

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou**



**Faculté des sciences  
Département de chimie  
Mémoire de Master en Chimie  
Spécialité : Chimie pharmaceutique**

**Présenté par**

M<sup>lle</sup> LIMANI Chemsy

M<sup>lle</sup> OUKACI Fetta

**Thème**

**ETUDE DE LA STABILITE DES EMULSIONS  
DE PICKERING**

**Soutenu publiquement le 03 / 07 / 2014 devant le jury composé de :**

M<sup>f</sup> MEZIANE Smaïl

Professeur -UMMTO

Président

M<sup>f</sup> AHMED ZAID Toudert

Professeur-ENP

Rapporteur

M<sup>me</sup> TOUZOUIRT Saida,

MAA - UMMTO

Co -rapporteur

M<sup>me</sup> ABERBACHE Nafissa,

Pharmacienne Spécialiste

Examinatrice

# *Remerciements*

*Toute la gratitude et le merci à Dieu qui nous a aidé jusqu'à ce que ce travail arrive à son terme.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Raffinage du département de génie chimique de l'École Nationale Polytechnique sous la direction de **Mr T. AHMED ZAID**, Professeur, auquel on tient à exprimer notre profonde gratitude*

*On remercie également notre Co-Promotrice **Mme TOUZOUIRT Saida** pour ses conseils et son aide durant toute la période du travail.*

*Nos remerciements vont également à **Mr MEZIANE Smail** d'avoir présidé le jury de thèse. On tient également à remercier **Mme ABERBACHE Nafissa**, d'avoir accepté d'être membre du jury, et de nous avoir fourni la matière première.*

*Un merci à **Mr KAIS M<sup>ed</sup> Amine** ingénieur du laboratoire Génie Minier de l'ENP pour toute l'aide qui nous a apportée.*

*Enfin on remercie toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail*

*Merçi* 

# *Dédicace*

*A mes très chers parents*

*A mes chers frères*

*A ma chère sœur*

*A mon fiancé*

*Fetta*

# *Dédicace*

*A mes très chers parents*

*A mes chères sœurs*

*A mon fiancé*

*Chemsy*

# *Glossaire*

**Amphiphile** : une espèce chimique, une molécule ou un ion qui possède à la fois un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe.

**Hydrophile** : un composé ayant une affinité pour l'eau et tendance à s'y dissoudre.

**Hydrophobe** : un composé qui n'interagit pas avec les molécules d'eau.

**Thermodynamique** : c'est la science de la chaleur et des machines thermiques ou la science des grands systèmes en équilibre.

**Adsorption** : Adsorption à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions de Van der Waals.

**Force de Van Der Waals** : est une interaction de faible intensité entre atomes, molécules, ou une molécule.

**Interface** : la limite entre deux phases condensées.

**Tension superficielle** : ou énergie d'interface ou énergie de surface, est la tension qui existe à la surface de séparation de deux milieux. Cet effet permet par exemple aux insectes de marcher sur l'eau, à la rosée de ne pas s'étaler sur les pétales de fleurs...etc.

**Principe actif** : le principe actif (PA) est une substance douée de propriétés thérapeutiques. Il existe deux catégories de principes actifs :

- Les substances obtenues par synthèse dont les caractéristiques chimiques sont bien définies.
- Les substances extraites à partir de produits naturels.

# *Sommaire*

Introduction générale	1
-----------------------	---

## *Partie théorique*

### **Chapitre I : Les émulsions notions générales**

I-1 Définition	2
I-2 Classification des émulsions	2
I-3 Les propriétés et caractéristiques des émulsions	3
I-3-1 Aspect de l'émulsion	3
I-3-2 Sens de l'émulsion	4
I-3-3 Stabilité des émulsions	5
I-3-3-1 Crémage et sédimentation	5
I-3-3-2 Flocculation	6
I-3-3-3 Coalescence	7
I-3-3-4 Inversion de phase	9
I-3-4 Diffusion et absorption de la lumière	9
I-4 Les systèmes stabilisants	10

### **Chapitre II : Les émulsions de Pickering**

II-1 Les émulsions de Pickering : notions générales	12
II-2 Mécanismes de stabilisants des émulsions de Pickering	12
II-2-1 Le mouillage des particules et la position à l'interface	12
II-2-2 Les aspects énergétiques	13
II-2-3 La structure de l'interface et les mécanismes de stabilisation de l'interface	14
II-3 Les facteurs dominants la stabilité des émulsions de Pickering	14
II-3-1 La mouillabilité des particules	14

II-3-2 L'état de dispersion des particules	15
II-3-3 La concentration des particules	16
II-3-4 La localisation initiale des particules	16
II-3-5 Le type de phase huileuse et aqueuse	16
II-3-6 Taille et forme des particules	17
II-4 Les applications des émulsions de Pickering	17

### *Partie expérimentale*

## **Chapitre III : Matériels et Méthodes de Formulation**

III-1 Matériels utilisés	20
III-1-1 Équipements de préparation	20
III-1-2 Équipements de caractérisation	21
III-2 Matières premières	23
III-2-1 La phase aqueuse	23
III-2-2 La phase huileuse	26
III-3 Protocole de broyage	27
III-4 Techniques de formulation	27
III-4-1 Composition de l'émulsion	27
III-4-2 Procédure de formulation	28
III-4-3 Méthodologie d'optimisation	29
III-4-3-1 Notions générales	29
III-4-3-2 Présentation de l'étude	30

## **Chapitre IV : Résultats et interprétation**

IV- 1 Caractérisation des émulsions de Pickering	35
IV-1 -1 Aspect Visuel	35
IV-1-2 Mesures du pH	38
IV-1-3 Mesures de la conductivité	41

IV-1-4 Mesures de la viscosité	44
IV-1-5 Stabilité à la centrifugation	46
IV-1-6 Tailles de gouttelettes	48
IV-2 Caractérisation de l'émulsion avec la lécithine de Soja	50
IV-3 comparaison des émulsions de Pickering à l'émulsion a base de l'huile de Soja	50
IV-4 Analyse des résultats à l'aide du logiciel Modde 9	51
IV-4-1 Résumé des effets	52
IV-4-2 Coefficients de corrélation	52
IV-4-3 Interprétation des résultats	56
IV-4-4 Phase d'optimisation	58
Conclusion générale	60

## *Signes et abréviations*

E : Eau

H : Huile

pH : Potentiel hydrogène

$\Theta$  : angle de contact

$M_p$  : La masse des particules

CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium

QSP : quantité suffisante pour

$Q_1, Q_2, Q_3$  : variable inconnus

MPE : Méthode des plans d'expériences

$X_1, X_2, X_3$  : les facteurs à étudier

$Y_i$  : la réponse du facteur i

$e_i$  : l'erreur de l'expérience i

$b_1, b_2, b_3$  : effets principaux des trois facteurs

$N_f$  : nombre d'expériences de matrice factorielle

$N_\alpha$  : nombre de points étoiles

$N_0$  : nombre de point au centre

T : température du milieu (K)

$^{\circ}\text{C}$  : degré Celsius unité de température

Tr/ min : tour par minute vitesse de l'homogénéisation et de l'agitation

Cp : centi poise unité de la viscosité dynamique

$\mu\text{s}$  : micro siemens unité de la conductivité électrique

## *Liste des figures*

**Figure 1** : Sédimentation et crémage

**Figure 2** : Flocculation

**Figure 3** : Coalescence

**Figure 4** : Mécanisme de coalescence

**Figure N°5** : Balance de type SCALTEC

**Figure N°6** : Agitateur à hélices RZR1

**Figure N° 7**: Homogénéiseur Ultra Turrax

**Figure N° 8** : pH-mètre de type WTW 197

**Figure N° 9** : Conductimètre CYBER 200<sub>com</sub>

**Figure N° 10**: Viscosimètre BROOKFIELD

**Figure N° 11** : microscope photonique HERTEL et RESSUS OPTIC -KASSEL 55976.

**Figure N°12**:Centrifugeuse HETTICH Zentrifugen EBA 20

**Figure N°13**: Broyeur A Billes De Type PM100

**Figure N° 14** : Aspect visuel des formulations de la série N°1, à J=0, après une semaine et après quatre semaines

**Figure N° 15** : Aspect visuel des formulations de la série N°2, à J=0, après une semaine et après quatre semaines.

**Figure N°16** : Variation du pH au cours du temps pour les formulations de la série N°1.

**Figure N°17 :** Variation du pH au cours du temps pour les formulations de la série N°2.

**Figure N°18 :** Variation de la conductivité électrique ( $\mu S cm^{-1}$ ) au cours du temps pour les formulations de la série N°1.

**Figure N°19 :** Variation de la conductivité électrique au cours du temps pour les formulations de la série N°2.

**Figure N°20 :** Histogramme représentant la variation de la viscosité dynamique (cP) dans l'intervalle (semaine 1-semaine 4) pour les formulations de la série N°2.

**Figure N°21 :** Histogramme représentant la variation de la viscosité dynamique (cP) dans l'intervalle (semaine 1-semaine 4) pour les formulation de la série N°2.

**Figure N° 22 :** Temps Résistance à la centrifugation (min).

**Figure N°23 :** (A) formulation N°6 et N°10 et la formulation a base de lécithine de Soja après 8 min de centrifugation, (B) formulation N°6 et N°10 après 10 min de centrifugation, (C) formulation de lécithine de Soja après 12min de centrifugation.

**Figure N°24:** Les formulations N°2, 4, 6, 8,10 et la formulation a base de lécithine de Soja (respectivement de gauche a droite et de haut en bas) au microscope photonique agrandissement \*10.

**Figure N°25:** Représentation groupée des coefficients de corrélation normalisés.

**Figure N°26 :** Tracé des coefficients (coefficient plot) pour le taux de clarification

**Figure N°27 :** Tracé des coefficients (coefficient plot) pour le pH

**Figure N°28 :** Tracé des coefficients (coefficient plot) pour la conductivité

**Figure N°29 :** Tracé des coefficients (coefficient plot) pour la viscosité

**Figure N°30. :** Tracé des coefficients (coefficient plot) pour la taille des particules

**Figure N°31 :** Résumé des caractéristiques d'ajustement des réponses étudiées

## *Liste des tableaux*

**Tableau N°1 :** Les deux types d'émulsions

**Tableau N°2 :** Classification des émulsions selon la taille des gouttelettes

**Tableau N°3 :** Caractéristiques de la bentonite sodique de Maghnia

**Tableau N°4 :** éléments minéraux constitutifs de la bentonite de Maghniz

**Tableau N°5 :** Caractéristiques du Na Cl

**Tableau N°6 :** Propriétés physico-chimique du bromure cétyltriméthylammonium

**Tableau N°7 :** Principaux acides gras constitutifs de l'huile de soja

**Tableau N°8 :** Les facteurs et les niveaux pour la formulation N°1

**Tableau N°9 :** Les facteurs et les niveaux pour la formulation N°2

**Tableau N°10 :** Plan d'expérimentation pour la formulation N°1

**Tableau N°11 :** Plan d'expérimentation pour la formulation N°2

**Tableau N°12 :** Taux de clarification des formulations de la série N°1 (%)

**Tableau N°13 :** Taux de clarification des formulations de la série N°2 (%)

**Tableau N°14:** mesure du pH pour les formulations de la série N°1

**Tableau N°15 :** Mesure Du pH Pour Les Formulations De La Série N°2.

**Tableau N°16:** Mesure de la Conductivité électrique ( $\mu S cm^{-1}$ ) pour les formulations De La Série N°1.

**Tableau N°17 :** Mesure De La Conductivité Pour Les Formulations De La Série N°2

**Tableau N°18:** Mesure de la viscosité dynamique (cP) pour les formulations de la série N°1.

**Tableau N°19:** Mesure de la viscosité dynamique (cP) pour les formulations de la série N°2.

**Tableau N°20:** Temps de résistance à la centrifugation.

**Tableau N°21 :** Taille des particules des de la série de formulations N°1

**Tableau N° 22 :** Taille des particules de la série de formulations N°2.

**Tableau N°23:** Résultats de la caractérisation physico-chimique de l'émulsion à base de lécithine de Soja.

**Tableau N°24 :** Plan composite centré avec les réponses étudiées.

**Tableau N°25:** Effets des ingrédients sur les propriétés de l'émulsion.

**Tableau N°26 :** Solution renvoyée par l'optimiseur (en variables réduites pour les facteurs)

# Introduction générale

---

Des systèmes hétérogènes constitués de deux ou plusieurs liquides 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 pharmaceutique. Ces systèmes sont appelés émulsions.

Des agents externes tels que les tensioactifs sont souvent ajoutés à ces systèmes afin de faciliter leur émulsification et d'augmenter leur stabilité. Ceux-ci présentent souvent des inconvénients tels que leur toxicité pour l'homme et l'environnement. De nombreux chercheurs ont trouvé des solutions à ces problèmes en remplaçant les agents tensioactifs par des particules solides de taille nanométrique. Ces nouvelles émulsions sont appelées émulsions de Pickering et trouvent de nombreuses applications intéressantes notamment dans les industries pharmaceutiques et cosmétiques.

La stabilité des émulsions de Pickering est due à la formation d'un film dense de particules solides autour des gouttelettes de l'émulsion empêchant ainsi les phénomènes de coalescence. Afin de renforcer cette stabilité, des adjuvants (sel, tensioactifs) sont ajoutés.

De nombreux types de particules solides sont utilisés pour stabiliser ces systèmes, y compris les oxydes de fer, les hydroxydes, les sulfates de métaux, la silice et l'argile.

L'objectif de notre travail est de formuler une émulsion de Pickering à base d'huile de soja, stabilisée par des particules d'argile algérienne (bentonite de MAGHNIA) additionnées d'un tensioactif cationique (CTAB) pour rendre l'argile organophile et du chlorure de sodium. La stabilité physique de l'émulsion a été évaluée durant quatre semaines par plusieurs tests comme les mesures de pH, de conductivité, de la distribution granulométrique des gouttelettes, du taux de clarification et du temps de résistance à la centrifugation.

Le logiciel Modde 6 version 6 (2001) a été utilisé pour déterminer les conditions optimales pour lesquelles la stabilité de l'émulsion est atteinte. L'influence des concentrations massiques des trois ingrédients majeurs (bentonite, Na Cl et CTAB) sur la stabilité physique de l'émulsion de Pickering a été recherchée.

Notre plan de travail est subdivisé en deux parties : théorique et expérimentale.

La partie théorique est constituée de deux chapitres, le premier chapitre regroupe les notions générales sur les émulsions classique, leurs caractéristiques et leur formulation. Dans le deuxième chapitre des concepts généraux sur les émulsions de Pickering ainsi que les phénomènes liés à ce type d'émulsions sont présentés.

Dans la partie expérimentale, nous parlerons des différentes méthodes et appareils utilisés pour la formulation des émulsions de Pickering, et des notions générales sur la méthodologie de la recherche expérimentale, l'interprétation des résultats obtenus. Et enfin une conclusion.

## **I.1 Définition**

Les émulsions sont des systèmes hétérogènes, thermodynamiquement instables. Elles sont constituées en générale par un premier liquide dispersé sous forme de fines gouttelettes dans un second liquide non miscible au premier. Les gouttelettes sont généralement de diamètre supérieur à 0,1  $\mu\text{m}$ . De tels systèmes possèdent un minimum de stabilité, celle-ci pouvant être améliorée par la présence d'agents tensioactifs.

Les gouttelettes du premier liquide forment la phase dispersée appelée encore phase interne ou phase discontinue. Le deuxième liquide constitue la phase dispersante ou la phase externe ou encore phase continue.

Depuis longtemps, les émulsions sont utilisées en pharmacie par voie orale, parentérale ou locale. Cependant, à cause des difficultés à les obtenir stables et homogènes, à défaut aussi de pouvoir expliquer les mécanismes du principe actif, les émulsions surtout orales n'ont pas connus un développement important. Avec les travaux récents sur la libération contrôlée, la vectorisation des médicaments et l'utilisation de voies d'administration non conventionnelle, les émulsions suscitent de nouveau un certain intérêt. A partir de cela, un tel système dispersé apparaît comme le modèle idéal pour l'étude du devenir d'un principe actif d'autant plus que certains travaux ont déjà mis en évidence une meilleure biodisponibilité des médicaments présentés sous cette forme. [1]

## **I.2 Classification des émulsions :** Il existe deux critères pour classer les émulsions :

### **I.2.1 Premiers critères**

Le premier critère de classification repose sur les natures de la phase dispersée et de la phase dispersante. Pour cela, deux types d'émulsions sont distinguées : les émulsions huile dans eau et les émulsions eau dans huile [2]

**Tableau N°1** : Les deux types d'émulsions

	<u>Phase dispersée</u>	<u>Phase dispersante</u>	<u>symboles</u>
<u>Emulsion Huiles dans eau :</u> ✓ Emulsion de type aqueuse ✓ Emulsion à eau externe	Lipophiles	hydrophile	<b><u>H/E (huile/eau)</u></b>
<u>Emulsions Eau dans Huile :</u> ✓ Emulsion de type huileuse ✓ Emulsion à huile externe	hydrophile	lipophile	<b><u>E/H (eau/huile)</u></b>

Il existe aussi des émulsions dites multiples, il s'agit de la dispersion d'une émulsion dans une phase dispersante. Dans ce type d'émulsions on distingue trois phases (interne/intermédiaire/externe) :

- ✓ La dispersion d'une émulsion (E/H) dans une phase aqueuse (E) donne une émulsion (E/H/E)
- ✓ La dispersion d'une émulsion (H/E) dans une phase huileuse (H) donne une émulsion (H/E/H) ;

### **I.2.2 Seconds critères**

Le second critère de classification des émulsions repose sur la taille des particules de la phase discontinue. [2]

**Tableau N°2 :** Classification des émulsions selon la taille des gouttelettes

Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	Type des émulsions	Aspect visuelle
	$10^2$	<b>émulsion grossière (macro-émulsions)</b>
	<b>Blanc laitaux</b>	
10	<b>émulsions fines (mini-émulsions)</b>	<b>Opalescent (blan bleuté)</b>
1		
$10^{-1}$	<b>Micro-émulsions</b>	<b>Translucide</b>
$10^{-2}$		

### I. 3 Propriétés et caractéristiques des émulsions

Une émulsion se caractérise par des grandeurs mesurables. Cette caractérisation peut être utile dans la phase de développement d'une nouvelle formule, mais est tout à fait indispensable pour l'étape de contrôle post fabrication et l'assurance qualité. Cette caractérisation est répartie comme suit :: aspect, type (sens), stabilité, rhéologie et propriétés organoleptiques. À ces aspects peuvent s'ajouter des évaluations d'efficacité liée à la présence d'actifs particuliers. [3]

#### I.3.1 Aspect d'une émulsion

L'examen est pratiqué à l'œil nu directement sur les émulsions conservées dans des tubes en verre à fond plat avec bouchon en aluminium. L'aspect des émulsions dépend de trois paramètres :

- ✓ la taille des gouttelettes de phase dispersée ;
- ✓ la concentration de l'émulsion ;
- ✓ le rapport d'indice de réfraction entre phase dispersante et phase dispersée. [5]

L'aspect des émulsions dépend de l'importance de la lumière transmise par rapport à la lumière diffusée. Plus les gouttelettes sont grosses, plus la diffusion est importante. Pour les nanoémulsions, une partie de la lumière est transmise, plus l'émulsion se rapproche de la Solution (finesse des gouttelettes, dilution importante), plus elle est transparente. [6]

### I.3.2 Sens de l'émulsion

Une propriété importante d'une émulsion est son type : E/H et H/E et éventuellement émulsion multiple. Déterminer le type d'une émulsion revient à caractériser la phase externe. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer le sens d'une émulsion, nous citons entre autres la méthode par dilution, la méthode aux colorants et la méthode par conductimètre qui est la plus utilisée. Le contact avec l'émulsion se faisant par la phase externe, les propriétés de mouillabilité et de dispersion sont celles de la phase continue. Par exemple, une petite quantité d'émulsion H/E va s'étaler sur un substrat hydrophile comme un morceau de verre propre ou de papier filtre, alors que l'émulsion E/H ne s'étalera pas. Si une petite quantité d'émulsion H/E est versée dans un milieu aqueux, sa phase externe va se dissoudre dans la phase aqueuse et les gouttelettes d'huile vont se disperser, ce qui n'est pas le cas pour une émulsion E/H. On peut aussi utiliser la méthode des colorants, c'est-à-dire qu'on ajoute à l'émulsion un colorant liposoluble en poudre (du soudan III par exemple) : si l'émulsion est du type E/H, la coloration se propage dans l'émulsion, si elle est du type H/E, elle ne s'étend pas. On a des phénomènes inverses avec un colorant hydrosoluble (érythrosine ou bleu de méthylène).

