

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présentée pour obtenir le Grade de

MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Pharmaceutique

Présenté par :

KHERMIMOUNE Samira *et* **KHERBANE Tassadit**

Thème

**ETUDE DE LA STABILITE PHYSIQUE
D'UNE EMULSION DE PICKERING**

Soutenu le 18 / 09 / 2013, devant le jury composé de :

| | | | |
|-----|---------------------------|-------------|---------------|
| Mr | MEZIANE Smaïl | MCA - UMMTO | Président |
| Mr | AHMED ZAÏD TOUDERT | Professeur | Rapporteur |
| Mme | TOUZOUIRT Saida | MAB - UMMTO | Co-Rapporteur |
| Mme | FERNANE Farida | MAA - UMMTO | Examinatrice |
| Mr | BENCHOULAK Mounir | MAA - UMMTO | Examineur |

Remerciements



Nous tenons tout d'abord à remercier dieu de nous avoir donné la force d'aller jusqu'au bout de ce travail, et de nous avoir entouré des nombreuses personnes qui nous ont aidé tout le long de notre parcours.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Raffinage du département de génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Un grand merci pour Mr Toudert AHMED ZAÏD, professeur à l'ENP d'Alger, pour ses conseils et la patience dont il a fait preuve envers nous, aussi pour sa disponibilité, son soutien durant notre stage et pour les informations que nous avons recueillies auprès de lui.

On remercie Melle TOUZOUIRT Saida co-promotrice de ce travail, pour sa présence, son aide et la patience quelle a manifestée à notre égard durant l'élaboration de ce mémoire.

Nos gratitude vont aussi à l'ensemble des membres du jury de thèse qui ont donné de leur temps pour examiner notre mémoire et apporter un regard pertinent sur notre travail. On remercie donc Monsieur Meziane Smail pour avoir accepté de présider notre jury, Monsieur Benchoulak Mouniret Mme FERNANE Farida pour leurs contribution à ce jury.

Enfin, on remercie nos familles pour leur soutien et leurs encouragements qui nous ont permis de dépasser les moments difficiles et d'apprécier les moments heureux. Leur aide a été primordiale durant notre existence, et surtout tout au long du parcours qui nous a menés à ce projet.





Dédicaces

Je dédie ce mémoire

A mes très chers parents pour leur dévouement, leur amour, leurs sacrifices et leurs encouragements. Que ce travail soit, pour eux, un faible témoignage de ma profonde affection et tendresse.

A mes sœurs : Fatima, son mari Lhadi, ses enfants Yanis Kenza et Zidane ;

A ma chère sœur Fadila ;

Et surtout pour Fatiha, son mari Zouhir, ses deux enfants Idris et la petite syréne pour leur soutien et leur amour.

A mes frères : Rabah, sa femme Hayat et ses enfants yani, doudouche et rami ;

Ormdane, sa femme Fatima, ses enfants Sissi, Rayane et Amine ;

A mes chers frères, Zouhir, Yacine, Aziz et son fils Alexandre.

A toute la famille Kherbane.

A ma très chère binôme Samira qui ma supportée durant la réalisation de ce mémoire et durant les deux ans de mastère (copine et binôme des travaux pratique au laboratoire), un grand merci pour sa famille qui m'a accueilli parmi eux et qui nous a aider pendant les moments difficiles.

À tous mes chers amis : Lydia, Zaina, Kahina, Sihame, Deby, Katia, Chahira, Kaissa, Ouassila, Maria, Samia, Amine et Karim sans oublier Zahia et Chafia.

A tous mes amis et camarades de chimie promotion 2013 spécialité Chimie Environnement, chimie physique et surtout à ma promotion chimie pharmaceutique. A tous mes enseignants qui m'ont guidé durant mon parcours universitaire.

A la mémoire de ma grand mère Tassadit et celle de mon cousin Sofiane.

A tous ce qui m'ont aidé de près ou de loin durant cette merveilleuse année.

TASSADIT KHERBANE





Dédicaces

Je dédie ce travail

À toute ma famille et en particulier :

Mes parents pour leur aide durant toutes ces années d'étude ;

Mes très chères sœurs Amina et son mari Krimo, Karima et Warda ;

Mes frères Fatah, Abdennour et Mohamed ;

Sans oublier mes cousines Sabrina, Chahinaz, Warda et Mounira ;

Mes tantes Zineb, Linda, Saliha et Houria.

