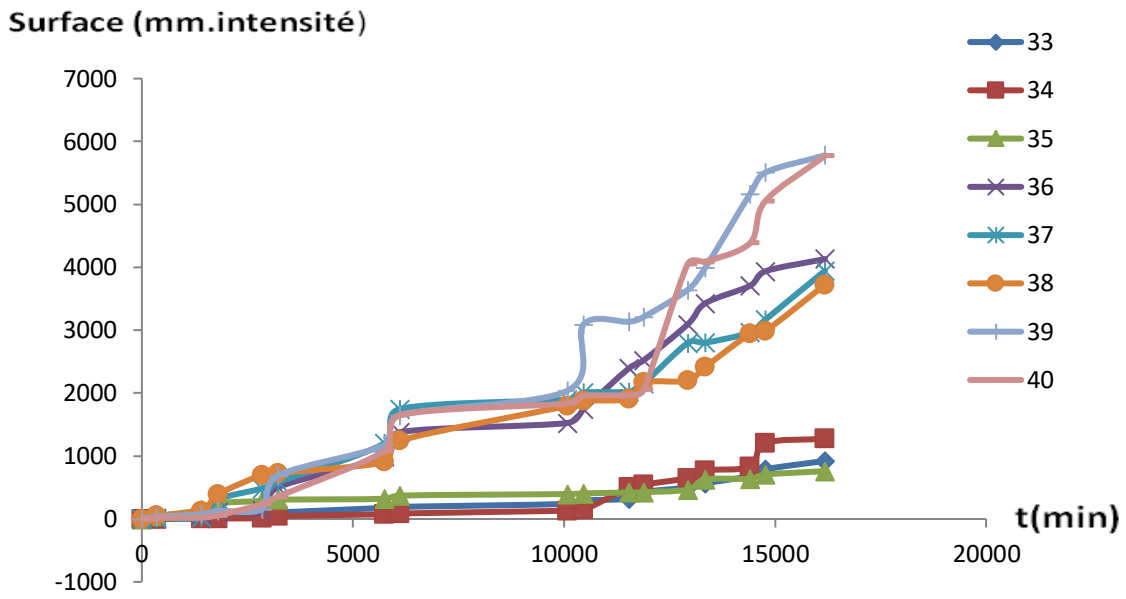


Figure III. 10 Etude de la stabilité des émulsions de 33 à 40

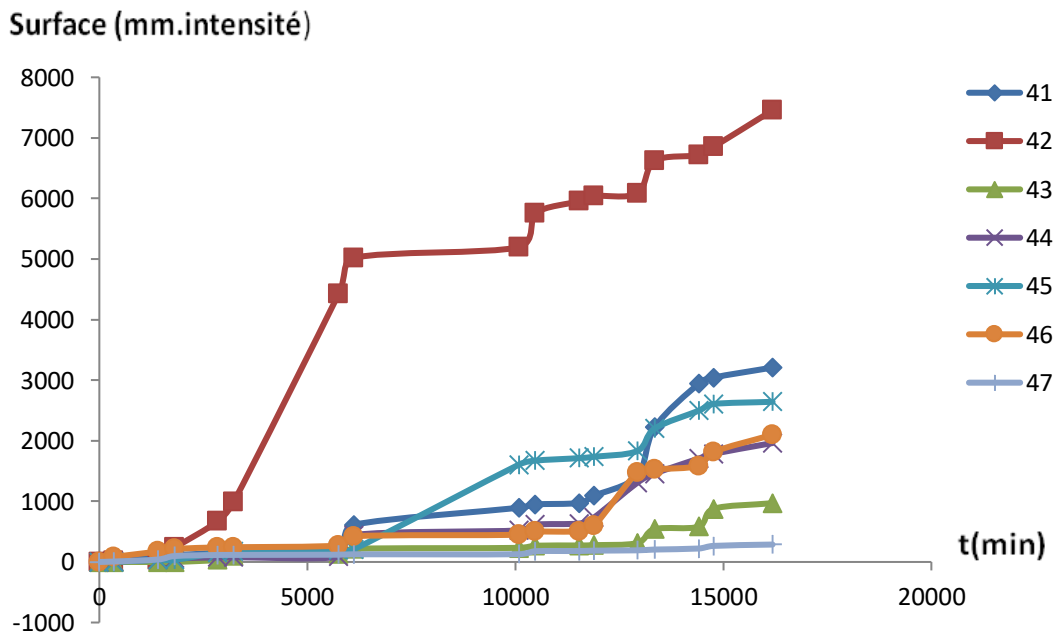


Figure.III. 11. Etude de la stabilité des émulsions de 41 à 47

La comparaison du vieillissement des émulsions (1 à 47) montre une évolution identique du profil photodensitométrique pour la majorité des échantillons en début d'étude.

Nous observons une déstabilisation plus prononcée pour certains échantillons notamment pour les séries d'émulsions de 1 à 8 (figure III.6) et 9 à 16 (figure III.7). La déstabilisation se produit au bout de quelques heures seulement et s'accroît au cours du temps.

Nous obtenons une meilleure stabilité pour certaines formulations notamment les 17, 29, 33, 34, 35, 43 et 47. Toutefois, pour les préparations 43 et 35 la déstabilisation survient au bout de 4 jours.

Le tracé du profil densitométrique des émulsions les plus stables (figure III.11) montre que les formulations 17 et 29 présentent la meilleure stabilité dans le temps. En effet, nous constatons plus particulièrement que la 17 ne connaît qu'une légère déstabilisation au bout de deux semaines.