Ces méthodes sont simples et rapides pour caractériser la nature de la phase externe. La variation de conductivité est proportionnelle à la variation de proportion de phase externe quand il s'agit d'une émulsion H/E et la conductivité ne varie quasiment pas pour des changements de proportion d'une émulsion E/H. Cela est dû au fait que la conductivité d'une phase huileuse est 100 à 1000 fois inférieure à celle d'une phase aqueuse salée. La conductivité d'une phase huileuse est inférieure à  $10^{-3}$  mS/cm, alors qu'elle dépasse le 100 mS/cm pour une phase externe aqueuse, on voit ainsi la possibilité de détecter facilement le changement du type de l'émulsion. Par conséquent le point où l'émulsion change de type correspond à une grosse variation de conductivité qui peut être détectée facilement, à la seule condition qu'il y ait une agitation suffisante pour assurer un système homogène. [7]

### I. 3 .3 Stabilité

La stabilité d'une formulation revêt plusieurs aspects : physiques, chimiques et microbiologiques. L'émulsion peut constituer un milieu nutritif idéal pour les micro-organismes. La contamination bactérienne et fongique est susceptible d'engendrer la destruction du système dispersé (phénomène biologique).

Les émulsions sont des dispersions liquides thermodynamiquement instables ; leur instabilité vient de la nécessité pour le système de minimiser son énergie libre de surface, créée lors de la fabrication, par la dispersion mécanique de la phase dispersée huileuse ou aqueuse. La manifestation principale de cette instabilité est la coalescence des globules qui tend à diminuer la surface interfaciale huile-eau, donc l'énergie d'interface. Si la coalescence se produit sans être ralentie, elle donne rapidement naissance à deux phases non miscibles. L'addition d'émulsifiants ou d'autres stabilisants peut minimiser la coalescence et d'autres formes d'instabilités, mais au cours du temps, parfois plusieurs années, il apparaît toujours une augmentation de la taille moyenne des globules de l'émulsion. L'objectif du formulateur est de produire une émulsion de plus longue durée de vie possible, dotée de propriétés physiques favorables et d'un aspect macroscopique satisfaisant.

Les phénomènes physiques sont les causes d'instabilité les plus fréquentes ; ces phénomènes peuvent survenir au moment de la formulation ou au cours de la conservation. Leur maîtrise est une condition essentielle dans la mise au point des émulsions. [4]

Les principaux phénomènes d'instabilité physiques sont :

- La sédimentation et le crémage,
- La floculation,
- La coalescence,
- L'inversion de phase,

### **I.3.3.1 Crémage et sédimentation**

Le crémage est une forme d'instabilité qui correspond au déplacement verticale des particules de la phase dispersée sous l'influence de la gravité. Dans le cas des émulsions, ce déplacement se fait généralement vers le haut (crémage proprement dit). Lorsque les particules de la phase dispersée se rassemblent à la partie inférieure, le phénomène est appelé sédimentation. La vitesse de crémage ou de sédimentation d'une particule sphérique au sein d'un liquide newtonien est régie par la loi de STOKES

$$v = \frac{2 r^2 (d_1 - d_2) g}{9 \mu} \dots \dots \dots (1)$$

V : vitesse de sédimentation ou crémage (m /s)

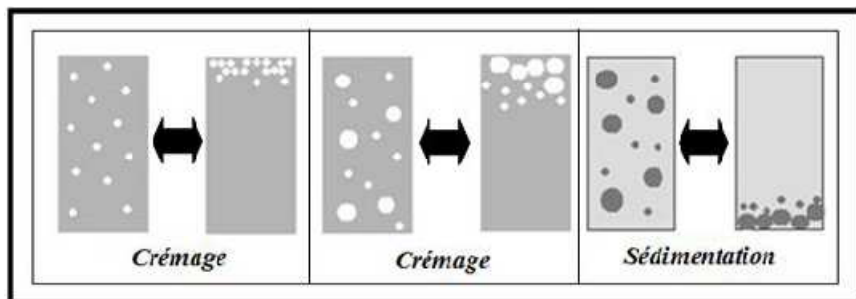
R : rayon de particule

d<sub>1</sub> : densité de la particule

d<sub>2</sub> : densité du liquide

g : accélération de la pesanteur

μ : viscosité du liquide



**Figure 1** : Sédimentation et crémage [4]

### I.3.3.2 Flocculation

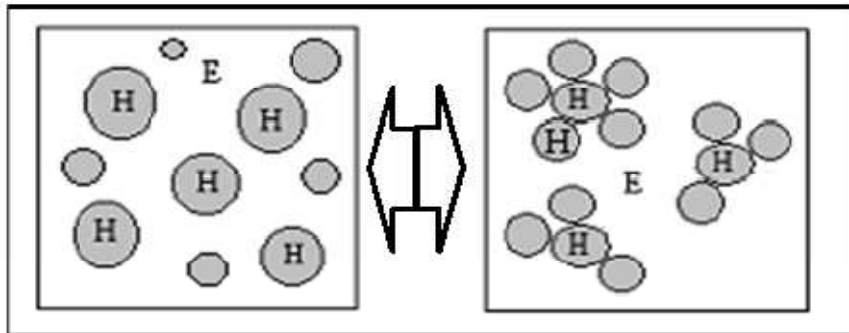
La flocculation correspond au rassemblement des gouttelettes pour constituer des agrégats sans perdre leur individualité. Le film interfacial demeure intact. Il faut noter que contrairement au crémage la flocculation n'est pas toujours facilement réversible. Elle ne l'est que si les particules flocculées restent séparées par une distance relativement grande (de l'ordre de 100 °Å). Dans ce cas, les particules flocculées restent entourées par une mince couche de phase dispersante et il suffit d'une agitation mécanique pour les séparer.

Le phénomène de flocculation, est expliqué par la théorie D.L.V.O: DERJAGUIN, LANDAU, VERNEY et OVERBEEK,

Selon cette théorie, lorsque deux globules entrent en contact, ils peuvent soit demeurer liés pour former un agrégat et c'est la flocculation, soit se séparer de nouveau pour redonner la dispersion. Ce phénomène est la résultante des forces d'attraction de LONDON VAN DER WALLS et des forces de répulsion électrostatique. Les forces d'attraction et de

répulsion dites forces d'interaction s'exercent indépendamment l'une de l'autre, elles varient en fonction de la distance qui sépare les particules et la force ionique du milieu.

Lorsque les forces d'attraction deviennent supérieures aux forces de répulsion, la floculation est favorisée et lorsque les forces de répulsion sont plus grandes, la floculation est soit ralentie, soit nulle selon que la barrière de répulsion est égale ou supérieure à l'énergie cinétique des particules. [2]

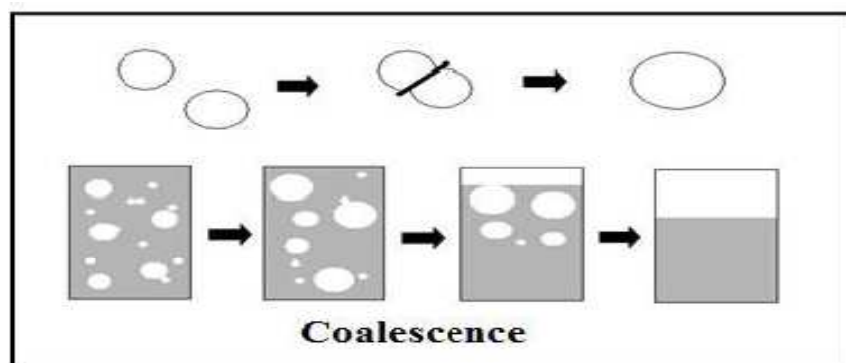


**Figure 2 :** Floculation [2]

### I.3.3.3 Coalescence

La coalescence est une forme d'instabilité dans laquelle les gouttelettes floculées perdent leur film interfacial et fusionnent pour former des gouttelettes plus grosses d'une façon irréversible. 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.

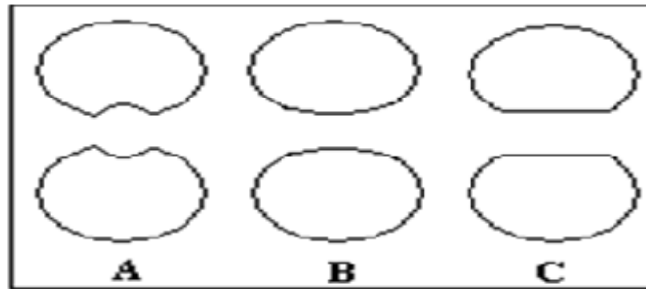
Les forces hydrodynamiques sont responsables de l'écoulement du liquide entre les gouttelettes et de la déformation de ces dernières. Les forces de surface peuvent soit s'opposer à ces phénomènes lorsqu'elles sont assez fortes soit les favoriser lorsque elles sont plus faibles. [9]



**Figure 3 :** Coalescence [9]

### Mécanisme de la coalescence

Le mécanisme de la coalescence et plus précisément celui du rapprochement de deux particules a été étudié notamment par MASON [1]. Dans tous les cas les gouttelettes, sous l'effet de force hydrodynamique, subissent une certaine déformation



**Figure 4 :** Mécanisme de coalescence [9]

- Lorsque les globules qui se rapprochent sont relativement gros, il y a formation d'une dépression concave à leur surface. C'est à ce niveau que se produit la coalescence si les globules ne sont pas protégés par un émulsifiant, (A).
- Lorsque les globules sont petits ou lorsqu'ils sont gros, mais se rapprochent lentement, il n'apparaît pas de dépression concave. Les bords sont déprimés mais restent convexes, (B).
- Lorsque les globules sont protégés par un surfactif, la coalescence est nettement plus lente car il y a formation d'un film lamellaire entre les deux gouttelettes, (C).

#### I.3.3.4 Inversion de phase

L'inversion de phase est une forme d'instabilité qui se traduit par un brusque changement du sens de l'émulsion (transformation d'une émulsion E/H en une émulsion H/E ou inversement).

Quelque soit le mode d'assemblage, un empilement de sphère de même diamètre ne peut occuper au maximum que 74,02 % du volume total. Le reste 25,98 % est obligatoirement constitué par des espaces vides. En se fondant sur ces considérations géométriques, Ostwald a proposé une théorie selon la quelle il est impossible de préparer une émulsion contenant plus de 74 % de phase dispersée. Au – delà de ce taux, l'émulsion ne peut que se rompre ou changer de sens. Cette théorie est contredits par l'expérience car les globules d'une émulsion

ont rarement une taille uniforme et, de plus, peuvent se déformer. C'est ainsi que des émulsions contenant jusqu'à 99% de phase dispersée ont été décrites.

La proportion de phase dispersée pour laquelle se produit l'inversion varie en fait avec la nature, le HLB et la concentration en émulsionnants. Elle dépend également de la nature de la phase huileuse et surtout de la température. [11]

### **I.3.4 Diffusion et absorption de lumière**

Les émulsions diffusent la lumière parce que les particules dispersées ont en général un indice de réfraction différent de celui du milieu de dispersion. Cette diffusion est souvent intense, car les émulsions fabriquées avec les instruments usuels ont des tailles de gouttes de quelque microns, comparables à la longueur d'onde de la lumière d'où l'aspect blanc (laiteux) caractéristique des émulsions. Pour des tailles de gouttes plus petites, l'intensité diffusée par l'émulsion est proportionnelle à la masse par goutte, donc au cube du rayon moyen. C'est pour cette raison que les nano-émulsions (diamètre de l'ordre de 100 nm) sont translucides, et que les solutions micellaires gonflées (microémulsion, diamètres inférieurs à 30 nm) sont transparentes. Pour des tailles de gouttes supérieures à 10 micromètre, les émulsions redeviennent transparentes, la lumière diffusée dans des directions autres que la direction du faisceau incident devenant faible. [8]

Les émulsions peuvent également servir à protéger un substrat (la peau) des rayons UV, si elles contiennent dans la phase dispersée et dans la phase continue des molécules absorbant dans cette gamme de longueurs

## **I.4 Systèmes stabilisants**

Les émulsions ne peuvent être conservées que si leurs interfaces sont protégées par un système stabilisant. Les trois principaux types de systèmes stabilisants sont : des tensioactifs (petites molécules amphiphiles), des polymères (macromolécules amphiphiles) et des particules amphiphiles. [11]

### **I.4.1 Tensioactifs**

Ces tensioactifs sont aussi appelés agents de surface, ce sont des molécules amphiphiles. Les tensioactifs utilisés pour la fabrication et la stabilisation d'émulsions sont

choisis en fonction de plusieurs contraintes. Leurs molécules doivent être solubles dans au moins une des phases, s'adsorber rapidement et fortement aux interfaces, contrôler les processus qui déterminent le sens de l'émulsion, protéger les émulsions de la coalescence, et enfin ne pas avoir d'interactions nocives avec d'autres composantes de l'émulsion.

Ces propriétés sont liées aux caractéristiques moléculaires des tensioactifs. deux d'entre elles permettent de caractériser de façon acceptable un tensioactif donné : sa masse molaire et son asymétrie, couramment appelée balance hydrophile/lipophile, ou HLB

La HLB est une échelle arbitraire de 0 à 20 qui attribue la valeur 0 aux molécules lipophiles comme les hydrocarbures et la valeur 20 aux molécules hydrophiles comme les chaînes oxyéthylénées. Elle est basée sur une classification des tensioactifs par hydrophilie croissante et elle prévoit la nature plutôt hydrophile ou plutôt lipophile d'un tensioactif.

#### **I.4.2 Polymères**

Les avantages liés à l'utilisation de polymères sont nombreux : l'adsorption est plus forte, les couches adsorbées résistent mieux à la coalescence des gouttes, et les macromolécules adsorbées à une interface ne se transfèrent pas spontanément sur d'autres interfaces, ce qui garantit une meilleure stabilité des émulsions multiples. Ils existent cependant quelques inconvénients : les macromolécules ont des solubilités faibles et leur transfert vers les interfaces est lent.

Les polymères émulsifiants les plus simples sont formés d'un bloc lipophile et un bloc hydrophile, comme de grands tensioactifs. Les polymères avec des structures en peigne ou plus complexes et même des polymères statistiques sont aussi utilisés.

#### **I.4.3 Particules**

On sait depuis (Pickering 1907) que les émulsions peuvent également être stabilisées par adsorption de particules sur les surfaces des gouttes. Les particules sont généralement petites par rapport aux gouttes. La condition de stabilisation est liée à l'angle de mouillage d'une particule à l'interface : si la phase dispersée mouille la particule avec un angle de mouillage inférieur à  $90^\circ$ , la particule peut permettre le passage de la phase dispersée entre deux gouttes voisines, et provoquer ainsi leur coalescence. Au contraire, si cet angle est supérieur à  $90^\circ$ , les couches de particules adsorbées n'autoriseront pas le passage de la phase dispersée, et la coalescence sera inhibée. On retrouve une condition sur l'asymétrie de l'amphiphile semblable à celle qui avait été codifiée pour les tensioactifs par le système HLB.

## II.1 Les émulsions de Pickering : notions générales

Les émulsions de Pickering sont des dispersions de deux liquides non miscibles stabilisées par des particules solides. L'effet de stabilisation des émulsions par des particules fines est connu depuis environ un siècle. Ces émulsions sont appelées « émulsions de Pickering » du nom d'un des premiers chercheurs qui a décrit ce type de stabilisation (Pickering, 1907). Il a établi que des particules peuvent agir comme des tensioactifs et stabilisent des émulsions huile dans- eau. Cependant, la première description de ce phénomène est due à Ramsden (1903); son article est cité par Pickering. L'adsorption des particules à l'interface de deux phases est responsable de la stabilisation des émulsions de Pickering . Les émulsions de Pickering peuvent être de type huile dans-eau, eau-dans-huile ou multiples. [6]

## II.2 Mécanismes de stabilisation des émulsions de Pickering :

### II.2.1 Mouillage des particules et la position à l'interface :

Le mouillage partiel de particules par les deux phases d'émulsion est nécessaire pour obtenir une adsorption à l'interface. L'angle de contact  $\theta$  entre la phase aqueuse, la phase huileuse et le solide caractérise le mouillage. Pour obtenir une stabilisation optimale des émulsions, sa valeur doit être proche de  $90^\circ$  (mesuré du côté de la phase aqueuse). La valeur de l'angle de contact détermine le positionnement de la particule à l'interface.