A mon binôme Tassadit, je te remercie pour tout.

A toutes mes amies et en particulier : Soraya, Fatma, Mina, Meriem, Naïma.

Samira KHERMIMOUNE



Sommaire

Signes et abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Résumé

Introduction Générale

Page

Partie théorique

CHAPITRE I. EMULSION: Notions Générales Et Stabilité

| | |
|---|---|
| I.1. Définition..... | 1 |
| I.2. Types et sens des émulsions..... | 1 |
| I.2.1. Selon la nature de la phase dispersée..... | 1 |
| I.2.1.1. Emulsions simples..... | 1 |
| I.2.1.2. Emulsions multiple..... | 2 |
| I.2.2. .. Selon la taille des gouttelettes de la phase dispersée..... | 2 |
| I.3. Stabilité des émulsions..... | 3 |
| I.3.1. Le mélange eau-huile..... | 3 |
| I.3.1.1. Quel type d'interactions ?..... | 3 |
| I.3.1.2. Pourquoi l'eau et l'huile ne se mélange pas ?..... | 3 |
| I.3.2. Les systèmes stabilisants des émulsions..... | 4 |
| I.3.2.1. Tensioactifs..... | 4 |
| I.3.2.2. Polymères | 4 |
| I.3.2.3. Particules Solides | 5 |
| I.3.3. Métastabilité des émulsions..... | 5 |
| I.4. Phénomènes de déstabilisation d'une émulsion..... | 6 |

CHAPITRE II : EMULSION DE PICKERING : Concepts Généraux

| | |
|--|---|
| II.1. Définition..... | 7 |
| II.2. Avantage des émulsions stabilisées par des particules solides..... | 7 |
| II.3. Domaines d'application des émulsions de Pickering..... | 7 |
| II.4. Formulation des émulsions de Pickering..... | 8 |

CHAPITRE III : Stabilité Des Emulsions de Pickering

| | |
|--|----|
| III.1. Particules solides : caractérisation..... | 11 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| III.2. Mouillage des particules solides, angle de contact et type de l'émulsion..... | 13 |
| III.3. Mécanisme de stabilisation des émulsions de Pickering..... | 15 |
| III.4. Energie de stabilisation des émulsions de Pickering..... | 16 |
| III.5. Facteurs dominants dans la stabilité des émulsions de Pickering..... | 17 |
| III.5.1. La concentration des particules solides..... | 17 |
| III.5.2. La taille et la forme des particules..... | 17 |
| III.5.3. L'effet des interactions inter-particulaires..... | 18 |
| III.5.4. L'effet de pH et des électrolytes..... | 18 |
| III.5.5. La taille moyenne des gouttelettes..... | 19 |

Partie Expérimentale

CHAPITRE IV : Matériels Et Méthodes de Formulation

| | |
|--|----|
| IV .1. Matériels utilisés | 20 |
| IV .1.1. Équipements de préparation..... | 20 |
| IV .1.1.1. La verrerie..... | 20 |
| IV .1.1.2. La balance..... | 20 |
| IV .1.1.3. Agitateur à hélices..... | 20 |
| IV .1.1.4. Homogénéiseur..... | 21 |
| IV .1.2. Équipements de Caractérisation et contrôle..... | 21 |
| IV .1.2.1. pH-mètre..... | 21 |
| IV .1.2.2. Conductimètre..... | 21 |
| IV .1.2.3. Viscosimètre..... | 22 |
| IV .1.2.4. Microscope Photonique..... | 22 |
| IV .2. Matières premières..... | 23 |
| IV .2.1. La phase aqueuse..... | 23 |
| IV .2.2. La phase huileuse..... | 25 |
| IV .2.2.1. Caractérisation de l'huile de soja..... | 25 |
| IV.3. Technique de formulation..... | 25 |
| IV.3.1. Composition de l'émulsion..... | 25 |
| IV.3.2. Procédure de formulation..... | 26 |
| IV.3.3. Méthodologie d'optimisation | 27 |
| IV .3.3.1. Notion générale..... | 27 |
| IV .3.3.2. Présentation de l'étude..... | 28 |