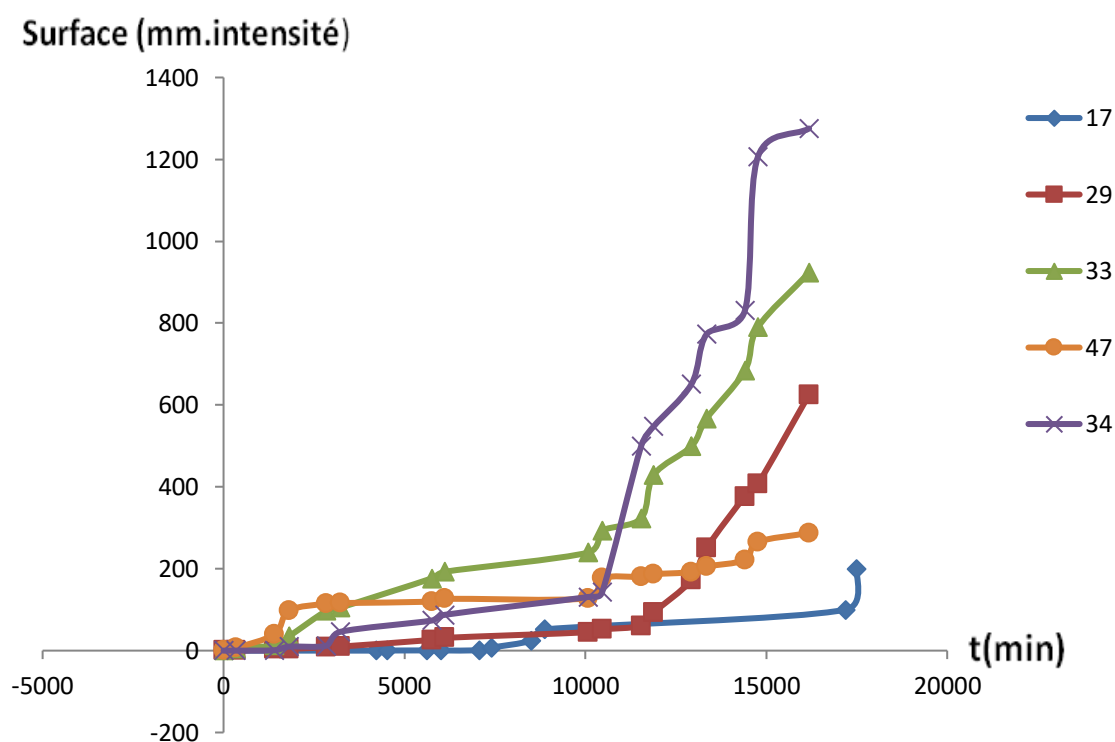


Figure III. 12. Etude comparative des plus stables formulations

En résumé, en fixant les paramètres suivants : les proportions des deux phases huileuse (20%) et aqueuse (80%), la nature de la phase huileuse (Huile de Soja), le rapport pate d'olive/ lécithine de soja à 40/60, en variant les facteurs suivants : la vitesse et le temps d'agitation, la vitesse et le temps d'homogénéisation, la température, le pourcentage en tensioactifs et en concordant les résultats du tableau III.2 et les résultats de l'étude photodensitométrique nous arrivons à la conclusion suivante :

Pour formuler une émulsion stable en valorisant la pate d'olive en tant qu'un Co-émulsifiant avec la lécithine de soja, il faudrait au minimum 10% de cette association dans les conditions opératoires suivantes: une température de 70°C, une vitesse d'agitation de 400tr/min, un temps d'agitation de 35 min, une vitesse et un temps d'homogénéisation respectivement de 11000 tr/min et 6 min.

Aussi, notons que le temps et la vitesse d'homogénéisation semblent être les facteurs les plus importants influençant la stabilité du système.

En conclusion, une émulsification à moindre cout en matières avec une méthode d'inversion de phases à une température de 70°C semble prometteuse pour la stabilisation de notre système.

Dans notre travail, nous avons étudié la stabilité physique et chimique d'une émulsion stabilisée par un mélange de deux composants lécithine de soja et pate d'olive et ce en fixant les paramètres suivants:

- Les proportions des deux phases huileuse (20%) et aqueuse (80%),
- La nature de la phase huileuse (Huile de Soja),
- Rapport lécithine de soja/ pate d'olive à 40/60

Et en variant les facteurs suivants :

- La vitesse d'agitation,
- Temps d'agitation,
- Vitesse d'homogénéisation,
- Temps d'homogénéisation,
- Température et pourcentage en tensioactifs