Des particules avec un angle de contact plus petit que  $90^\circ$  sont appelées habituellement hydrophiles et dans le cas où l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$  elles sont dite hydrophobes.

Les propriétés de mouillage des particules déterminent le type des émulsions : H/E ou bien E/H. Pour obtenir une stabilisation optimale des émulsions, des particules solides doivent être plus mouillées par le liquide de la phase externe de l'émulsion que par celui de la phase interne. Si des particules sont trop mouillées par une des phases, la stabilisation n'est pas efficace.

La présence des particules à l'interface provoque sa courbure, et par conséquent on obtient des émulsions E/H ou H/E (Figure 3). Des particules avec un angle de contact inférieur à 90° stabilisent des émulsions de type H/E. Des particules avec un angle de contact supérieur à 90° stabilisent des émulsions de type E/H. Le sens de l'émulsion est aussi fixé par le milieu où les particules solides sont introduites lors de la préparation de l'émulsion. La valeur d'angle de contact peut être calculée à partir de la loi de Young en fonction des énergies interfaciales du solide et des deux liquides. [6]

$$\cos\Theta = \frac{\gamma_{sh} - \gamma_{se}}{\gamma_{he}} \dots\dots\dots(2)$$

$\gamma_{sh}$ : énergie de surface( solide/huile),

$\gamma_{se}$ : énergie de surface solide/eau)

$\gamma_{he}$ : tension interfaciel (huile/eau)

### II.2.2 Les aspects énergétiques

La mouillabilité des particules (exprimée par la valeur de l'angle de contact) influence la quantité d'énergie nécessaire pour enlever une particule de l'interface. En faisant l'hypothèse qu'une particule solide sphérique est de petite taille (submicronique) et que l'effet de la masse est donc négligeable, l'énergie nécessaire pour déplacer une particule de rayon  $r$  de l'interface huile/eau vers une des phases volumiques est donnée par l'équation.

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma_{he} (1 \pm \cos\Theta) \dots\dots\dots(3)$$

$r$ : rayon de l'interface huile /eau

Le signe positif dans l'équation correspond à l'extraction vers la phase huileuse et le signe négatif à l'extraction vers la phase aqueuse. Cette équation montre qu'en fonction de l'angle de contact, l'adsorption d'une particule à la surface peut être élevée ou faible. Elle est faible ( $10kT$ ) pour des angles compris entre 0 et 20° ou 160 et 180° et maximale pour des

angles proches de  $90^\circ$ . Pour l'angle proche de  $90^\circ$  l'énergie nécessaire pour enlever une particule de l'interface est de l'ordre de quelques  $1000kT$ . Alors l'adsorption peut être considérée comme irréversible. [7]

### **II.2.3 La structure de l'interface et les mécanismes de stabilisation de l'interface**

L'arrangement des particules à l'interface n'est pas unique, il existe de nombreuses possibilités différentes.

Des expériences montrent que les particules peuvent être arrangées selon cinq configurations principales :

- Les particules individuelles forment une mono- ou multicouche couvrant complètement l'interface Par exemple, des photos de microscopie électronique à balayage ont démontré que des nanoparticules de silice formaient une couche dense autour des gouttelettes d'émulsion E/H et H/E dans le système eau-triglycéride.
- Une monocouche de particules forme un pont entre des gouttelettes
- Les particules forment des agrégats bidimensionnels à l'interface. Il a été observé que les particules peuvent former un réseau 2D de particules agrégées à l'interface.
- Les particules s'arrangent en domaines denses à l'interface, en laissant une partie de la surface des gouttelettes non recouvert. Ces particules forment des structures hexagonales et ne couvrent pas complètement la surface de la gouttelette, même si la quantité de particules dans le système est suffisante.
- Des particules forment une multicouche qui se répand dans la phase externe en formant un réseau tridimensionnel. [8]

### **II.3 Facteurs dominants la stabilité des émulsions de Pickering**

Plusieurs facteurs expérimentaux influencent la position des particules à l'interface, et par conséquent la stabilité des émulsions. Parmi ces facteurs, nous pouvons distinguer les caractéristiques des particules (la mouillabilité, la concentration, la taille, la localisation initiale, la forme), la polarité de l'huile, les propriétés rhéologiques des phases et enfin la présence d'additifs (électrolytes, tensioactifs, agents flocculant). [12]

### II.3.1 Mouillabilité des particules

Plusieurs types de particules peuvent être utilisés pour la stabilisation des émulsions de Pickering : oxyde de fer, hydroxydes métalliques, silice, argiles, carbone. Les particules stabilisantes ne sont pas obligatoirement solides. Une stabilisation efficace a été observée avec des particules de microgels, des cristaux liquides, mais aussi avec des particules naturelles telles que des bactéries et des spores.

Pour des phases aqueuse et huileuse données, le type de particules détermine la stabilité de l'émulsion formée. La mouillabilité différente des particules peut provoquer une coalescence rapide ou bien le changement du sens de l'émulsion. Par exemple, des particules de silice hydrophile ou très hydrophobe ne stabilisent pas efficacement des émulsions contenant du toluène et de l'eau, mais celles ayant une hydrophobicité moyenne peuvent stabiliser des émulsions soit E/H, soit H/E pendant au moins 2 ans. [16]

### II.3.2 L'état de dispersion des particules

Les particules agrégées s'adsorbent plus fortement à l'interface. Cela signifie que la suspension de particules optimale est à sa limite de stabilité. Des particules qui ne sont pas floculées ont plus de mobilité à l'interface que des particules floculées (Tambe et Sharma, 1994). Dans ce cas, la coalescence sera plus facile.

Puisque la plupart des colloïdes en dispersions aqueuses sont chargés, l'addition d'électrolyte réduit le potentiel de surface et provoque la floculation. Des premiers travaux ont démontré que des particules faiblement floculées par du sel stabilisent bien des émulsions de type H/E. Pour des émulsions E/H stabilisées avec des cristaux de tristéarate de glycérol, la meilleure stabilisation a été obtenue quand les particules étaient légèrement floculées en présence de tensioactif. Dans deux cas, les émulsions les moins stables ont été obtenues pour des particules complètement floculées.

La structure des particules à l'interface des gouttelettes est aussi influencée par la présence d'électrolytes et par le changement du Ph. [16]

### II.3.3 La concentration des particules

La taille des gouttelettes de l'émulsion diminue quand la quantité de particules augmente par rapport à la quantité constante de phase dispersée. Cela a lieu jusqu'à une taille limite minimale des gouttelettes et l'excès de particules apparaît dans la phase externe. [17]

### II.3.4 Localisation initiale des particules

La valeur d'angle de contact seule ne détermine pas le sens de l'émulsion, E/H ou H/E. Les interactions entre les deux phases de l'émulsion et les particules stabilisantes jouent un rôle important lors de l'introduction de la deuxième phase de l'émulsion. Des particules présentant un angle de contact proche de  $90^\circ$  peuvent stabiliser les deux types d'émulsion. Si les particules hydrophobes sont dispersées dans l'eau avant l'émulsification, elles ont peu de probabilité de passer la barrière de l'interface et d'entrer dans la phase huileuse. Un apport d'énergie important serait nécessaire pour forcer ces particules à traverser l'interface. [17]

### II.3.5 Type de phase huileuse et aqueuse

Le type d'huile influence la tension interfaciale, l'angle de contact avec des solides, les interactions chimiques entre la surface des particules et les liquides, et l'énergie d'adsorption des particules à l'interface. La distribution des particules entre les phases huileuse et aqueuse dépend des types de phase huileuse et aqueuse utilisés, et plus précisément de l'angle de contact et de la tension interfaciale huile/eau. Pour des tensions interfaciales de l'ordre de  $36 \text{ mN.m}^{-1}$  (toluène - eau) et des particules de 10 nm, les particules hydrophiles ( $\theta < 90^\circ$ ) sont retrouvées uniquement à l'interface et dans l'eau. Les particules hydrophobes ( $\theta > 90^\circ$ ) sont distribuées préférentiellement dans la phase huileuse. Pour les tensions interfaciales très basses,  $0,05 \text{ mN.m}^{-1}$ , la distribution peut avoir lieu dans deux phases. Dans le cas des tensioactifs, les tensioactifs ioniques se distribuent dans l'eau. Les molécules de tensioactifs non ioniques avec des chaînes éthylénoxy se distribuent dans les

deux phases sous forme monomérique, mais avec une distribution préférentielle dans la phase huileuse. [18]

### **I.3.6 Taille et forme des particules**

La taille des particules détermine leur potentiel à rester en suspension et leur adsorption à l'interface. Expérimentalement il a été prouvé que la diminution de taille des particules augmentait la stabilité des émulsions et diminuait la taille des gouttelettes jusqu'à une taille critique. La forme et la rugosité de la surface des particules ont une influence sur leur mouillabilité.

Ces deux facteurs influencent également l'hystérèse de la valeur de l'angle de contact ( $\Theta$ ). Des particules sphériques sont utilisées comme des modèles de stabilisation d'émulsions de Pickering pour simplifier les calculs et l'analyse. En pratique, des particules stabilisantes sont rarement sphériques. Par exemple, des particules d'argile ont une forme de disques. Des particules de silice pyrogénée forment des agrégats tridimensionnels stables composés de particules sphérique. [18]

## **II.4 Applications des émulsions de Pickering**

Même si le phénomène de la stabilisation des émulsions par les particules est connu depuis longtemps, leurs applications sont toujours en cours de développement. La connaissance des mécanismes de stabilisation des émulsions de Pickering est nécessaire dans plusieurs branches de l'industrie, quand la formation de ces émulsions est escomptée ou bien quand elle constitue un problème technologique. [19]

### **II.4.1 Les matériaux poreux**

Le contrôle de l'évaporation des phases huileuse et aqueuse des émulsions est intéressant dans le cas des formulations de produits chimiques volatiles et dangereux, dans des procédés de séchage, et dans des autres procédés qui entraînent la libération d'ingrédients volatils tels que parfums et arômes de produits cosmétiques et alimentaires. Il a été observé que l'huile émulsionnée s'évapore moins vite que l'huile non-émulsionnée. Après l'évaporation complète des deux phases liquides d'une émulsion de Pickering, le résidu est constitué de particules solides agrégées. Dans des conditions précises de séchage, elles

peuvent former une matrice. La porosité de la matrice obtenue dépend du type de constituants de l'émulsion et de la distribution de taille des gouttelettes.

Des matériaux poreux aux propriétés intéressantes peuvent être préparés lors du séchage d'émulsions stabilisées par des particules solides. Ce type de matériaux est caractérisé par une rigidité importante, la capacité importante d'absorption des vapeurs, une résistance à la température et une grande surface spécifique. Par conséquent, ils peuvent être utilisés comme des supports de catalyseurs, capteurs de gaz et d'humidité. Dans la littérature, il existe des exemples de matériaux poreux en silice.

Ce type de matériaux peut aussi servir pour la préparation de mousse métallique, de mousse à partir de verre fondu et de mousse de ciment (Wu et coll., 1990). La nouvelle possibilité, est d'utiliser des émulsions stabilisées par des particules comme des supports de forme pour créer des répliques d'arrangements de particules autour des gouttelettes et ensuite préparer des matériaux poreux d'arrangement bien précis . [20]

#### **II.4.2 L'industrie du pétrole**

Des émulsions eau-dans-pétrole sont un souci dans l'industrie pétrolière durant les étapes de récupération du pétrole. Ces émulsions sont stabilisées par des particules fines de roches. Ces émulsions peuvent être stabilisées par de l'argile et des particules de cires.

Dans des procédés d'extraction du bitume, des particules d'argile stabilisent des émulsions bitume-dans-eau pendant l'extraction. Des asphaltènes qui ont une activité interfaciale participent avec des solides dans la stabilisation des émulsions eau-dans bitume

La déstabilisation de ces émulsions pourrait améliorer le taux de récupération du pétrole. Il a été démontré que la déstabilisation de ces types d'émulsions est très difficile, et nécessite l'ajout de quantités importantes de tensioactifs. De plus, la présence des particules fines pose des problèmes d'usure de l'appareillage dans cette branche de l'industrie. [20]

### **II.4.3 L'industrie pharmaceutique et cosmétique**

Pour des applications pharmaceutiques et cosmétiques, deux propriétés des émulsions de Pickering semblent être particulièrement intéressantes : la très bonne stabilité et des propriétés interfaciales spécifiques.

L'adsorption irréversible des particules à l'interface de la phase huileuse et aqueuse permet d'obtenir une très bonne stabilité des émulsions. Cela est particulièrement intéressant dans le cas des émulsions multiples, qui sont peu stables dans le cas des tensioactifs classiques. Des émulsions multiples sont une formulation intéressante dans l'application pharmaceutique et cosmétique. La stabilisation des émulsions multiples à l'aide de particules de silice de deux types : plus et moins hydrophobe ,peut servir pour la libération contrôlée des principes actif. [20]

### III.1 Matériels utilisés :

#### III.1.1 Équipements de préparation

##### ○ La verrerie

La préparation de l'émulsion de Pickering nécessitera :

- Une éprouvette graduée de 250 ml avec une précision
- Des béchers
- Des tubes à essais
- Des flacons

##### ○ Balance

Les quantités de différents ingrédients utilisés pour la formulation ont été mesurées à l'aide d'une balance du type SCALTEC avec une précision de  $[\pm 0,1\text{mg}]$ .



Figure N°5 : Balance de type SCALTEC

##### ○ Agitateur à hélices

L'agitation a été effectuée par un agitateur Heidolph de type RZR1. La vitesse de rotation de l'axe centrale est comprise entre 300 et 2000 tr/min qui correspondent à la position de cursus entre 0 et 10 respectivement



Figure N°6 : Agitateur à hélices RZR1

- **Homogénéiseur**

Il est du type Ultra-turrax composé d'un système de rotor/stator et est utilisé pour l'homogénéisation et la dispersion des mélanges. La vitesse d'agitation est comprise entre 11000 et 24000 tours/minute.



**Figure N° 7:** Homogénéiseur Ultra Turrax

### III.1.2 Équipements de caractérisation et contrôle

- **pH-mètre**

Le pH-mètre avec lequel la valeur de pH a été déterminée est de marque WTW modèle 197



**Figure N° 8 :** pH-mètre de type WTW 197

- **Conductimètre**

La valeur de la conductivité a été déterminée à l'aide d'un conductimètre de marque EUTECH instruments modèle CYBER 200<sub>com</sub>



**Figure N° 9 :** Conductimètre CYBER 200<sub>com</sub>

- **Viscosimètre**

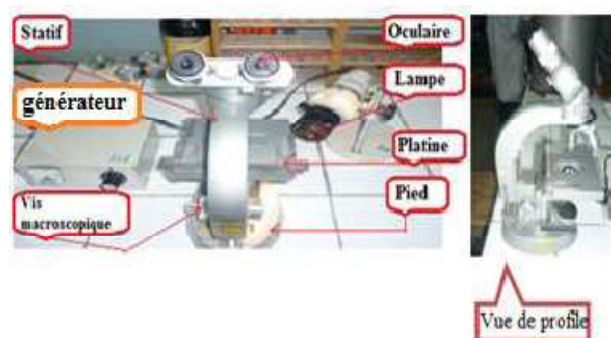
Un viscosimètre de type BROOKFIELD (DV-I+ Viscosimètre) version 5-1 (voir Figure n° 10 nous a permis de mesurer la valeur de la viscosité. La tige utilisée est de type LV3



**Figure N° 10 : Viscosimètre BROOKFIELD**

- **Microscope photonique :**

Cet appareil est de marque HERTEL et RESSUS OPTIC - KASSEL 55976 muni d'un oculaire avec une échelle micrométrique (graduation  $1/100^{\text{ème}}$  de mm)



**Figure N° 11 : microscope photonique HERTEL et RESSUS OPTIC - KASSEL 55976.**

- **Centrifugeuse**

Cet appareil est de marque HETTICH Zentrifugen EBA 20, lors de la centrifugation pour le contrôle des échantillons la vitesse a été réglée à 1000tr/ min



**Figure N°12:** Centrifugeuse HETTICH Zentrifugen EBA 20

### **III .2 Matières premières :**

#### **III.2.1 La phase aqueuse**

Cette phase comporte :

- L'eau distillée
- Particules solides : Bentonite de Maghnia (fournie par la société Bentale Dar El Beida).

La Bentonite est une argile de type montmorillonite (contient 75% de montmorillonite souvent avec de petites quantités d'illite, kaolinite, halloysite, chlorite, la zéolite, quartz, feldspath, calcite, etc;) qui est formée par le vieillissement de cendres volcaniques. Les Bentonites ont de nombreuses applications, de fait qu'elles représentent plusieurs caractéristiques comme la capacité élevée d'adsorption, l'échange et le gonflement, ainsi que par leur propriétés rhéologiques. Généralement blanc.

En Algérie, les gisements de Bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara). [29]

**Tableau N°3** : caractéristiques de la Bentonite sodique de Maghnia

Caractéristiques	Valeur
Surface spécifique	872 m <sup>2</sup> /g
Masse volumique	2.72 g/cm <sup>3</sup>
Indice de gonflement	35 cm <sup>3</sup> /g
pH	10.1
Limite de Liquidité	216%
Indice de plasticité	120%
Teneur en Eau	12%
Densité	2.7 -2.9 g/cm <sup>3</sup>
Dureté	1-2

**Tableau N°4** : Eléments minéraux constitutifs de la Bentonite de Maghnia

éléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	BaO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Pf	Total
%	65.2	17.5	2.1	4.25	0.28	0.06	0.10	1.07	1.77	0.72	10.33	93.05

- Le sel :

Le sel utilisé est le chlorure de Sodium de Formule NaCl, il est composé par des cristaux cubiques inodores de couleur blanche, ses propriétés physico-chimique sont présentés dans les tableaux suivants :

**Tableau N°5** : Caractéristiques du NaCl

Formule chimique	NaCl
Masse molaire	58.45 g /mol
Masse volumique vraie ( à 20°C)	2.163 kg/dm
Point de fusion	802°C
Point d'ébullition	1413°C
Solubilité de Na Cl dans l'eau( à 15°C)	358g/kg d'eau

- Les tensio-actifs :

Les tensio-actifs qu'on a utilisés dans notre expérimentation sont : la lécithine de soja et le CTAB(bromure du cetyltriméthylammonium)

- La lécithine de soja sécrétée par le foie est présente dans notre corps à des taux souvent insuffisants pour lutter contre le cholestérol. Des études scientifiques ont démontrées que la lécithine de soja soutient l'action de la lécithine présente dans notre organisme face à une alimentation trop riche en graisses saturées, prévenant et aide à traiter l'hypercholestérolémie, l'une des causes des maladies cardiovasculaires. Elle contribue à émulsifier les graisses freinant ainsi leur absorption. Elle lutte ainsi contre le stress et la fatigue et stimule la mémoire. De plus elle constitue un apport en phosphore et en vitamine A et E. Cette substance se présente sous la forme d'une molécule : La phosphatidylcholine, c'est un phosphoglycéride (phospholipide dérivé du glycérol), elle peut être utilisée comme émulsifiant ou solubilisant dans plusieurs formes pharmaceutiques (injectable, orale ou dermique), en cosmétologie et en alimentation [30]. La lécithine de soja utilisée nous a été fournie par la société TSPPA ;
- Le CTAB est un tensio-actif cationique, il a la propriété de s'ioniser dans l'eau en donnant une partie hydrophile chargée positivement. Le cation cetylmmonium est un agent antiseptique efficace contre les bactéries et les moisissures [31].