CHAPITRE V: Résultats Et Interprétation

| | |
|---|----|
| V .1. Caractérisations des émulsions sans additifs..... | 33 |
| V .1. 1. Aspect visuel..... | 33 |
| V .1. 2. Mesures de Viscosité..... | 34 |
| V .1. 3. Mesures de Conductivité..... | 34 |
| V .1. 4. Mesures de pH..... | 34 |
| V .2. Caractérisation des émulsions de Pickering..... | 34 |
| V 2.1. L'aspect visuel..... | 34 |
| V .2.2 Mesures du pH..... | 37 |
| V .2.3. La conductivité électrique..... | 39 |
| V .2.4. La viscosité dynamique..... | 41 |
| V .2.5. La taille des gouttelettes..... | 43 |
| V .2.6. Stabilité à la centrifugation..... | 45 |
| V .3. Analyse des résultats à l'aide du logiciel Modde 6..... | 46 |
| V .3.1. Résumé des effets..... | 47 |
| V .3. 2. Coefficients de corrélation..... | 47 |
| V.3.2.1. pH. | 49 |
| V.3.2.2. Conductivité..... | 50 |
| V.3.2.3. Viscosité..... | 51 |
| V.3.2.4. Taux de clarification..... | 51 |
| V.3.2.5. Taille des gouttelettes..... | 52 |
| V .3.3. Modélisation des réponses étudiées..... | 52 |
| V .3.3.1. Viscosité..... | 53 |
| V .3.3.2. Taux de clarification..... | 54 |
| V.3.4. Phase d'optimisation..... | 54 |

Conclusion générale

Références bibliographiques

Glossaire

Annex

Signes et abréviation

E : Eau

H : Huile

pH : potentiel hydrogène

DAE : Dry Adsorption Emulsion

θ : L'angle de contact.

γ_{he} : La tension inter faciale huile-eau.

V_d : Le volume de la phase dispersée

m_p : La masse des particules solides

S_f : La surface spécifique des gouttelettes

Gs : graphite sphéroïdale

β : Ratio de gonflement

CTAB : bromure du cetyltriméthylammonium

QSP quantité suffisante pour

Q_1, Q_2, Q_3 variable inconnus

MPE Méthode des Plans d'Expériences

N, K

α

X_1, X_2, X_3 facteurs

Y_i la réponse de 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_α : nombre de points étoiles

N_0 nombre de points au centre.

T : température du milieu [K]

R^2 : coefficient de détermination

t_0 : temps initiale [h]

°C Degré Celsius unité de température

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

tr/min : tour/minute intensité d'homogénéisation et d'agitateur

cP : centi pousse unité de la viscosité dynamique

PF :

HLB : la balance Hydrophile-Lipophile

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure n° 1 : Schéma représentant les deux types d'émulsion simple | 2 |
| Figure n° 2 : Structure d'un tensioactif | 4 |
| Figure n° 3 : Formes des énergies libres d'un système au voisinage d'un état stable (C), d'un état métastable (A) et d'un état instable (B) | 5 |
| Figure n° 4 : Différentes mécanismes de déstabilisation d'une émuls..... | 6 |
| Figure n° 5 : La surface des gouttes dispersées contenant des particules soit mouillée par la phase interne ou externe..... | 13 |
| Figure n° 6 : Positionnement d'une particule sphérique à l'interface eau/huile pour un angle de contact θ inférieur, égal ou supérieur à 90° | 14 |
| Figure n° 7 : La stabilisation stérique de l'émulsion de Pickering par la formation d'un film liquide dense de particules solides en inhibant la coalescence de gouttelettes | 15 |
| Figure n° 8 : La stabilité de l'émulsion de Pickering assurée par des interactions répulsives entre les gouttelettes de charge de surface identiques..... | 16 |
| Figure n° 9 : Balance analytique | 20 |
| Figure n° 10 : Agitateur Heidolph | 20 |
| Figure n° 11 : Homogénéisateur Ultras-turra..... | 21 |
| Figure n° 12 : pH mètre WTW modèle 197..... | 21 |
| Figure n° 13 : Conductimètre..... | 22 |
| Figure n° 14 : Viscosimètre de type BROOKFIELD | 22 |
| Figure n° 15 : Microscope Photonique | 22 |
| Figure n° 16 : L'aspect visuel des émulsions sans sel et tensioactif pour 02, sans tensioactif pour 03 et sans sel pour 04..... | 33 |
| Figure n° 17 : Aspect des formulations à t_0 A),un jour après B) et après cinq semaines C) | 35 |
| Figure n° 18 : Histogramme représentant le pourcentage de la hauteur De la phase claire sur la hauteur total de L'émulsion en fonction du temps pour les dix-huit formulations | 37 |
| Figure n° 19 : la variation du pH au cours du temps | 39 |
| Figure n° 20 : Variation de la conductivité électrique en fonction du temps et en fonction de la formulation à température ambiante..... | 41 |