Nous nous sommes, particulièrement, intéressés à l'évaluation de ces facteurs qui influent sur la stabilité de notre émulsion. Les méthodes d'évaluation de la stabilité reposent essentiellement sur des mesures de : viscosité, centrifugation, conductivité, pH, le potentiel zêta ainsi qu'une analyse granulométrique. Les résultats obtenus ont pu montrer la stabilité de certaines formulations.

Parallèlement, le panel de tubes a été soumis à une étude de stabilité pendant 30 jours dans les conditions de température de 40°C. A l'issue de cette étude, les émulsions ont démontré une stabilité chimique suite à la mesure du pH qui démontre une très faible variation.

Une étude complémentaire par photodensitométrie a été utilisée pour faire une corrélation avec les résultats obtenus, en faisant une série de scans sur des tubes immobilisés afin de détecter la ou les émulsions qui ne présentent pas de séparation de phases.

L'étude photodensitométrique, la caractérisation microscopique et physicochimique nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

Sous réserve d'une étude plus approfondie, pour formuler une émulsion stable en valorisant la pâte d'olive en tant qu'un Co-émulsifiant avec la lécithine de soja, il faudrait au minimum 10% de cette association dans les conditions opératoires suivantes : une température de 70°C, une vitesse d'homogénéisation de 400tr/min, un temps d'homogénéisation de 35 min, une vitesse et un temps d'homogénéisation respectivement de 11000 tr/min et 6 min.

Enfin nous avons réussi à valoriser un produit local à savoir la pâte d'olive en obtenant un système dispersé qui présente une stabilité prometteuse de type huile dans l'eau en mélangeant la pâte d'olive à la lécithine de soja.

A l'issue des résultats obtenus nous proposons d'optimiser la formule en agissant sur certains paramètres de formulation et en réalisant des caractérisations microscopique, physico-chimique et rhéologique en fonction du temps.

Ce système ouvre donc de nouvelles perspectives sur l'utilisation des matières premières locales pour la stabilisation des émulsions, un domaine qui est amené à prendre de l'ampleur dans les années à venir.