**Tableau N°6:** Propriétés physicochimique du Bromure de Cetyltriméthylammonium

Formule moléculaire	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> Br N
Masse molaire	364.45 g/mol
Apparence	Poudre blanche
Point de fusion	237.243 °C

### III.2.2 La phase huileuse

L'huile utilisée est une huile de Soja alimentaire du nom commercial *Cévit*.

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.

#### Caractéristique de l'huile de Soja

Extraite des graines du Soja, l'huile de Soja est fluide, son goût est accentué et sa couleur est variable. Elle est très riche en vitamine A, D et E, ce qui lui donne la propriété d'être hypocholestérolémiant. En effet, la vitamine E est un excellent antioxydant qui empêche la formation d'agrégats lipidiques et qui équilibre le taux de cholestérol. L'huile de Soja contient également de l'acide linoléique et de la lécithine de Soja, lesquels interviennent dans le métabolisme des graisses et réduisent les risques d'hypertension. L'huile de soja protège aussi le système nerveux. Elle est préconisée en cas de nervosité, de diabète, fatigue, pour réduire les risques de problèmes cardio-vasculaires. Et pour contribuer à la protection des systèmes nerveux et cérébral. [32]

Le tableau suivant présente les différents composants de l'huile de Soja

**Tableau N°7 :** Principaux acides gras constitutifs de l'huile de Soja

Composants de l'huile de soja	Pourcentage%
Acide linoléique	50-57
Acide oléique	17-26
Acide palmitique	9-13
Acide alpha linoléique	5-10
Acide stéarique	3-6

Il existe d'autres acides qui se trouvent à l'état de trace dans la composition de l'huile de Soja. L'huile de soja doit être stockée dans des récipients en verre fermés, à l'abri de la

lumière, à une température ne dépassant pas 25 °C.

Le stockage prolongé de l'huile de soja à des températures élevées provoque la formation des acides gras libres par conséquent réduction du pH de l'émulsion

### III.3 Protocole du broyage de la Bentonite

La taille initiale des particules de Bentonite est de  $80\mu\text{m}$ , le broyage avec le broyeur à billes de type PM 100 (figure N°13) et le tamisage nous ont permis de réduire la taille de la bentonite, la taille des particules obtenues est inférieure à  $40\mu\text{m}$ , la granulométrie laser a permis de déterminer exactement la taille des particules qui est de  $29.04\mu\text{m}$  ( voir annexes)

Vitesse de broyage : 300 tr /min.

Temps de broyage : 20 minutes. (jusqu'à obtention de la quantité nécessaire pour la formulation)

Taille des billes utilisées : 10mm

Nature des billes : métalliques



**Figure N°13:** Broyeur A Billes De Type PM100

### III.4 Techniques de formulation :

#### III.4.1 Composition de l'émulsion

Pour la formulation de notre émulsion nous avons suivi le protocole décrit dans l'article 1 (référence 1)

La formule générale adoptée pour préparer 150g de l'émulsion de Pickering est la suivante :

Phases	Phase huileuse	Phase aqueuse 70%			
Produits	L'huile	Eau distillé	Bentonite	Na Cl	CTAB
proportions	30%	QSP 70%	Q1	Q2	Q3

Les pourcentages de 30% pour l'huile de soja et de 70% pour l'eau distillé ont été choisis pour éviter une inversion de phase.

Q1 ,Q2 et Q3 : quantité de bentonite , NaCl et CTAB à ajouter respectivement.

### III.4.2 Procédés de formulation :

- Préparation de la phase aqueuse

La bentonite est ajoutée dans l'eau distillée sous agitation mécanique avec une intensité de 670tr/min pendant une minute et trente seconde.

Le NaCl et la CTAB sont introduits petit à petit au bout d'une minute sous agitation mécanique avec la même intensité.

- La phase huileuse

Durant sept minutes, la phase huileuse est ajoutée lentement à la phase aqueuse sous agitation mécanique d'intensité de 670 tr/min, pour obtenir une émulsion de type (H/E).

- Homogénéisation

Afin d'avoir une formulation bien homogène ; on fait passer l'émulsion dans un homogénéiseur du type Ultra Turrax avec une intensité de 14500tr/min pendant 15 minutes. après cette étape l'émulsion est introduite dans des tubes et flacons en verre pour les différentes tests et contrôle. Ces échantillons doivent être conservés à température ambiante et dans un endroit sec.

Le nombre d'échantillon à préparer est défini par la méthodologie des plans d'expériences (MPE)

**Tableau N°8** : Les facteurs et leurs niveaux pour les formulations série N°1.

Facteurs \ Niveaux	-1	+1
Concentration de la Bentonite (%)	3	7
Concentration de Na Cl (%)	0.01	0.03
Concentration du tensioactif CTAB (%)	0.015	0.05

**Tableau N°9** : Les facteurs et leurs niveaux pour les formulations série N°2.

Facteurs \ Niveaux	-1	+1
Concentration de la Bentonite (%)	3	7
Concentration de Na Cl (%)	0.015	0.05
Concentration du tensioactif CTAB (%)	0.015	0.05

Il ya deux facteurs de différence entre les deux formulations :

- La quantité de sel
- Lors de la formulation de la série N°2 la Bentonite a été laissé auparavant 24h dans l'eau (pour assurer le mouillage des particules)

En plus de ces formulations, nous avons préparé une émulsion à base de lécithine de Soja pour comparer la stabilité entre celle-ci et les autres formulations.

La formulation a base de lécithine de soja contient (23) :

- 70% d'eau distillée
- 30% ml d'huile de Soja
- 5% de lécithine de Soja

### III.5 Méthodologie d'Optimisation

#### III.5.1 Notions Générales

Dans toute étude il est important de recenser les facteurs qui peuvent avoir éventuellement une influence sur le phénomène étudié. Pour ne pas éliminer certains facteurs, il faut éviter de procéder de manière arbitraire, nous avons utilisé une démarche expérimentale qui s'appelle la méthode des plans d'expériences (MPE), cette méthode aide l'expérimentateur dans la détermination des expériences à réaliser ainsi la compréhension et l'exploitation des résultats obtenus .

##### Objectifs de la méthode des plans d'expériences

- ✓ Chercher à déterminer et à établir les liens existant entre 2 types de variables la réponse et les facteurs) ;
- ✓ Comprendre les relations liant la réponse avec les facteurs, et celle des facteurs entre eux ;
- ✓ Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé ;
- ✓ Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un appareil de mesure ;
- ✓ 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.

##### La MPE utilise une terminologie précise qui est la suivante:

- ✓ Réponse : est la grandeur mesurée lors de l'essai ;
- ✓ Facteurs : est le paramètre que l'on fait varier au cours des essais ;
- ✓ Domaine de l'étude : la variation de chaque facteur est limitée par deux bornes,
- ✓ borne inférieur [niveau bas (-1)] et borne supérieur [niveau haut (+1)]. L'ensemble des valeurs que peut prendre un facteur entre les deux niveaux s'appelle domaine expérimentale;
- ✓ Matrice d'expérience : est un objet mathématique qui regroupe sous forme de variables codées (-1, +1) toutes les expériences réalisées, constituée de N lignes qui correspondent à N expériences et de K colonnes correspondent à K variables ;
- ✓ Plan d'expérimentation : correspond à la traduction de la matrice d'expériences en variables réelles ;

🚩 Avantage de la méthode des plans d'expériences

- ✓ Sélectionner et ordonner les essais afin d'identifier les effets des paramètres sur la réponse du produit ;
- ✓ Permet de très rapidement repérer les facteurs influant avec un minimum d'expériences;
- ✓ Optimise l'organisation des essais de façon à obtenir le maximum d'informations avec un minimum d'essais ;
- ✓ Minimise le coût d'obtention d'une information fiable ;
- ✓ Possibilité d'étudier un très grand nombre de facteurs.

### III.5.2 Présentation de l'étude

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

L'étude de surface de réponse permet le calcul de la valeur de chaque réponse en tout point de domaine expérimentale avec une même précision.

On utilise la matrice d'expérience composite, pour toute étude de surface de réponse il est nécessaire de réaliser des points au centre pour plusieurs raisons, exemple : obtenir une information sur la variabilité de la réponse. [34]

Une matrice composite comprend :

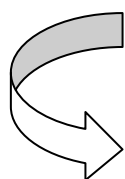
🚩 Une matrice factorielle  $2^k$ ,

- { Le  $k$  en exposant signifie qu'il y a  $k$  facteurs étudiés.
- { Le 2 indique le nombre de niveaux par facteur.

Pour notre étude, le nombre de facteurs ( $k$ ) est égale à 3 donc le nombre d'expériences  $N_f = 2^3 = 8$  expériences.

Le nombre d'essais à réaliser pour l'étude est calculé d'après la relation suivante :

$$N = N_f + N_a + N_0 \dots \dots \dots (4)$$



- $N_f = 8$  expériences (nombre d'expériences de matrice factorielle)
- $N_a = 2$  expériences (nombre de points étoiles) ;
- $N_0 = 7$  expériences (nombre de points au centre).

Une matrice axiale [  $\alpha$ , 0, 0,0.....], on ajoute 2K (K=3) points sur les axes (points étoiles), la valeur du point étoile est déterminée par l'équation (5).

$$\alpha = (Nf)^{1/4} \dots \dots \dots (5) \quad \longrightarrow \quad \alpha = (8)^{1/4} = 1,6817$$

🚩 Les points au centre.

On parle de plan composite centré car les points au centre sont situés sur les faces de cube.

Durant notre étude on a suivie les étapes de méthodologie suivante (20) :

- ✓ Définir les objectifs de l'étude ;
- ✓ Fixer les réponses, les facteurs qui peuvent être influant et le domaine d'intérêt ;
- ✓ Etablissement de la stratégie expérimentale :
- ✓ Matrice d'expérience
- ✓ Plan d'expérience et l'analyser pour vérifie que toutes les expériences sont réalisable et qu'il ne présente pas de danger.
- ✓ Interprétation des résultats ;
- ✓ Décision (conclusion).
- ✓ A laide de plusieurs logiciels spécifique, on peu construire un plan d'expérience qui consiste à sélectionner et ordonner les essais afin d'identifier, à moindres coûts, les effets de trois facteurs (quantité de l'argile, TA, sel) sur la réponse (la stabilité physique de l'émulsion de Pickering) ainsi l'interprétation des résultats.
- ✓ Dans notre étude, nous avons utilisé le logiciel Modde 6 version 6 , conçu par Umetrics AB.

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

- ✓ La concentration en particules solides (Bentonite) ;
- ✓ La concentration de tensioactif (CTAB);
- ✓ La quantité de sel (Na Cl)
- ✓ Nous avons maintenu constant d'autres facteurs tels que :
- ✓ Les proportions des deux phases huileuse (30%) et aqueuse (70%) ;
- ✓ La vitesse d'agitation à 670 tr/min ;
- ✓ La vitesse d'homogénéisateur 14500 tr/min ;

- ✓ La température qui est la température ambiante 20°C ;
- ✓ La nature de la phase huileuse (Huile de Soja).

L'équation (6) donne la réponse étudiée en fonction des facteurs expérimentaux :

Où :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3) + e \dots \dots \dots (6).$$

Y : La réponse étudiée.

$X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ : Facteurs à varier qui sont respectivement la concentration en particules solides, concentration en sel et la concentration en tensio-actif.

$e$  : L'erreur expérimentale.

Les Tableaux n°10 et n°11 donnent respectivement le plan d'expérience composite centré génère par le logiciel Modde 6 de la serie de formulation N°1 et N°2

**Tableau N°10** : Plan d'expérimentation pour les formulations de la série N°1

	<b>Argile (%)</b>	<b>Tensio-actif (%)</b>	<b>Sel (NaCl) (%)</b>
<b>Ech N° 1</b>	3	0.01	0.015
<b>Ech N° 2</b>	7	0.01	0.015
<b>Ech N° 3</b>	3	0.03	0.015
<b>Ech N° 4</b>	7	0.03	0.015
<b>Ech N° 5</b>	3	0.01	0.05
<b>Ech N° 6</b>	7	0.01	0.05
<b>Ech N° 7</b>	3	0.03	0.05
<b>Ech N° 8</b>	7	0.03	0.05
<b>Ech N° 9</b>	1.636	0.02	0.0325
<b>Ech N° 10</b>	8.364	0.02	0.0325
<b>Ech N° 11</b>	5	0.00318	0.0325
<b>Ech N° 12</b>	5	0.03682	0.0325
<b>Ech N° 13</b>	5	0.02	0.003065
<b>Ech N° 14</b>	5	0.02	0.061935
<b>Ech N° 15</b>	5	0.02	0.0325
<b>Ech N° 16</b>	5	0.02	0.0325
<b>Ech N° 17</b>	5	0.02	0.0325

**Tableau N°11** : Plan d'expérimentation pour les formulations de la série N°2

	<b>Argile(%)</b>	<b>Tensio-actif(%)</b>	<b>Sel (NaCl) (%)</b>
<b>Ech N° 1</b>	3	0.015	0.015
<b>Ech N° 2</b>	7	0.015	0.015
<b>Ech N° 3</b>	3	0.015	0.015
<b>Ech N° 4</b>	7	0.015	0.015
<b>Ech N° 5</b>	3	0.05	0.05
<b>Ech N° 6</b>	7	0.05	0.05
<b>Ech N° 7</b>	3	0.05	0.05
<b>Ech N° 8</b>	7	0.05	0.05
<b>Ech N° 9</b>	1.636	0.0325	0.0325
<b>Ech N° 10</b>	8.364	0.0325	0.0325
<b>Ech N° 11</b>	5	0.0325	0.0325
<b>Ech N° 12</b>	5	0.0325	0.0325
<b>Ech N° 13</b>	5	0.003065	0.003065
<b>Ech N° 14</b>	5	0.061935	0.061935
<b>Ech N° 15</b>	5	0.0325	0.0325
<b>Ech N° 16</b>	5	0.0325	0.0325
<b>Ech N°17</b>	5	0.0325	0.0325

Afin de rechercher la composition optimale d'une émulsion de Pickering stabilisée par ajout de particules d'argile, nous avons mis en œuvre un plan composite central afin de faire ressortir l'influence de chacun des ingrédients de la formule sur quelques propriétés physicochimiques traduisant cette stabilité.

Parmi celles-ci, nous avons mesuré le pH, la conductivité électrique, la viscosité apparente (mesurée à 63 tr/min à l'aide d'un viscosimètre de Brooks), la taille moyenne des particules (estimée à partir d'observations au microscope optique) et enfin le taux de sédimentation mesuré par le rapport volume « clair »/ volume total de l'émulsion, les échantillons stables ayant un rapport de 0.

Le plan composite centré a été choisi pour mener cette étude, car c'est celui qui est le plus adapté pour des études d'optimisation, les surfaces iso réponse permettant aisément de repérer les zones de concentration les plus favorables pour conférer à nos émulsions les meilleurs attributs du point de vue stabilité physique.

## IV-1 Caractérisation des émulsions de Pickering :

### IV-1 -1Aspect visuel

La couleur des différents échantillons est grisâtre. La stabilité physique peut être évaluée par le pourcentage de la hauteur clarifiée sur la hauteur totale de l'émulsion. Un échantillon stable sera caractérisé par un pourcentage Hauteur claire/ Hauteur totale égal à zéro.

Nous rappelons que le pourcentage de clarification est l'inverse de celui du crémage.

**Tableau N°12 :** Taux de clarification des formulations de la série N°1 (%)

	<u>J=0</u>	<u>J=3</u>	<u>Semaine1</u>	<u>Semaine2</u>	<u>Semaine3</u>	<u>Semaine4</u>
<b>Ech N° 1</b>	40.02	40.89	41.23	41.56	42.01	42.15
<b>Ech N° 2</b>	0	0	8.03	8.12	8.23	8.36
<b>Ech N° 3</b>	33.33	35.36	38.12	39.65	38.13	38.23
<b>Ech N° 4</b>	0	0	6.21	6.53	7.06	7.65
<b>Ech N° 5</b>	35.71	37.05	37.28	37.65	37.42	36.85
<b>Ech N° 6</b>	0	0	10.23	12.35	12.45	12.96
<b>Ech N° 7</b>	42.59	43.06	43.25	43.69	44.05	44.10
<b>Ech N° 8</b>	0	0	8.05	8.16	8.45	8.56
<b>Ech N° 9</b>	68.18	67.23	67.56	67.39	67.86	67.92
<b>Ech N° 10</b>	0	0	12.03	12.25	12.36	12.36
<b>Ech N° 11</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Ech N° 12</b>	0	0	12.96	12.98	13.02	13.05
<b>Ech N° 13</b>	0	0	5.12	5.26	5.37	5.39
<b>Ech N° 14</b>	0	0	17.15	17.25	17.30	17.38
<b>Ech N° 15</b>	0	0	5.09	5.14	5.21	5.34
<b>Ech N° 16</b>	0	0	14.09	14.12	14.15	14.20
<b>Ech N° 17</b>	0	0	7.34	7.38	7.41	7.34



**Figure N° 14 :** Aspect visuel des formulations de la série N°1, à J=0, après une semaine et après quatre semaines

D'après le tableau N° 12 nous remarquons qu'à J=0 toutes les émulsions ont un pourcentage de clarification nul seules les formulations N°1, 3,5,7 et 9 ont un pourcentage très remarquable.