| | |
|--|----|
| Figure n°21 : Histogramme de variation de la viscosité dynamique dans l'intervalle [1-5semaine]. | 43 |
| Figure n° 22 : Les émulsions de Pickering les plus stables sur microscope photonique avec un agrandissement *10 | 45 |
| Figure n° 23 : Représentation groupée des coefficients de corrélation normalisés | 48 |
| Figure n° 24 : L'influence des coefficients sur le pH | 49 |
| Figure n° 25 : L'influence des coefficients sur La conductivité | 50 |
| Figure n° 26 : L'influence des coefficients sur la viscosité | 51 |
| Figure n° 27 : L'influence des coefficients sur le taux de clarification | 51 |
| Figure n° 28 : Résumé des caractéristiques d'ajustement des réponses étudiées | 53 |
| Figure n° 29 : La surface des réponses de la viscosité | 53 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau n° 1 : Les deux types d'émulsion simple | 2 |
| Tableau n°2 : Technique de formulation pour différentes émulsions de Pickering..... | 10 |
| Tableau n° 3 : Les propriétés de la bentonite sodique de MAGHNIA | 23 |
| Tableau n° 4 : Composition chimique de l'argile brute (MAGHNIA)..... | 24 |
| Tableau n° 5 : Caractéristiques physico-chimiques du Na Cl..... | 24 |
| Tableau n°6 : Propriétés physico-chimiques de bromure du cetyltriméthylammonium | 24 |
| Tableau n° 7 : Composants de l'huile de soja | 25 |
| Tableau n° 8 : Constitution de l'émulsion de Pickering préparée | 26 |
| Tableau n° 9 : Les facteurs et leurs niveaux | 29 |
| Tableau n°10 : Matrice d'expérience composite | 31 |
| Tableau n°11 : Plan composite centrée en variables réelles | 32 |
| Tableau n° 12 : Quantités en g des ingrédients pour les trois formulations | 33 |
| Tableau n°13 : Domaines de variation de la viscosité dynamique en cP durant les 5 semaines | 34 |
| Tableau n° 14 : La conductivité électrique en $\mu\text{s/cm}$ | 34 |
| Tableau n° 15 : Les valeurs de Ph | 34 |
| Tableau n° 16 : Le pourcentage de la hauteur claire sur la hauteur totale des émulsions à température ambiante | 36 |
| Tableau n° 17 : Variation de pH en fonction du temps..... | 38 |
| Tableau n° 18 : Evolution de la conductivité électrique des émulsions conservées à température ambiante (16-21°C) au cours du temps..... | 40 |
| Tableau n° 19 : Evolution de la viscosité dynamique (cP) durant cinq semaines de stockage | 42 |
| Tableau n° 20 : Moyenne des tailles des gouttelettes au cours du temps | 44 |
| Tableau n° 21 : La résistance des formules stables aux tests de centrifugation | 46 |
| Tableau n° 22 : Plan composite centré avec les réponses étudiées..... | 47 |
| Tableau n° 23 : Effets des ingrédients sur les propriétés de l'émulsion | 48 |
| Tableau n° 24 : Solution renvoyée par l'optimiseur | 55 |

Résumé

Etude de la stabilité d'une émulsion de Pickering

Notre projet porte sur l'étude de la stabilité physique d'une émulsion de Pickering à usage pharmaceutique.

L'émulsion a été stabilisée avec des particules de bentonite algérienne (de MAGHNIA, Ouest de l'Algérie). Outre l'argile, l'émulsion contient également un tensio-actif cationique (le CTAB) destiné à rendre l'argile organophile, ainsi qu'un électrolyte, le chlorure de sodium.

La méthodologie des surfaces de réponse a été mise en œuvre dans le but d'évaluer l'influence des additifs (bentonite, tensioactif et sel) sur la stabilité physique de l'émulsion de Pickering.