Références Bibliographiques

- [1]. BENHAMZA M., « Nouvelles formulations pour peintures, résines et adjuvants à base de tensioactifs biodégradables », Thèse de doctorat, Université 08 Mai 1945 – Guelma (2010).
- [2].KEROMNES H., « Formulation d'une émulsion huile dans l'eau avec des ingrédients naturels », Thèse de doctorat, Pharmacie : Université de Nantes, (2008).
- [3].KERDUDO A., « optimisation de la conservation des cosmétiques impact de la formulation, recherche de nouveaux conservateur naturels, encapsulation », Thèse de doctorat, Chimie : université Nice Sophia Antipolis – UFR sciences, (2014).
- [4].SLIMANI S., AYAD M., « Etude de la stabilité physique d'une émulsion à base de l'huile de soja, mémoire de fin d'étude », Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2015).
- [5]. ROSEN M., Surfactants, and Interfacial Phenomena, J. Wiley (2004).
- [6].DESTRIKATS M., « Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux », Thèse de doctorat : Chimie-Physique : Université Bordeaux 1, (2010).
- [7].DOUMEIX O., « Les opérations unitaires en génie : les émulsions biologique. CRDP d'aquitaine », 1^{ère} édition p : 12, (1999).
- [8].PIERAT N., « Préparations d'émulsions par inversion de phase induite par agitation », Thèse de doctorat : Pharmacie : Université HENRI POINCARÉ - NANCY 1, (2010).
- [9].KASSA D., « Etude d'une émulsion a visée anti inflammatoire destinée à la voie orale », Thèse de doctorat : pharmacie : Université d'Alger, (1991).
- [10].ROJAS M., « Emulsification en Cuve Agitée : Rôle du Protocole Opérateur sur l'Inversion de Phase Catastrophique », Thèse de doctorat : Génie de Procédés et de l'Environnement : école doctorale à Toulouse, (2007).
- [11].FERSADO H., « Etude de la libération de principes actifs depuis les émulsions concentrées : caractérisation et modélisation » Thèse de doctorat : Institut National Polytechnique de Lorraine, (2011).
- [12]. FOUILLOUX S., « Nanoparticules et microfluidique pour un système modèle d'émulsions de Pickering. Etude des mécanismes de stabilisation et déstabilisation », Thèse de doctorat : Physique et Chimie des matériaux : Université pierre et marie curie, (2011).
- [13]. BROCHETTE P., « Emulsification : Elaboration et étude des émulsions », Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés, J2150 :1-18, (1999).

- [14]. BINKS B, WHITBY C., « Nanoparticle silica–stabilized oil-in-water emulsions: improving emulsion stability », *Colloids Surf A*, 253: 105-115, (2005).
- [15]. KHELIL S. « Etude de l'efficacité d'utiliser un tensioactif comme émulsifiant pour le lavage des sols contaminés par les hydrocarbures », Mémoire de Master académique : Raffinage et technologie des hydrocarbures : Université KASDI MERBAH OUARGLA, (2012).
- [16].ZELMAT C., « Micellisation d'un système modèle tensioactif mixte cationique /non ionique », Dip. DE MAGISTER : chimie physique : Université d'Oran, es-senia, (2008).
- [17].« <https://www.aroma-zone.com/info/fiche.../emulsifiant-lecithine-de-soja-aroma-zone> » [consulté le 30/07/2017].
- [18].GOUPY .J, « les plans d'expérience », *Revue Modulard N°34*, (2006).
- [19].LIMANI D., OUKACI F., « Etude de la stabilité des émulsions de Pickering », Mémoire de master université des sciences de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2014).
- [20].TRIBOULET P. « Notions de bases sur les plans d'expériences », *Lycée Niepce-Chalon Sur Saône*, (2008).
- [21].DJADEL S., AIT AMAR K., « formulation d'une crème à base de piroxicam, mémoire de fin d'étude », Université Mouloud Mammeri –Tizi-Ouzou, (2015).
- [22]. GOUPY J., CREIGHTON L., « introduction aux plans d'expériences », 3eme édition, Ed DUNOD, (2001).