Dés la semaine N°1 toutes les émulsions présentes un taux de clarification et seules l'émulsion N°11 est stable, celle-ci le restera au bout des 4 semaines

**Tableau N°13** : Taux de clarification des formulations de la série N°2 (%)

	<b><u>J=0</u></b>	<b><u>J=3</u></b>	<b><u>Semaine1</u></b>	<b><u>Semaine2</u></b>	<b><u>Semaine3</u></b>	<b><u>Semaine4</u></b>
<b>Ech N° 1</b>	11.36	12.67	12.98	13.02	13.38	13.67
<b>Ech N° 2</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Ech N° 3</b>	0	2.94	2.96	6.12	8.34	8.45
<b>Ech N° 4</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Ech N° 5</b>	14.4	14.56	14.87	15.34	15.68	15.90
<b>Ech N° 6</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Ech N° 7</b>	17.64	17.98	18.14	18.15	18.17	18.20
<b>Ech N° 8</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Ech N° 9</b>	38.96	39.02	39.30	39.45	39.51	39.75
<b>Ech N° 10</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Ech N° 11</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Ech N° 12</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Ech N° 13</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Ech N° 14</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Ech N° 15</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Ech N° 16</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Ech N° 17</b>	0	0	0	0	0	0

D'après le tableau N° 13 nous remarquons que à J=0, toutes les émulsions ont un pourcentage de clarification nul à l'exception des émulsions n°1 ,5,7 et 9 ont un taux de clarification assez important. L'émulsion n°3 s'est déstabilisée au bout du 3<sup>ème</sup> jour. Les autres, c'est-à-dire les émulsions 2,4, 6, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 et 17 sont restées stables au bout des 4 semaines. L'émulsion n°14 a fortement noirci. La contamination ne pouvant provenir que de l'argile.



**Figure N° 15 :** Aspect visuel des formulations de la série N°2, à J=0, après une semaine et après quatre semaines.

#### IV-1-2 Mesure du pH

Nous rappelons que dans les études des systèmes dispersés la mesure du pH est très indispensable pour les raisons suivantes : toute modification du milieu va se traduire par un changement du pH. Autrement dit, lorsque l'huile se dégrade, elle donne des acides gras (donc acidification du milieu).

Le pH également peut être à l'origine de chute ou augmentation de la viscosité du milieu. De façon générale, la mesure du pH va nous renseigner sur la stabilité chimique de la préparation.

Le tableau n° 14 (pour les formulations de la série N°1) et le tableau N° 15 (pour les formulations de la série N°2) regroupe les résultats des mesures du pH des dix sept essais au cours de stockage à la température ambiante.

Tableau N°14: mesure du pH pour les formulations de la série N°1

	<u>J=0</u>	<u>J=3</u>	<u>Semaine1</u>	<u>Semaine2</u>	<u>Semaine3</u>	<u>Semaine4</u>
Ech N° 1	9	8.33	8.39	8.24	8.03	7.85
Ech N° 2	8.88	8.30	8.27	8.18	8.12	7.98
Ech N° 3	8.51	8.25	8.22	8.25	8.07	7.94
Ech N° 4	8.43	8.29	8.22	8.18	8.08	7.96
Ech N° 5	8.35	8.29	8.03	8.10	7.97	7.67
Ech N° 6	8.46	8.32	8.34	8.36	8.23	8.08
Ech N° 7	8.33	8.29	8.33	8.27	8.13	7.92
Ech N° 8	8.20	8.18	8.12	8.03	8.00	7.82
Ech N° 9	8.40	8.25	8.20	8.08	8.01	7.89
Ech N° 10	8.13	8.06	8.07	7.95	8.00	7..98
Ech N° 11	8.60	8.45	8.40	8.10	8.10	7.94
Ech N° 12	8.39	8.30	8.31	8.12	8.13	7.89
Ech N° 13	8.18	7.95	7.93	7.90	7.79	7.76
Ech N° 14	7.95	7.95	8.00	7.89	7.80	7.80
Ech N° 15	8.24	8.16	8.21	8.05	8.01	7.99
Ech N° 16	8.36	8.33	8.27	8.15	8.07	8.01
Ech N° 17	8.35	8.34	8.20	7.93	7.90	8.02

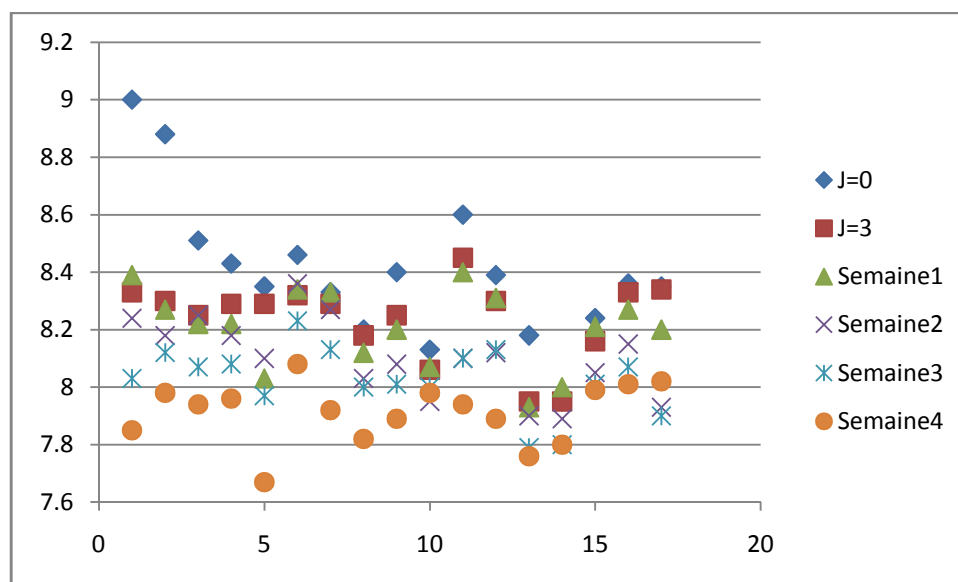
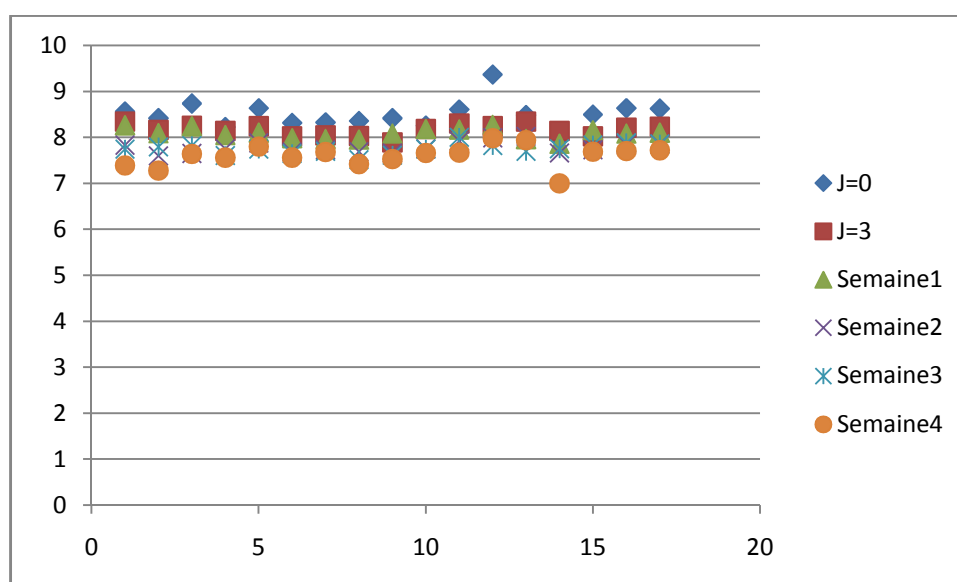


Figure N°16 : Variation du pH au cours du temps pour les formulations de la série N°1.

D'après le tableau N°14 et la figure N°16, le pH ne varie pas vraiment en fonction du temps ; pour toutes les expériences effectuées, il reste dans une plage allant de 7.67

**Tableau N°15** : Mesure Du pH Pour Les Formulations De La Série N°2.

	<u>J=0</u>	<u>J=3</u>	<u>Semaine1</u>	<u>Semaine2</u>	<u>Semaine3</u>	<u>Semaine4</u>
Ech N° 1	8.56	8.34	8.26	7.83	7.74	7.39
Ech N° 2	8.41	8.16	8.09	7.60	7.79	7.28
Ech N° 3	8.73	8.25	8.24	7.65	7.82	7.64
Ech N° 4	8.22	8.14	8.05	7.75	7.60	7.56
Ech N° 5	8.63	8.24	8.10	7.88	7.74	7.80
Ech N° 6	8.31	8.02	7.98	7.68	7.64	7.56
Ech N° 7	8.32	8.04	7.96	7.73	7.69	7.68
Ech N° 8	8.35	8.03	7.95	7.69	7.51	7.42
Ech N° 9	8.41	7.89	8.08	7.66	7.61	7.53
Ech N° 10	8.25	8.18	8.18	7.75	7.74	7.66
Ech N° 11	8.60	8.30	8.17	7.92	8.00	7.67
Ech N° 12	9.36	8.24	8.27	7.99	7.82	7.98
Ech N° 13	8.48	8.34	7.96	8.02	7.69	7.94
Ech N° 14	7.99	8.14	7.86	7.66	7.75	7.00
Ech N° 15	8.49	8.02	8.15	7.73	7.83	7.69
Ech N° 16	8.63	8.21	8.08	7.85	7.88	7.70
Ech N° 17	8.62	8.23	8.10	7.86	7.85	7.72

**Figure N°17** : Variation du pH au cours du temps pour les formulations de la série N°2.

D'après le tableau N°15 et la figure N°17 le pH ne varie pas vraiment en fonction du temps ; pour toutes les expériences effectuées, il varie entre 7.28 et 9.36 seulement et la variation de pH en fonction du temps n'est pas significative. L'huile ce n'est pas dégradée donc pas de variation de pH

### IV-1-3 Conductivité électrique

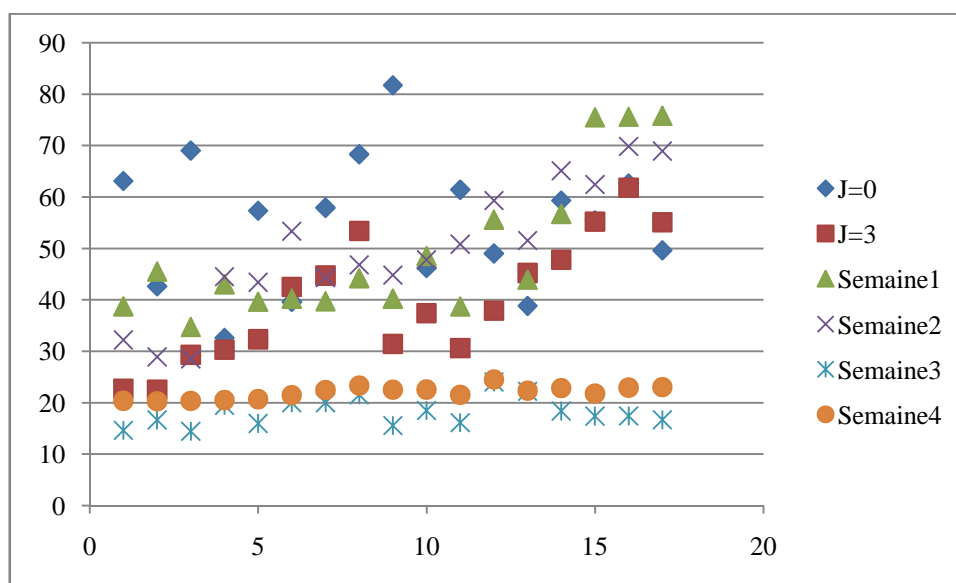
La conductivité électrique est un moyen de vérifier s'il y a inversion de phase au cours du temps, une émulsion H/E a une conductivité élevée tandis qu'une émulsion E/H présente une très faible conductivité [6].

Nous signalons, que la conductivité de l'eau distillée est de l'ordre de 100  $\mu\text{Sc}$  et celle de l'huile de soja est de 0,1  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (la conductivité électrique de l'eau distillée est 1000 fois plus grande que celle de l'huile).

Les valeurs de la conductivité électrique des émulsions en  $\mu\text{S cm}^{-1}$  sont regroupées dans le tableau N°16 (pour les formulations de la série N°1) et le tableau N°17 (pour les formulations de la série N°2)

**Tableau N°16:** Mesure de la Conductivité électrique ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) pour les formulations De La Série N°1.

	<u>J=0</u>	<u>J=3</u>	<u>Semaine1</u>	<u>Semaine2</u>	<u>Semaine3</u>	<u>Semaine4</u>
<b>Ech N° 1</b>	42	58	26.9	24.8	61	67.9
<b>Ech N° 2</b>	40	71	23.7	21.5	58	59.2
<b>Ech N° 3</b>	44.3	72	18.32	21.6	55.4	59.8
<b>Ech N° 4</b>	45.5	76	21.5	35.7	61.8	65.2
<b>Ech N° 5</b>	46.8	60	22.3	34.8	63.8	64.7
<b>Ech N° 6</b>	75.9	76	21.4	33.6	66.5	64.2
<b>Ech N° 7</b>	84.4	71.5	24.7	31	67	73.1
<b>Ech N° 8</b>	100.2	88.3	28	41.3	77.6	75.2
<b>Ech N° 9</b>	28.1	67	21.3	40.8	63.9	74.3
<b>Ech N° 10</b>	120.9	112	25.4	53.3	78.6	79.3
<b>Ech N° 11</b>	44.7	74.9	33.8	49.2	73.5	76.2
<b>Ech N° 12</b>	77.9	80.5	39.7	53.6	79.5	23.2
<b>Ech N° 13</b>	96	100	43.4	58.2	86.4	102.3
<b>Ech N° 14</b>	344	103	52.6	63.7	94.6	97.9
<b>Ech N° 15</b>	177.9	93.5	403	57.6	87.2	68.6
<b>Ech N° 16</b>	252	90.1	48.2	55.4	76.6	70.3
<b>Ech N° 17</b>	318	108.2	52.1	63	93	89.1



**Figure N°18 :** Variation de la conductivité électrique ( $\mu \text{ S cm}^{-1}$ ) au cours du temps pour les formulations de la série N°1.

Nous remarquons d'après le tableau N°16 et la figure N°18 que la conductivité électrique en fonction du temps n'est pas stable pour les dix sept essais ; elle varie dans un intervalle de  $[21, 30 - 344 \mu \text{ S cm}^{-1}]$  ;

Cependant les émulsions n'ont pas changé de sens, ils restent toujours des émulsions huiles dans l'eau.

Tableau N°17 : Mesure De La Conductivité Pour Les Formulations De La Série N°2

	<u>J=0</u>	<u>J=3</u>	<u>Semaine1</u>	<u>Semaine2</u>	<u>Semaine3</u>	<u>Semaine4</u>
Ech N° 1	63.1	22.7	38.7	32.2	14.6	20.38
Ech N° 2	42.6	22.5	45.5	28.9	16.64	20.31
Ech N° 3	69	29.3	34.7	28.5	14.43	20.35
Ech N° 4	32.6	30.3	43	44.5	19.47	20.52
Ech N° 5	57.3	32.3	39.6	43.4	15.95	20.69
Ech N° 6	39.6	42.5	40.2	53.3	19.99	21.46
Ech N° 7	57.9	44.7	39.7	44.3	20	22.46
Ech N° 8	68.3	53.4	44.2	46.8	21.5	23.34
Ech N° 9	81.7	31.4	40.2	44.8	15.53	22.53
Ech N° 10	46.2	37.4	48.5	47.8	18.45	22.56
Ech N° 11	61.4	30.6	38.7	50.8	16.11	21.55
Ech N° 12	49.0	37.9	55.6	59.3	24	24.5
Ech N° 13	38.8	45.2	43.9	51.5	22.2	22.34
Ech N° 14	59.3	47.8	56.7	65.1	18.38	22.83
Ech N° 15	55.4	55.2	75.5	62.4	17.38	21.78
Ech N° 16	62.6	61.8	75.6	69.8	17.43	22.93
Ech N° 17	49.6	55.1	75.8	68.9	16.68	23.03

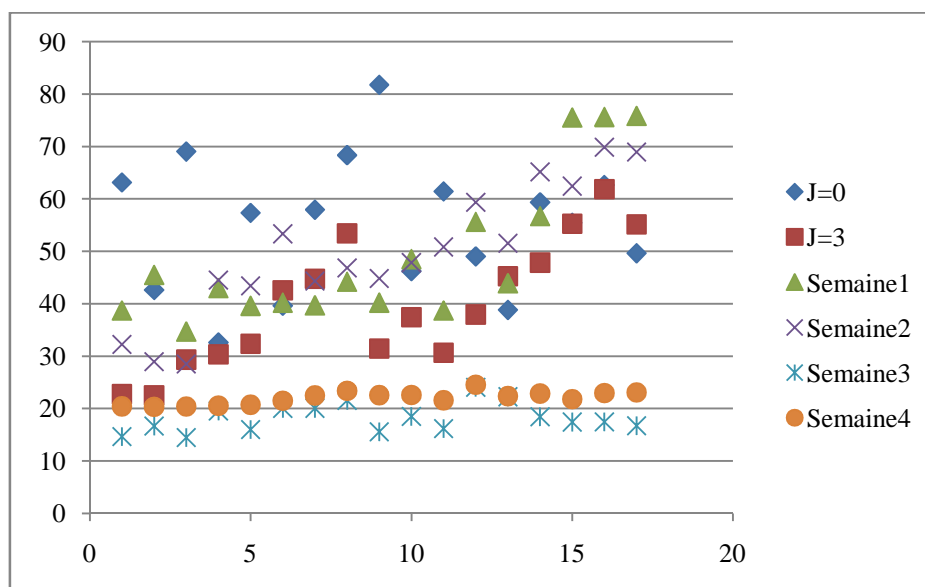


Figure N°19 : Variation de la conductivité électrique au cours du temps pour les formulations de la série N°2.