Diverses caractéristiques physicochimiques de l'émulsion telles que la viscosité, la conductivité, la taille des gouttelettes, le pH et le taux de clarification ont été mesurés pendant une durée de cinq semaines afin d'évaluer sa stabilité physique.

Ce travail a permis, notamment, de tirer des conclusions importantes sur les particules solides (bentonite) et sur les quantités d'additifs qu'il faut ajouter pour avoir une stabilité optimale.

MOTS CLES: émulsion de Pickering, bentonite, stabilité, CTAB, NaCl, méthodologie des surfaces de réponse.

Abstract

Study of the stability of a Pickering emulsion

Our work aims to study of the physical stability of a pharmaceutical Pickering emulsion. The emulsion was stabilized by particles of algerian bentonite (origin: Maghnia, Northwest of Algeria). Other ingredients are added to the emulsion: CTAB, a cationic surfactant intended to confer organophilic properties to the clay, and an electrolyte (NaCl).

A Response Surface Methodology was performed in order to study the influence of additives (bentonite, surfactant and electrolyte) on the physical stability of the Pickering emulsion.

Various properties of the emulsion such as viscosity, conductivity, particle size, pH, and rate of clarification were measured for a period of five weeks to assess its physical stability.

This work permitted to spot the concentration domains of additives where the best physical stability of the Pickering emulsion is achieved.

KEY WORDS: Pickering emulsion, bentonite, stability, CTAB, NaCl, response surface methodology.

Introduction Générale

Introduction

Des systèmes hétérogènes constitués de deux ou plusieurs phases liquides non miscibles où 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 trouvés des solutions à ces problèmes en remplaçant les agents tensio-actifs par des particules solides de taille nanométrique. Ces nouvelles émulsions sont appelées émulsions de Pickering qui prouvent de nombreuses applications intéressantes notamment dans les industries pharmaceutique et cosmétique.

La stabilité des émulsions de Pickering est à l'origine de la formation d'un film dense de particules solides autour des gouttelettes de l'émulsion en inhibant leurs coalescences. Afin d'améliorer cette stabilité, des adjuvants (sel, tensio-actif) 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, de la silice et de 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 cinq semaines par plusieurs tests comme les mesures de pH, de conductivité, de taille des gouttelettes et du taux de clarification. Cette émulsion est destinée à un usage pharmaceutique

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.

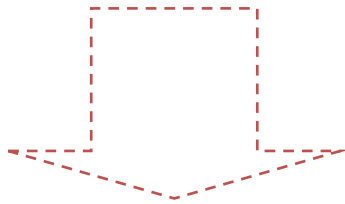
La partie théorique est constituée de trois chapitres, le premier chapitre est consacré pour donner des notions générales sur les émulsions stabilisées par des tensio-actifs, leur utilisation et formulation. Dans le deuxième chapitre des concepts généraux sur les émulsions de Pickering ainsi que quelques techniques de formulation sont présentés. Le troisième chapitre donne des généralités sur les phénomènes de stabilisation liés à ce type d'émulsion.

Dans la partie expérimentale, nous décrivons les différentes méthodes et appareils utilisés, ainsi que des notions générales sur la méthodologie de la recherche expérimentale et nous terminons cette partie par l'interprétation soit des résultats obtenus.

Nous clôturons enfin notre travail par une conclusion et des recommandations.

Partie Théorique

CHAPITRE I.



Emulsions : Notions Générales Et Stabilité

I.1. Définition [1]

On appelle émulsion tout système hétérogène formé par la dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre. On nomme phase dispersé (interne) le liquide qui forme les gouttes, et phase continue (externe) celui qui les disperse. Les émulsions peuvent se mélanger d'une manière stable dans le temps grâce à un stabilisant. Ces système sont métastable thermodynamiquement.

Les émulsions sont souvent composées d'une phase aqueuse, semblable à l'eau, et d'une phase huileuse, semblable à l'huile, toujours on les notes sous la forme (phase dispersée/phase continue).

I.2. Types et sens des émulsions

Il existe plusieurs types d'émulsions, on peut les classer soit selon la nature de la phase dispersée soit selon la taille des gouttelettes de cette phase.

I.2.1. Selon la nature de la phase dispersée

I.2.1.1. Émulsions simples [2]

Elles sont composées d'une phase lipophile, d'une phase hydrophile et d'un émulsifiant.

Suivant la nature de la phase continue (lipophile ou hydrophile), on définit deux types d'émulsions (voir Tableau n°1).

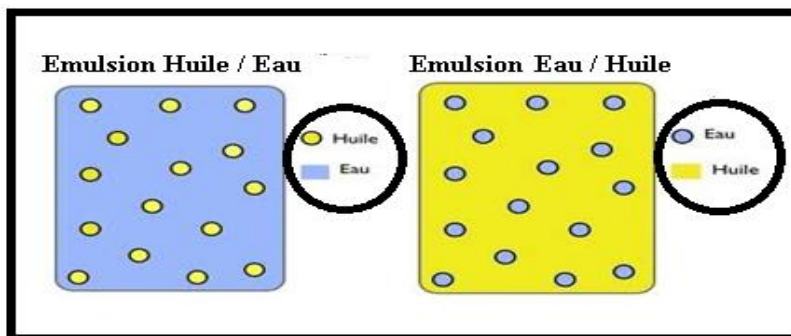
La notation d'émulsion désigne toujours son sens tel que:

- ✚ Une émulsion huile dans l'eau (H/E) est composée d'une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse. Il s'agit d'une émulsion « directe ».
- ✚ Une émulsion eau dans huile (E/H) est composée d'une phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse. L'émulsion est dite « inverse », elle est plus grasse au toucher, car ce dernier correspond majoritairement à la nature de la phase externe.

Tableau n° 1 : Les deux types d'émulsion simple [2]

| | Phase dispersée | Phase dispersante | Symboles |
|---|-----------------|-------------------|----------|
| Émulsion Huile dans Eau (Huile/Eau) = émulsion de type aqueux = émulsion à eau externe | lipophile | hydrophile | H/E |
| Émulsion Eau dans Huile (Eau/Huile) = émulsion de type huileux = émulsion à huile externe | hydrophile | lipophile | E/H |

Les deux types d'émulsion sont schématisés dans la Figure n° 1.

**Figure n°1** : Schéma représentant les deux types d'émulsion simple [3].

I.2.1.2. Émulsions multiples [4]

Il s'agit de 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) ;
- ✚ A l'inverse, la dispersion d'une émulsion (H/E) dans une phase huileuse (H) donne une émulsion (H/E/H).

I .2. 2. Selon la taille des gouttelettes de la phase dispersée [2]

Suivant les tailles des gouttes d'un liquide dispersées dans un autre liquide, on définit différents systèmes d'émulsion :

- ✚ Macroémulsions : Emulsions instables thermodynamiquement, d'une transparence opaque et de couleur blanche laiteuse. La taille des gouttelettes dispersées est > 1 micromètre.

- ✚ Les microémulsions : émulsions obtenues en présence de deux tensioactifs, visuellement, elles sont constituées d'une seule phase continue, incolores et d'un aspect transparent. La taille des gouttelettes est de l'ordre de 10 à 50 nm. Ces émulsions sont stables thermodynamiquement.
- ✚ Les nano-émulsions : La taille des gouttelettes de ce type d'émulsion est $\ll 1$ micromètre, elles sont instable thermodynamiquement, de couleur blanche bleuâtre ou incolore et d'un aspect translucide ou transparent.

I.3. Stabilité des émulsions

I.3.1. Le mélange eau-huile

I.3.1.1. Quel type d'interactions ? [5]

Lorsque deux gouttelettes se rapprochent, elles subissent des interactions de deux sortes : hydrodynamiques et thermodynamiques;

- Les interactions hydrodynamiques résultent du mouvement des interfaces. Elles deviennent significatives lorsque la distance entre les surfaces est du même ordre de grandeur que la taille des gouttes.
- Les interactions thermodynamiques sont dues aux forces de Van der Waals, aux forces électrostatiques et stériques. Elles ne dépendent que de la distance qui sépare les gouttes et persistent même lorsque les gouttes sont au repos. Généralement, les interactions thermodynamiques deviennent importantes lorsque le film qui sépare les gouttes est très mince.