Nous remarquons d'après le tableau N°17 que la conductivité électrique en fonction du temps n'est pas stable pour les dix sept essais ; à  $t_0$  varie dans un intervalle de  $[14,43 - 81.7 \mu S cm^{-1}]$  ;

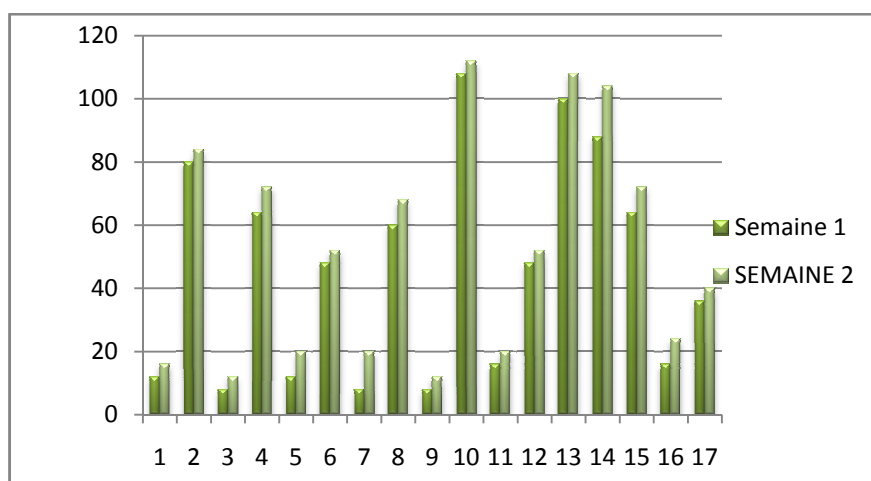
Cependant les émulsions n'ont pas changé de sens, ils restent toujours des émulsions huiles dans l'eau

#### IV-1.4 La viscosité

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.

**Tableau N°18:** Mesure de la viscosité dynamique (cP) pour les formulations de la série N°1.

	<u>J=0</u>	<u>J=3</u>	<u>Semaine1</u>	<u>Semaine2</u>	<u>Semaine3</u>	<u>Semaine4</u>
<b>Ech N° 1</b>	-----	-----	12	16	16	16
<b>Ech N° 2</b>	56	60	80	80	80	84
<b>Ech N° 3</b>	4	4	8	12	12	12
<b>Ech N° 4</b>	64	64	64	68	68	72
<b>Ech N° 5</b>	8	12	12	12	20	20
<b>Ech N° 6</b>	48	48	48	52	52	52
<b>Ech N° 7</b>	8	8	8	12	12	20
<b>Ech N° 8</b>	56	60	60	64	64	68
<b>Ech N° 9</b>	4	6	8	12	12	12
<b>Ech N° 10</b>	104	104	108	108	112	112
<b>Ech N° 11</b>	8	16	16	20	20	20
<b>Ech N° 12</b>	44	44	48	52	52	52
<b>Ech N° 13</b>	96	96	100	104	104	108
<b>Ech N° 14</b>	84	88	88	92	104	104
<b>Ech N° 15</b>	60	60	64	68	72	72
<b>Ech N° 16</b>	12	12	16	18	24	24
<b>Ech N° 17</b>	32	36	36	40	40	40

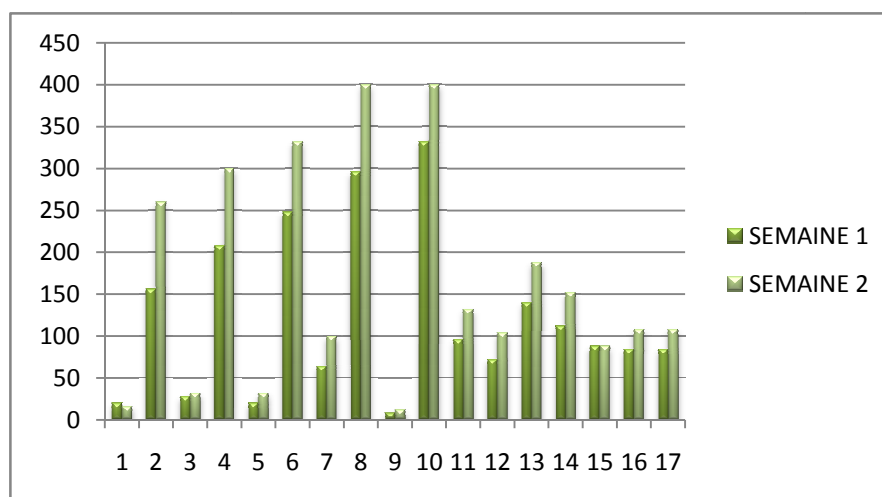


**Figure N°20 :** Histogramme représentant la variation de la viscosité dynamique (cP) dans l'intervalle (semaine 1-semaine 4) pour les formulations de la série N°2.

Nous remarquons que les émulsions les plus visqueuses sont les émulsions n° 2,4, 8,10 13,14 ,15 contenant un taux élevé de bentonite . Ainsi les émulsions les moins visqueuses sont les émulsions n° 1, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 11, 13, 15, 16 et 17. L'émulsion n° 12 est de viscosité moyenne par rapport aux deux groupes cités ci-dessus.

**Tableau N°19:** Mesure de la viscosité dynamique (cP) pour les formulations de la série N°2.

	<u>J=0</u>	<u>J=3</u>	<u>Semaine1</u>	<u>Semaine2</u>	<u>Semaine3</u>	<u>Semaine4</u>
<b>Ech N° 1</b>	28	16	20	28	8	16
<b>Ech N° 2</b>	124	160	156	176	204	260
<b>Ech N° 3</b>	12	20	28	28	36	32
<b>Ech N° 4</b>	224	212	208	212	248	300
<b>Ech N° 5</b>	20	28	20	40	20	32
<b>Ech N° 6</b>	264	244	248	252	312	332
<b>Ech N° 7</b>	80	56	64	96	100	100
<b>Ech N° 8</b>	356	284	296	296	352	400
<b>Ech N° 9</b>	24	4	8	24	24	12
<b>Ech N° 10</b>	360	340	332	296	368	400
<b>Ech N° 11</b>	56	80	96	120	124	132
<b>Ech N° 12</b>	68	68	72	100	100	104
<b>Ech N° 13</b>	124	136	140	168	156	188
<b>Ech N° 14</b>	136	100	112	112	112	152
<b>Ech N° 15</b>	92	56	88	88	88	88
<b>Ech N° 16</b>	72	76	84	112	112	108
<b>Ech N° 17</b>	92	76	84	112	112	108



**Figure N°21 :** Histogramme représentant la variation de la viscosité dynamique (cP) dans l'intervalle (semaine 1-semaine 4) pour les formulations de la série N°2.

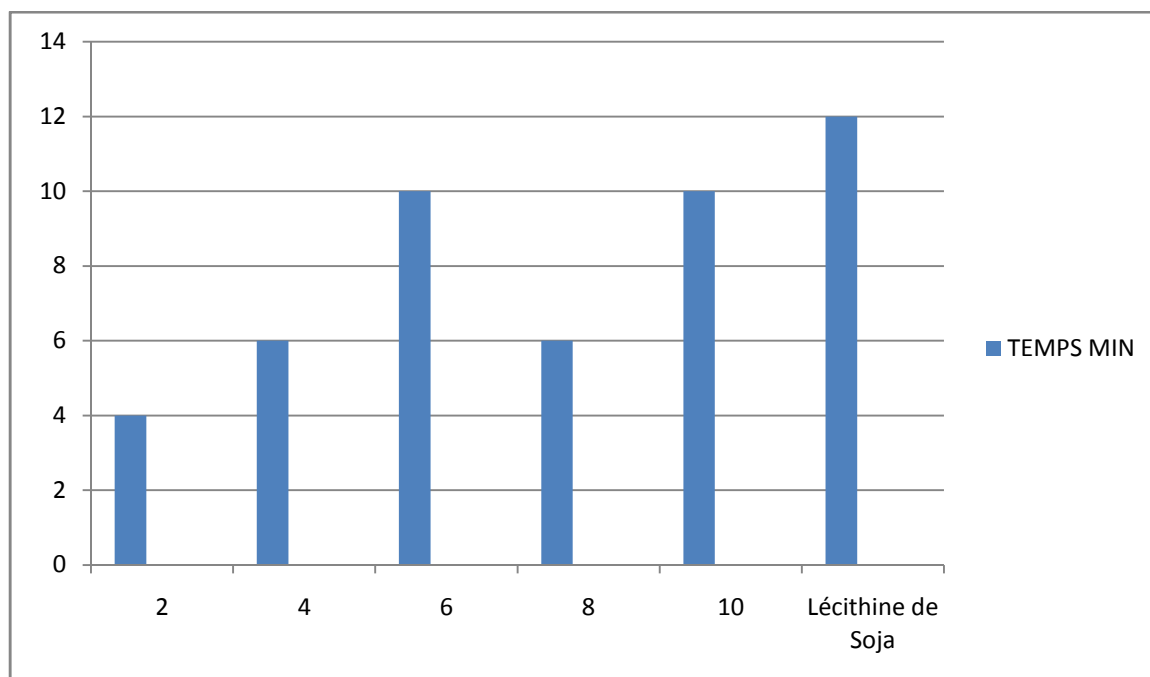
Nous remarquons aussi que les émulsions les plus visqueuses sont les émulsions N° 2,4, 6, 8,10 contenant un taux de Bentonite élevé. Ainsi les émulsions les moins visqueuses sont les émulsions N° 1, 3, 5, 7, 9, 12, 13, 15, 16 et 17.

#### IV-1.5 Stabilité à la centrifugation

Après un mois de stabilité à la température ambiante, la résistance à la centrifugation est effectuée uniquement pour les tubes restant stables. La vitesse de centrifugation est de 1000tr/min

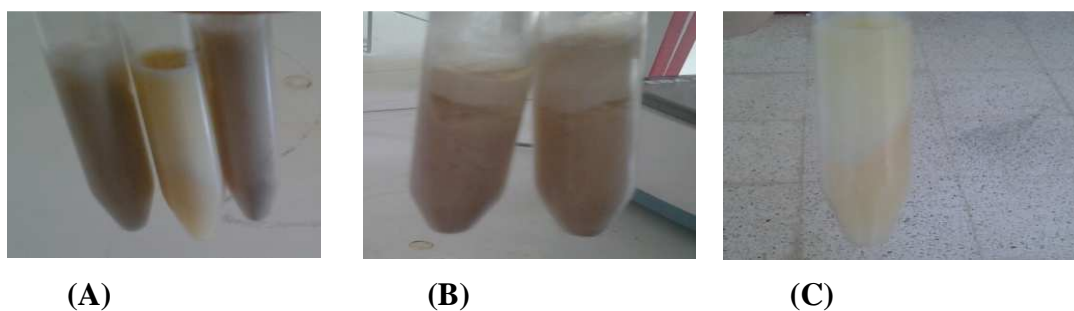
**Tableau N°20:** Temps de résistance à la centrifugation.

N° d'échantillons	Temps (min)
(2)	Déstabilisation après 4 min
(4)	Déstabilisation après 6 min
(6)	Déstabilisation après 10 min
(8)	Déstabilisation après 6 min
(10)	Déstabilisation après 10 min
<b>Emulsion à base de lécithine de soja</b>	Déstabilisation après 12 min



**Figure N° 22 :** Temps Résistance à la centrifugation (**min**).

Nous remarquons que les formulation N°6 , N°10 ont un temps de résistance à la centrifugation =10 min proche de celui de l'émulsion à base de lécithine de Soja la différence peut s'expliquer par la présence de particules solides de Bentonite qui tendent à sédimenter .



**Figure N°23 :** (A) formulation N°6 et N°10 et la formulation a base de lécithine de Soja après 8 min de centrifugation, (B) formulation N°6 et N°10 après 10 min de centrifugation, (C) formulation de lécithine de Soja après 12min de centrifugation.

#### IV-1-6 Taille des gouttelettes :

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 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.

De nombreux facteurs influence la taille et la distribution des globules au cours de l'émulsification. Parmi les plus importants, signalons :

- ✓ la nature et la concentration du surfactif ;
- ✓ le mode d'addition des phases, et des émulsifs lors de l'émulsification ;
- ✓ l'intensité et la durée d'agitation ;
- ✓ La température.

**Tableau N°21** : Taille des particules des de la série de formulations N°1

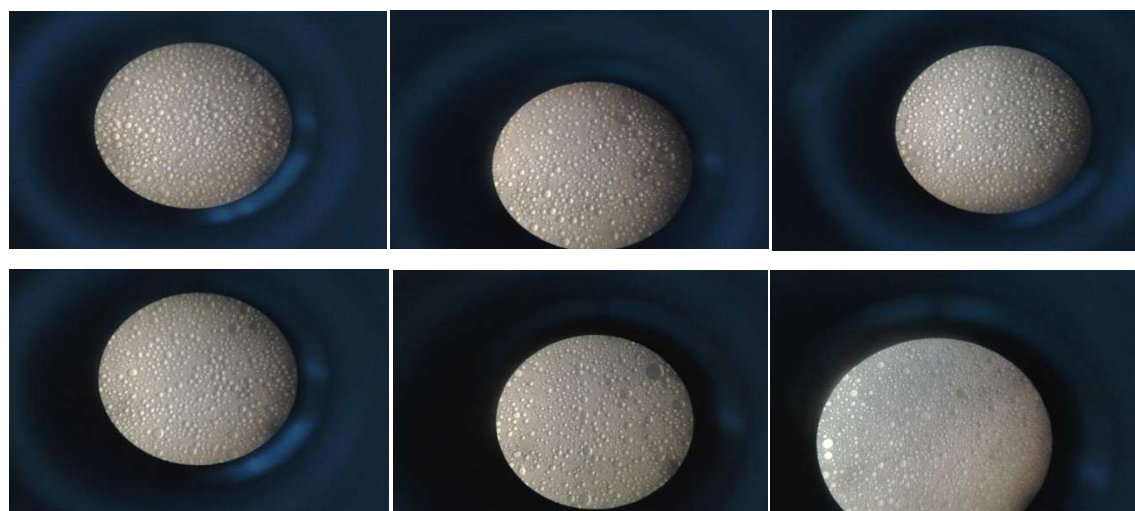
	<b>J=0</b>	<b>J=3</b>	<b>Semaine1</b>	<b>Semaine2</b>	<b>Semaine3</b>	<b>Semaine4</b>
<b>Ech N° 1</b>	23,3	23,3	13,3	50,0	40,0	16,6
<b>Ech N° 2</b>	16,6	13,3	20,0	23,3	20,0	13,3
<b>Ech N° 3</b>	16,6	16,6	20,0	26,6	20,0	20,0
<b>Ech N° 4</b>	45,0	26,6	20,0	23,3	26,6	13,3
<b>Ech N° 5</b>	20,0	23,3	13,3	40,0	26,6	16,6
<b>Ech N° 6</b>	16,6	16,6	10,0	20,0	16,6	16,6
<b>Ech N° 7</b>	23,3	10,0	16,6	23,3	36,6	13,3
<b>Ech N° 8</b>	13,3	13,3	16,6	30,0	13,3	10,0
<b>Ech N° 9</b>	26,6	16,6	16,6	26,6	50,0	30,0
<b>Ech N° 10</b>	20,0	20,0	20,0	20,0	13,3	16,6
<b>Ech N° 11</b>	13,3	16,6	13,3	23,3	16,6	13,3
<b>Ech N° 12</b>	06,6	16,6	20,0	23,3	16,6	06,6
<b>Ech N° 13</b>	10,0	20,0	06,6	20,0	23,3	16,6
<b>Ech N° 14</b>	13,3	13,3	10,0	13,3	16,6	16,6
<b>Ech N° 15</b>	10,0	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6
<b>Ech N° 16</b>	10,0	16,6	13,3	13,3	16,6	16,6
<b>Ech N° 17</b>	10,0	16,6	1,00	1,66	13,3	16,6

D'après le tableau n° 21 nous remarquons que la taille des particules ne dépasse pas 50  $\mu\text{m}$  . , pour l'émulsion N°11 ayant l'aspect visuelle le plus stable la taille des gouttelettes est de 13,3 $\mu\text{m}$

**Tableau N° 22** : Taille des particules de la série de formulations N°2.

	<b>J=0</b>	<b>J=3</b>	<b>Semaine1</b>	<b>Semaine2</b>	<b>Semaine3</b>	<b>Semaine4</b>
<b>Ech N° 1</b>	20,00	30,00	40,00	13,33	16,66	13,33
<b>Ech N° 2</b>	13,33	13,33	13,33	6,66	6,66	6,66
<b>Ech N° 3</b>	13,33	13,33	40,00	10,00	13,33	13,33
<b>Ech N° 4</b>	13,33	16,66	13,33	10,00	6,66	6,66
<b>Ech N° 5</b>	10,00	26,66	50,00	13,33	10,00	6,66
<b>Ech N° 6</b>	16,66	16,66	16,66	6,66	6,66	6,66
<b>Ech N° 7</b>	16,66	16,66	30,00	16,66	30,00	10,00
<b>Ech N° 8</b>	10,00	10,00	13,33	6,66	6,66	6,66
<b>Ech N° 9</b>	16,66	23,33	50,00	13,33	16,66	16,66
<b>Ech N° 10</b>	10,00	10,00	10,00	6,66	16,66	6,66
<b>Ech N° 11</b>	10,00	13,33	16,66	16,66	13,33	6,66
<b>Ech N° 12</b>	13,33	13,33	13,33	6,66	10,00	6,66
<b>Ech N° 13</b>	10,00	13,33	13,33	10,00	16,66	6,66
<b>Ech N° 14</b>	6,66	6,66	10,00	6,66	16,66	6,66
<b>Ech N° 15</b>	6,66	6,66	13,33	6,66	3,33	6,66
<b>Ech N° 16</b>	6,66	10,00	10,00	6,66	6,66	3,33
<b>Ech N° 17</b>	6,66	10,00	13,33	3,33	6,66	6,66

D'après le tableau n° 21 nous remarquons que la taille des particules ne dépasse pas 50  $\mu\text{m}$  et les émulsions qui ont l'aspect visuelle le plus stable sont celles qui présentent les tailles les plus petites, en particulier les émulsions contenant un pourcentage de Bentonite plus au moins élevé comme l'émulsion n° 2, 4,6, 8, 10, 11,12, 13, 14, 15, 16 et 17.



**Figure N°24:** Les formulations N°2, 4, 6, 8,10 et la formulation a base de lécithine de Soja (respectivement de gauche a droite et de haut en bas) au microscope photonique agrandissement \*10.

#### IV-2 Caractérisation de l'émulsion à base de lécithine de soja

**Tableau N°23:** Résultats de la caractérisation physico-chimique de l'émulsion à base de lécithine de Soja.

	<b>J=0</b>	<b>J=3</b>	<b>Semaine 1</b>	<b>Semaine 2</b>
<b>pH</b>	7.30	8 .07	7.99	7.90
<b>Viscosité</b>	110	356	400	400
<b>Conductivité</b>	79.5	56.5	45.6	23.4
<b>Taille des gouttelettes</b>	5,00	3 ,00	3 ,00	3 ,00

#### IV-3 Comparaison des émulsions de Pickering à l'émulsion à base de lécithine de Soja

La Comparaison des émulsions de Pickering à l'émulsion à base de lécithine de Soja se fera sur les deux critères les plus importants : la viscosité et la taille des gouttelettes.

Nous remarquons que la viscosité des formulations N°2, 4, de la série N°2 se rapproche de la viscosité de l'émulsion à base de lécithine de Soja et la viscosité des formulations N°8 et N°10 est équivalente à celle de l'émulsion à base de lécithine de Soja à savoir 400 cP (centi Poise)

La tailles des gouttelettes la formulation N°16 de la série N°2 qui est de 3,33  $\mu\text{m}$  est équivalente à la taille des gouttelettes de l'émulsion à base la lécithine de Soja.

La taille des gouttelettes des formulation N°2 ,4,6,8,10,11,12,13,14,15,16 et 17 se rapproche de celle de l'émulsion à base de lécithine de Soja.

#### IV-4 Analyse des résultats avec Modde 6 pour la série N° 02

Le tableau N°24 représente le plan composite centré donné par le logiciel. Les réponses étudiées sont les suivantes : pH, conductivité électrique, viscosité dynamique, taille des gouttelettes et le taux de clarification.

L'analyse des résultats a été effectuée à l'aide du logiciel Modde 6 version (2001), conçu par Umetrics AB

**Tableau N°24 :** Plan composite centré avec les réponses étudiées.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Exp No	Exp Name	Run Order	Incl/Excl	argile	Tensioactif	Sel	Taux clarif	pH	Conductivité	viscosité	Taille particules
1	N1	7	Incl	-1	-1	-1	13,67	7,39	20,38	16	13,33
2	N2	1	Incl	1	-1	-1	0	7,28	20,31	260	6,66
3	N3	16	Incl	-1	1	-1	8,45	7,64	20,35	32	13,33
4	N4	12	Incl	1	1	-1	0	7,56	20,52	300	6,66
5	N5	2	Incl	-1	-1	1	15,9	7,8	20,69	32	6,66
6	N6	11	Incl	1	-1	1	0	7,56	21,46	332	6,66
7	N7	14	Incl	-1	1	1	18,2	7,68	22,46	100	10
8	N8	17	Incl	1	1	1	0	7,42	23,34	400	6,66
9	N9	13	Incl	-1,682	0	0	39,75	7,53	22,53	12	16,66
10	N10	15	Incl	1,682	0	0	0	7,66	22,56	400	6,66
11	N11	10	Incl	0	-1,682	0	0	7,67	21,55	132	6,66
12	N12	8	Incl	0	1,682	0	0	7,98	24,5	104	6,66
13	N13	6	Incl	0	0	-1,682	0	7,94	22,34	188	6,66
14	N14	4	Incl	0	0	1,682	0	7	22,83	152	6,66
15	N15	3	Incl	0	0	0	0	7,69	21,78	88	6,66
16	N16	9	Incl	0	0	0	0	7,7	22,93	108	3,33
17	N17	5	Incl	0	0	0	0	7,72	23,03	108	6,66

#### IV-4-1 Résumé des effets

Les effets des différents ingrédients sur les propriétés étudiées sont résumés dans le Tableau N°25 ci-dessous.

Dans ce tableau, les effets représentent la variation de la réponse lorsqu'un facteur passe de son niveau inférieur (-1) à son niveau supérieur (+1), tous les autres facteurs étant fixés à leur niveau moyen (0).

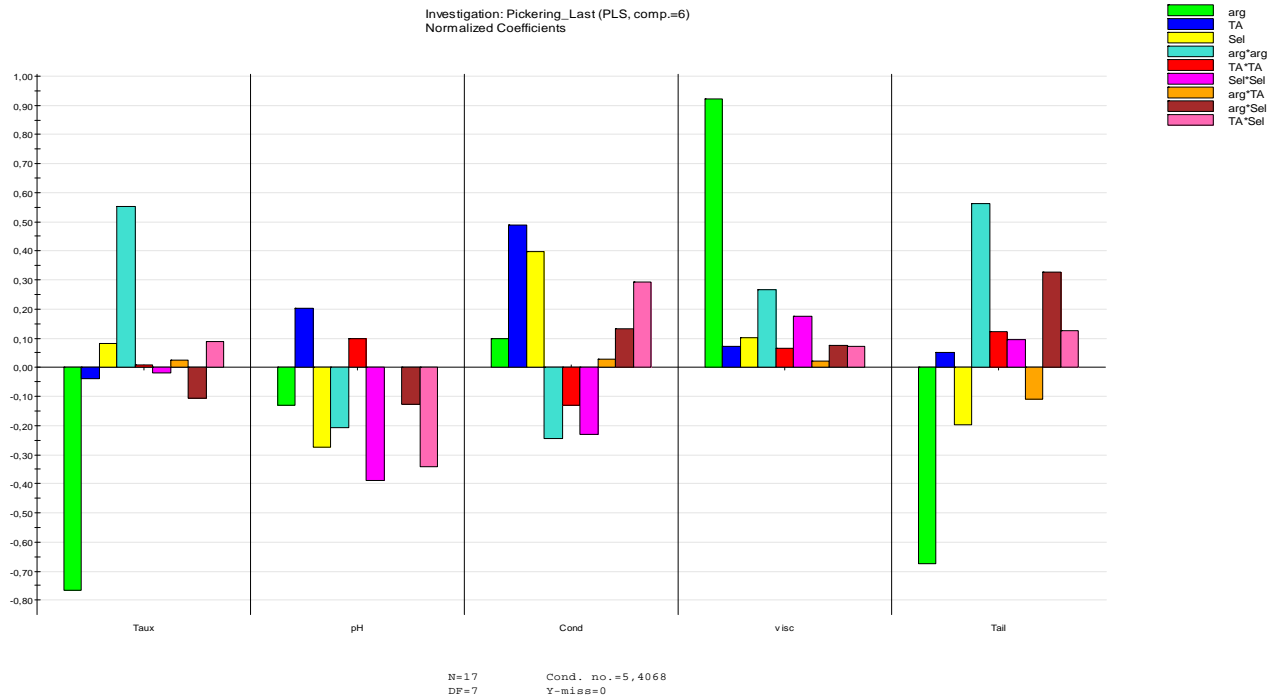
**Tableau N°25:** Effets des ingrédients sur les propriétés de l'émulsion.

	EFFETS SUR				Taux clarif
	pH	CONDUCT	VISC	TAILLE	
<b>Sel</b>	-0,14	1,06	29	-1,43	1,88
<b>Sel*Sel</b>	-0,21	-0,67	54	0,75	-0,48
<b>Arg</b>	-0,07	0,26	258	-4,89	-17,96
<b>Sel*TA</b>	-0,19	0,85	22	0,96	2,24
<b>TA*TA</b>	0,05	-0,37	19	0,96	0,21
<b>Arg*TA</b>	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,09	6	-0,85	0,66
<b>Arg*Arg</b>	-0,12	-0,71	80	4,42	14,01
<b>Arg*Sel</b>	-0,07	0,38	23	2,58	-2,71
<b>TA</b>	0,10	1,30	20	0,36	-0,88

#### IV-4-2 Coefficients de corrélation

La Figure n° 7 présente les coefficients de corrélation pour toutes les réponses et montre sur un seul graphique de quelle manière les différents facteurs affectent les réponses.

Afin de rendre les coefficients comparables lorsque les réponses sont dans des domaines différents, ces coefficients ont été « normalisés », c'est-à-dire qu'ils ont été divisés par l'erreur quadratique (standard déviation) de leurs réponses respectives.



**Figure N°25:** Représentation groupée des coefficients de corrélation normalisés.

Tous ces coefficients ne sont pas nécessairement significatifs au seuil de 5%. Modde 6 permet aisément de repérer ceux qui ne le sont pas. Le tracé des coefficients (coefficient plot) pour chacune des réponses est donné sur les Figures N°25, N°26, N°27, N°28, N°29.

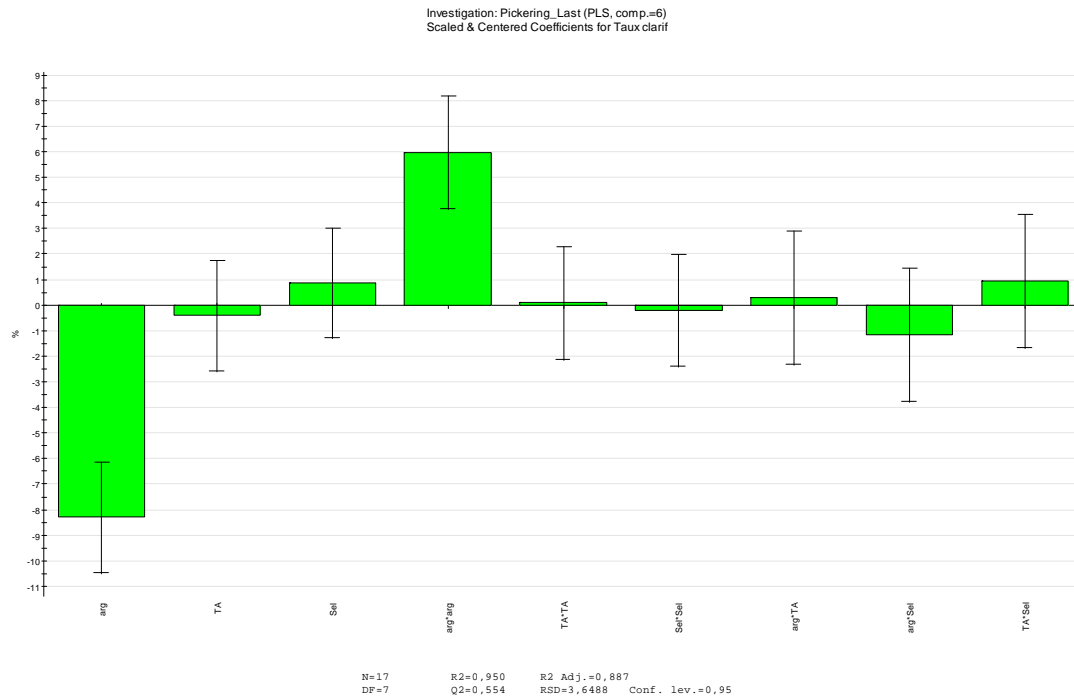


Figure N°26 : Tracé des coefficients (coefficient plot) pour le taux de clarification

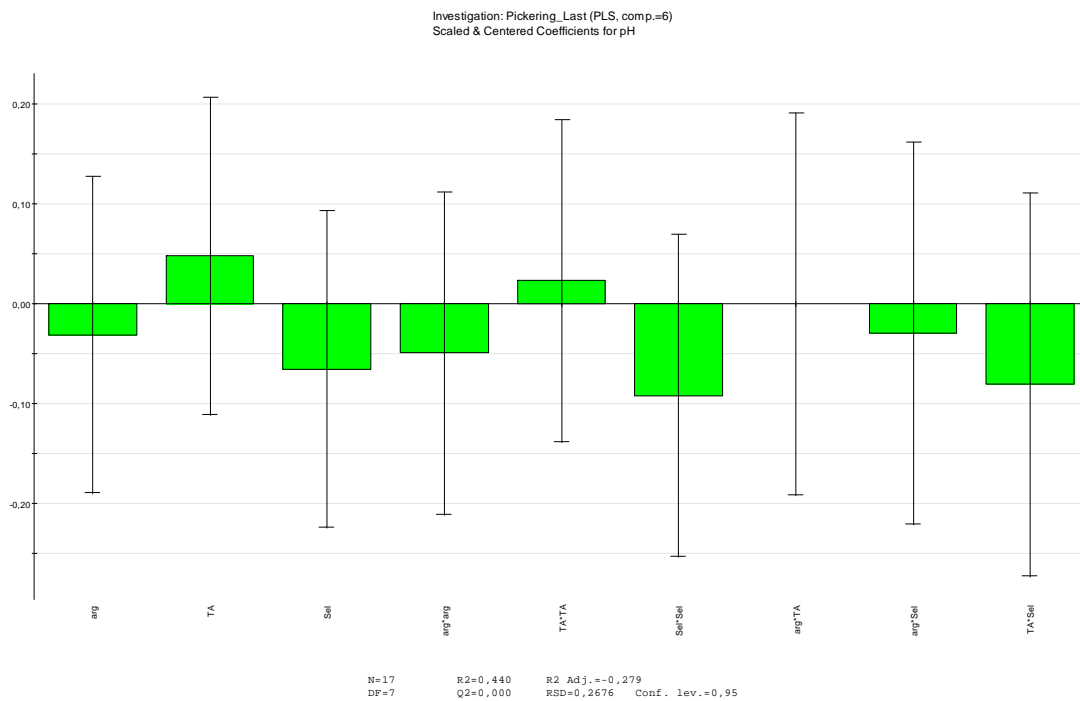


Figure N°27 : Tracé des coefficients (coefficient plot) pour le pH

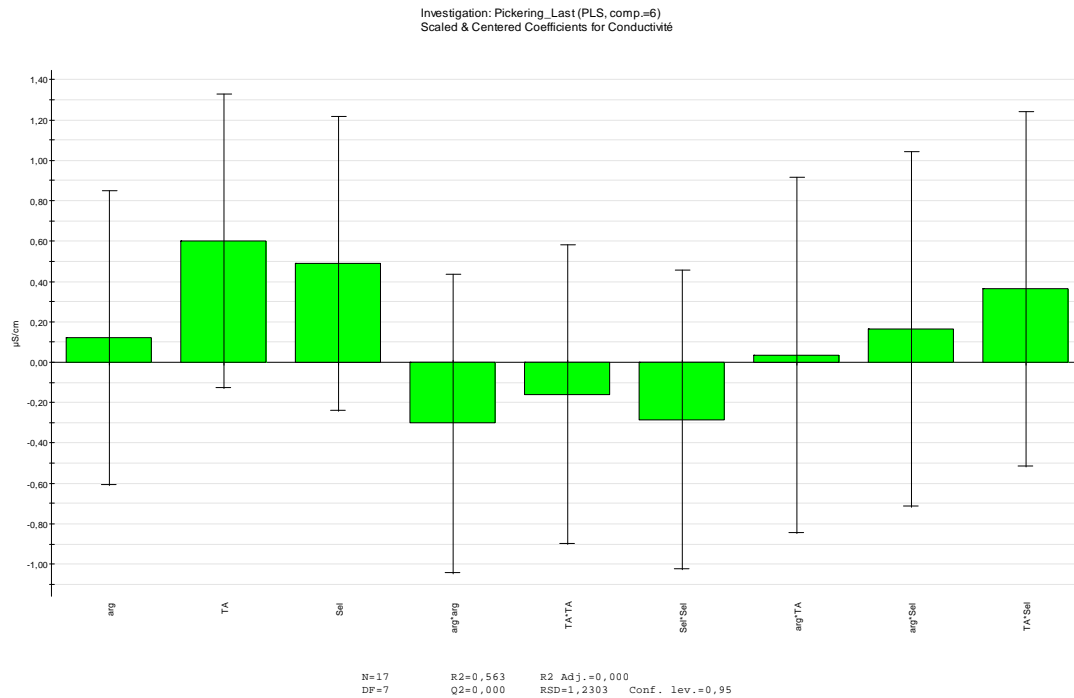


Figure N°28 : Tracé des coefficients (coefficient plot) pour la conductivité

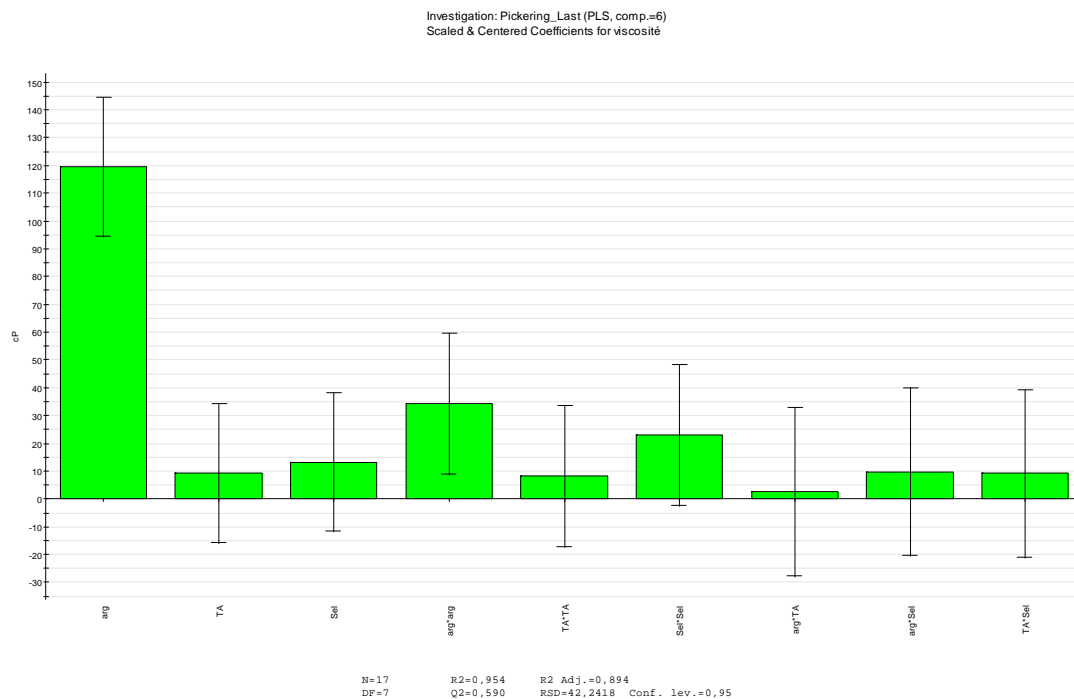
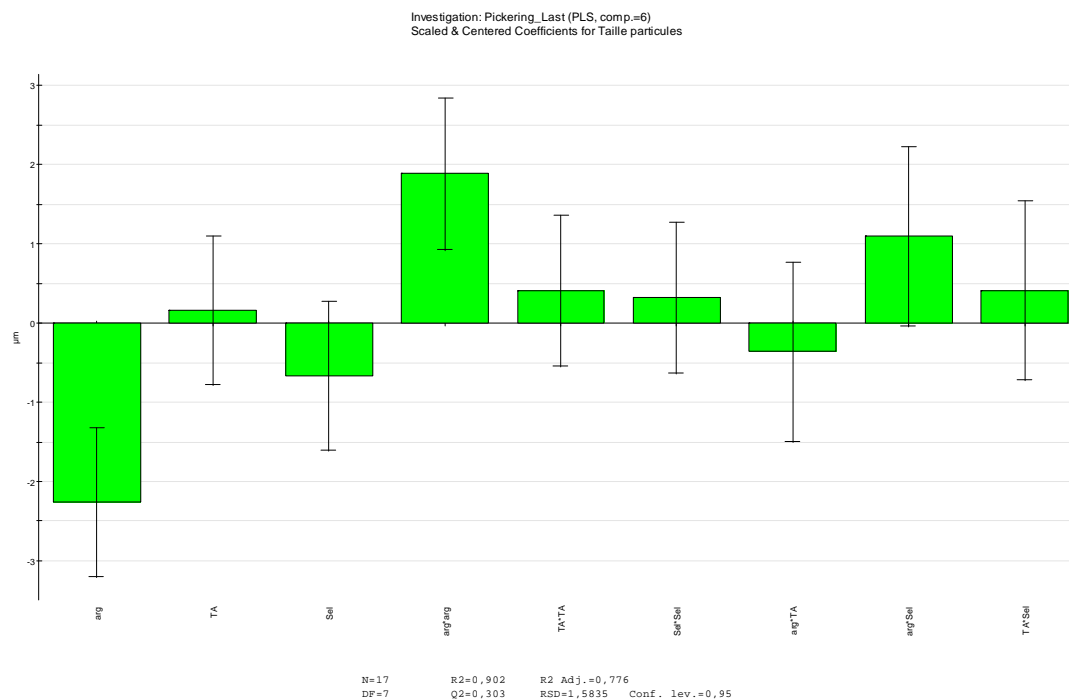


Figure N°29 : Tracé des coefficients (coefficient plot) pour la viscosité



**Figure N°30. :** Tracé des coefficients (coefficient plot) pour la taille des particules

#### IV-4-2 Interprétation des ces courbes

Ces coefficients mesurent la variation de la réponse lorsque le facteur passe du niveau moyen (0) au niveau +1, tandis que tous les autres facteurs sont maintenus à leurs niveaux moyens (0).

Le coefficient est significatif lorsque l'intervalle de confiance (matérialisé par la barre verticale) ne coupe pas l'axe horizontal (zéro).

Ainsi, pour le taux de clarification, seuls les termes ARG et ARG<sup>2</sup> ont un effet significatif. On voit que l'argile fait diminuer le taux de clarification, contribuant ainsi à une meilleure stabilité (résultat prévisible).

Le pH n'est influencé par aucun des facteurs étudiés. Le pH est resté stable dans une fourchette comprise entre 7 et 8. Le pH reste un bon indice pour le contrôle de la stabilité des systèmes dispersés, car toute dérive du pH est un signe précurseur d'une dégradation qui conduit inévitablement vers une séparation de phases.

La même conclusion peut être faite pour la conductivité qui est restée dans une plage de valeur étroite (20-24 µS/cm). Ce résultat paraît tout de même surprenant le sel a généralement une influence marquée sur la conductivité électrique. Notons que la concentration en NaCl a varié dans une plage relativement faible, entre 0,015 % et 0,05 %.

Dans l'étude des émulsions, le contrôle de la conductivité sert surtout à détecter toute inversion de phase, très préjudiciable à la stabilité du système.

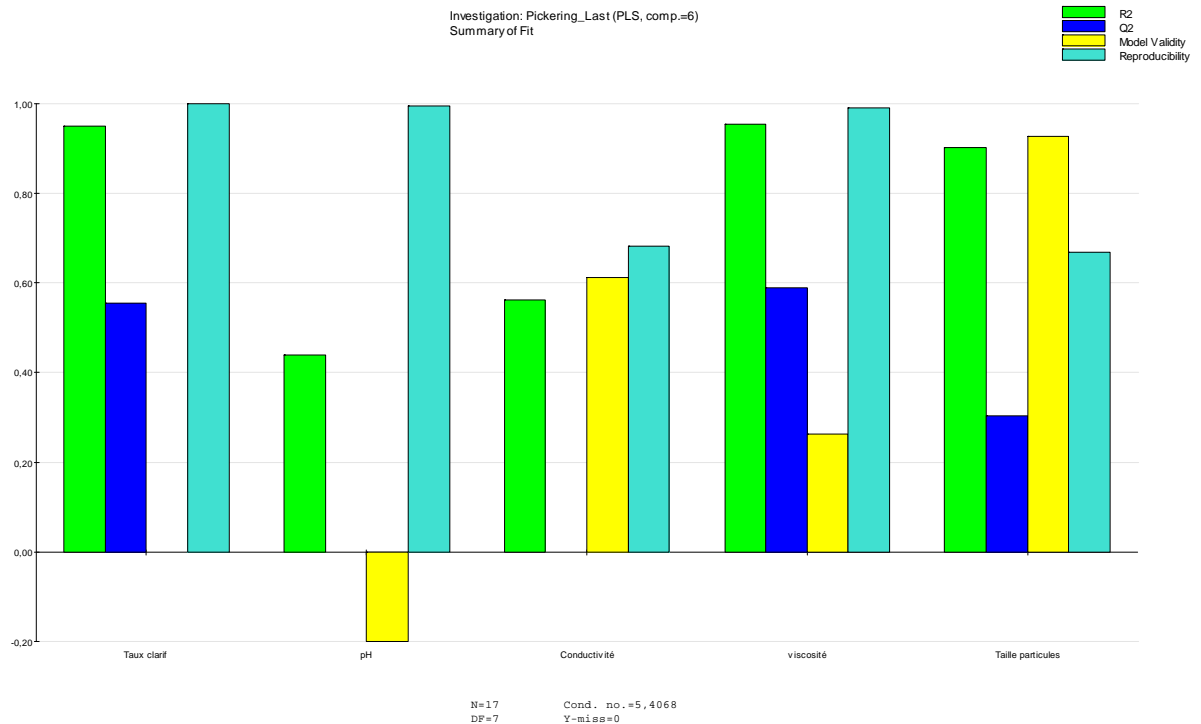
Pour la viscosité, seul l'argile (termes linéaire et quadratique) montre un effet significatif. Ce résultat est prévisible, l'argile, en plus d'enrober les gouttelettes avec ses particules, est un agent viscosifiant et détermine les propriétés rhéologique du système. Les émulsions les plus stables sont celles qui contiennent des proportions importantes d'argile. Nos résultats montrent que toutes les émulsions ayant une teneur supérieure ou égale à la valeur du centre (5%) sont stables.

Comme pour la viscosité, seul l'argile (termes linéaire et quadratique) montre un effet significatif sur la taille des particules. La présence d'argile diminue la taille des particules, les gouttelettes enrobées par l'argile étant empêchées de coalescer avec leurs voisines.

#### IV-4-3 Modélisation des réponses étudiées

En vue de visualiser sur un même graphe la qualité de la modélisation des réponses étudiées, la figure aa ci-dessous donne pour chacune des réponse, sous forme de quatre barres, des indicateurs de cette qualité.

- La barre  $R^2$ , en vert, représente le pourcentage de variation de la réponse expliquée par le modèle  $R^2$  est une mesure de l'ajustement de la réponse. Plus  $R^2$  est grand meilleur est le modèle ;
- La barre Q2 (en bleu foncé) traduit la capacité du modèle à traduire la réponse. Plus ce Q2 est élevé, plus le modèle peut prédire la réponse. Nous voyons d'après la figure N°13, qu'il n'y a aucun intérêt à chercher à modéliser le pH et la conductivité qui présentent des Q2 insignifiants de même que la taille des particules qui montre un Q2 médiocre.
- La barre « Validité du Modèle » (en jaune) : Lorsque cette barre est supérieure à 0,25, il n'y a pas de manque d'ajustement (*lack of fit*), c'est-à-dire que l'erreur du modèle est du même ordre de grandeur que l'erreur pure (reproductibilité des mesures) ; il y a manifestement un manque d'ajustement pour le taux de clarification et le pH.
- La barre « Reproductibilité » en bleu clair traduit la qualité de la reproductibilité des mesures effectuées au centre du domaine exploré. Plus cette barre est élevée, meilleure est cette reproductibilité



**Figure N°31** : Résumé des caractéristiques d'ajustement des réponses étudiées

En excluant les facteurs non significatifs, nous obtenons les modèles suivants, pour la viscosité et la taille des particules :

a) Modèle pour la Viscosité

$$\text{Viscosité (cP)} = 137 + 119,37 \text{ ARG} + 27,30 \text{ ARG}^2 \quad (\text{R}^2 = 0,90)$$

b) Modèle pour la Taille des particules

$$\text{Taille } (\mu\text{m}) = 6,4 - 2,27 \text{ ARG} + 1,72 \text{ ARG}^2 \quad (\text{R}^2 = 0,75)$$

Ces deux réponses étant décrites par un seul facteur (ARG, termes linéaire et quadratique), il n'y a pas lieu de tracer de courbes iso-réponse

#### IV-4-4 Phase d'optimisation

A titre purement didactique, nous avons utilisé les options offertes par le logiciel Modde 6 pour rechercher une formule optimale. Les propriétés désirées pour la formule sont les suivantes :

Une viscosité maximum avec une valeur ciblée (target) de 400 cP (la valeur la plus forte enregistrée durant nos essais);

Un taux de clarification minimal avec une valeur ciblée égale à zéro (pas de séparation de phase).

Les réponses qui n'ont pas pu être modélisées, ont été « exclues » de cette procédure d'optimisation.

La désirabilité globale est une moyenne des désirabilités individuelles. Il est possible d'affecter des « poids » à chacune d'elles en tenant compte de la préférence de l'utilisateur et en fonction de l'importance relative accordée à chacune des réponses.

Une fois ces poids choisis, le module d'optimisation fournit un ensemble de solutions possibles précisant un paramètre (Log D) qui mesure la distance (ou l'écart) globale avec la réponse ciblée (Target).

L'optimiseur de ce module utilise une procédure simplexe de Nelder Mead avec les modèles calculés pour chaque réponse pour optimiser la fonction désirabilité globale en tenant compte des désirabilités individuelles de chaque réponse (contraintes du système).

Le Tableau N°26 donne les solutions possibles en tenant compte des valeurs des poids associés à chaque désirabilité ainsi que les critères d'optimisation choisis (max, min, ou valeurs cibles).

**Tableau N°26** : Solution renvoyée par l'optimiseur (en variables réduites pour les facteurs)

Argile	Sel	T Actif	pH	Conduct	Viscosité	Taille	Taux _Séd	Log D
1	- 0,0697	- 0,0667	7,55	22,06	298	5,97	-1,98 !!	0,128

La solution prévoit une forte teneur en argile (niveau +1) et des valeurs au centre pour le sel et le tensioactif. Les critères d'optimisation choisis sont la maximisation de la viscosité et la minimisation de la taille des particules.



## Conclusion générale

---

Dans le cadre de ce Master, nous avons étudié la stabilité physique d'une émulsion de Pickering stabilisée avec des particules d'argile de taille micronique (1 à 40  $\mu\text{m}$ ). L'influence de trois ingrédients (argile, tensioactif, sel) sur la stabilité de l'émulsion a été recherchée.

Les résultats montrent que, dans le domaine de concentrations étudiées, ces ingrédients n'ont pas d'influence significative sur le pH ou la conductivité du milieu. Seule la teneur en solide présente une influence marquée sur la viscosité du système et la taille des gouttelettes, la teneur en argile améliorant sensiblement la stabilité physique du milieu.

Il y a un compromis à rechercher entre la teneur en solide (qui assure la stabilité du milieu) et la viscosité du milieu qui peut être limitée par l'application envisagée.

D'autres essais pourraient être réalisés. Notamment, il serait intéressant de :

- Remplacer la Bentonite broyée par une Bentonite non broyée pour voir si la taille granulométrique des particules influence sur la stabilité de ces émulsions.
- Former la suspension (Eau de Bentonite) avant la formulation de l'émulsion, laisser plus de 24h pour assurer un bon mouillage des particules.
- Assurer une bonne homogénéisation de l'émulsion (l'homogénéisation différente entre la 1<sup>ère</sup> série et la 2<sup>ème</sup> série de formulation)
- Garder les mêmes paramètres et faire varier juste la nature de la bentonite (traitée et non traitée) pour voir si le traitement est nécessaire ou pas.

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

---

## **Références bibliographiques :**

[1] L.G111 .Torres, R.Iturbe, B.Z Chowdhry, S.A. Leharne, *Preparation of O/W stabilized by solid particles and their characterisation by oscillatory rheology, colloids and surfaces A: physicochem, Eng, Aspect*, 302, 439-448, 2007.

[2] C.Xuereb, M.Poux, J.Bertrand, *agitation et mélange*, DUNOD, Pris, 2006

[3] Aimley Wade, Paul. J. Weller, « *Handbook of Pharmaceutical Excipients* », 2iemeEd, American pharmaceutical Association, Washington et Royal Pharmaceutical Society of GreetBritain, (1994)

[4] LS Dorobantu, AKC Yeung, JM Foght, MR Gray, *Stabilization of oil-water emulsions by hydrophobic bacteria*. *Appl Environ Microbiology*, 70: 6333-6336, 2004

[5] J.Frelichowska, MA. Bolzinger, Y.Chevalier, H. Fessi, *Emulsions stables de type huiledans- eau comprenant des particules de silice hydrophile non modifiée*. French patent application N°70840BFR77LS, 2008

[6] BP Binks, M Kirkland, *Interfacial structure of solid-stabilised emulsions studied by scanning electron microscopy*, *Chem Phys*, 4: 3727-3733. 2002

[7] BP Binks, SO Lumsdon *Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles*. *Chem Phys*, 12: 3007-3016. 1999

[8] BP Binks, JA Rodrigues, *Types of phase inversion of silica particle stabilized emulsions containing triglyceride oil*, *Langmuir*, 19: 4905-4912. 2003

[9] BP Binks, CP Whitby, *Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: improving emulsion stability*, *Colloids Surf A*, 253: 105-115, 2005

[10] VN Paunov, BP Binks, NP Ashby, *Adsorption of Charged Colloid Particles to Charged Liquid Surfaces*. *Langmuir*, 18: 6946-6955, 2002

[11] M. P. Aronson, M.F.Petko, *J. Colloid interface sci*, 159,134,1993

[12] P. Brochette, *Traité Genie des procédés*, Technique de l'ingénieur, 1999.

[13] B.Cabane, S.Henon, *Liquide, solution, dispersion, gels*. Belin, Nouvelle Edition, J2 185, 2007.

[14] J.Goupy. L.Creighton, *introduction aux plans d'expériences*, 3eme edition, Ed DUNOD, 2001.

- [15] O.Doumeix, *Les emulsion ,opérations unitaires en génie biologique*, Scéren CNDPCRDP, 2001.
- [16] F.Puisieux, *les surfactifs et les émulsionnants*, Labo-Pharma Problème et techniques , Cebtres d'étude pharmaceutiques, Paris, 1973.
- [17] N. Atba, *Formulation d'une émulsion pharmaceutique huile de soja/ eau, caractérisation et étude de stabilité p<sup>h</sup>ysique*, Mémoire de magister, Ecole National Polytechnique, Département de Génie Chimique, 2008.
- [18] F.Puisieux, M.Seiller, *Les systèmes dispersés, Agents de surface et Galenica 5, émulsions*, Ed Techniques et documentation, Lavoisier, 1983
- [19]Y .He, X.Yu, *Préparation of silica nanoparticle-armred polyaniline microspheres in a Pickering emulsion* , Materials Letters, 61,2071-2074, 2007.
- [20] J.Sjoblom, *Emulsion and emulsion stability*, Marcel, SURFACTANT science series, 61, 1996.
- [21]F. Puisieux, J.Paris, *Les emulsion, Leurs pricipales forms d'instabilité*,Labo Pharma Problèmes et Techniques, N°257,1976.
- [22]C.A.Prestidge, S.Simovic, *Nanopartucles encapsulation of emulsion droplets*, International Journal of Pharmaceutics, 324(1),92-100, 2006.
- [23] T.W.Prow,J.E.Grice ,L.L.Lin, R.Faye, M.Butler, W.Becker, E.M.T. Wum, C.Yoong, *Nanoparticles and microparticles for skin drug delivery*, Advanced Drug Delivery Reviews,63, 470-491, 2011.
- [24] Y.Chevalier, M.A. Bolzinger, *Emulsions stabilized with solid nanoparticles : Pickering Emulsions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering Aspect, 2013. .
- [25] J.O.Zoppe, R.A. venditi, O.J.Rojas, *Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals graffeed with thermo –responsive polymer brushes* , Journal of qColloid and Interface Science, 369-202-209, 2012.
- [26] J.Zou, D.S.Frost, L.L.Dai.*Effects of gelator 12 -hydroxystearic acid (12-HAS) on ionic liquid based Pickering emulsions*, Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng, Aspects, 414, 477-485, 2012.

- [27] D. Marku, M. Wahlgren, M. Rayner, M. Sjö, A. Timgren, Characterization of starch Pickering emulsions for potential applications in topical formulations, *International Journal of Pharmaceutics*, 428, 1-7, 2012
- [28] K.L. Smith, A. Jackson, D.C. Pozzo, *Small angle scattering model for Pickering emulsions and raspberry particles*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 343, 36-41, 2010.
- [29] B. Nirinck, J. Fransaer, O. Biest, J. Vleugels, A Novel route to produce porous ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 833-836, 2009.
- [30] P. Poinssaut, G. Hardy; *Les bentonites: Caractérisation –Analyse et comportement-Utilisation des bentonites en œnologie*; *Revue des œnologues* N°75, 1995.
- [31] K. Bneyounes, A. Benchabane, A. Mellak, *Caractérisation rhéologique de la bentonite de MAGHNIA en suspension aqueuse sans et avec additives anionique*, *Courrier du Savoir*, N°10, 51-57, 2010
- [32] A. Wade, P. Weller, *Handbook of pharmaceutical Excipients*, 2ème ed, American pharmaceutical Association, Washington ET Royal Pharmaceutical Society of Great Britain, 1994.
- [33] M. Daoun, C. William, *La juste argile*, Ed physique, 1995
- [34] M. Pillet, *Les plans d'expériences par méthode TAGUCHI*, Ed D'organisation, 3, 4, 5, 6, 39, 30-36, 1997.
- [35] P. Triboulet, *Notions de bases sur les plans d'expériences*, Lycée Niepce-Chalon sur Saône, 2008
- [36] J. Goupy, *Pratiquer les plans d'expériences : les plans de construction d'un plan d'expériences*, ED Dunod, 2000.