I.3.1.2. Pourquoi l'eau et l'huile ne se mélange pas ? [6]

L'huile et l'eau ne se mélangent pas car ils ne sont pas miscibles. La miscibilité c'est avant tout une question d'affinité, or que ces deux liquides ont peu d'affinité l'un pour l'autre: l'un est polaire (l'eau) l'autre est apolaire (l'huile). Pour qu'ils être miscibles il faudrait que ces composés interagissent l'un avec l'autre. L'interaction la plus fréquente est l'interaction dipôle-dipôle (ils s'alignent les uns par rapport aux autres, le négatif étant attiré par le positif), l'huile étant apolaire, elle ne possède pas de dipôle et donc ne peut interagir (et se mélanger) avec l'eau. Comme autres interactions, il ya aussi les liaisons hydrogènes et les interactions de Van der Waals. L'huile ne possède quasiment aucune des propriétés permettant ces interactions, par conséquent il n'y a pas d'interactions et donc pas de mélange. Par contre, l'eau les possède toutes (ces propriétés).

I .3.2. Les systèmes stabilisants des émulsions

Les émulsions ne peuvent être conservées que si leurs interfaces sont protégées par un système stabilisant. Les trois principaux types de systèmes stabilisants sont les tensioactifs, les polymères et les particules solides.

I .3. 2.1. Tensioactifs [7]

Un tensioactif, appelé aussi agent de surface, est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont amphiphiles et formés de deux parties, Une tête polaire soluble dans l'eau dite hydrophile et une chaîne carbonée de dix à vingt atomes de carbone qui sont repoussés par l'eau qualifiée d'hydrophobe et donc apolaire (Figure n° 2).

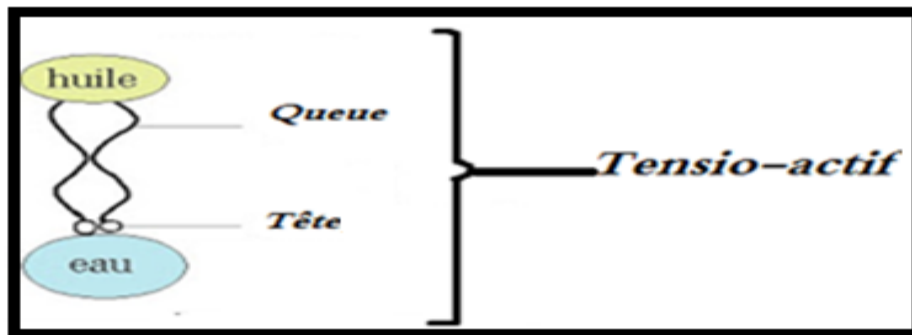


Figure n° 2: structure d'un tensioactif [7].

On distingue quatre types de composés tensioactifs, regroupés selon la nature de la partie hydrophile : tensioactifs anioniques, cationiques, amphotères ou zwitterioniques et tensioactifs non ioniques.

I .3. 2.2. Polymères [2]

Les polymères possèdent une adsorption plus forte sur les gouttelettes d'émulsion, les couches adsorbées résistent mieux à leurs coalescence. Les macromolécules adsorbées à une interface ne se transfèrent pas spontanément sur d'autres interfaces, ce qui garantit une meilleure stabilité des émulsions multiples.

Les polymères émulsifiants les plus simples sont formés d'un bloc lipophile et un bloc hydrophile.

I.3.2.3. Particules solides [8]

Des particules solides dont la taille est à l'échelle nanométrique ont montrées leurs efficacités dans la stabilisation des émulsions. L'adsorption de ces particules à la surface des gouttelettes dispersées puis la formation d'un film dense autour d'elles permet d'empêcher leurs approches en inhibant la coalescence est à l'origine de leurs efficacités.

I .3.3.Métastabilité des émulsions [9]

Les applications des émulsions sont fondées sur la possibilité de mélanger des liquides non miscibles, de conserver le mélange un certain temps, et éventuellement de le décomposer lors de l'application. Ces opérations sont possibles parce que les émulsions sont des états métastables du mélange. Pour émulsionner un liquide dans un autre, il faut apporter de l'énergie, en général mécanique. Si on laisse évoluer une émulsion, elle va retourner vers une séparation macroscopique des deux phases, par divers processus : crémage, sédimentation, floculation, coalescence des gouttes et mûrissement d'Ostwald.

Pour créer, conserver et utiliser les émulsions, il faut mettre en œuvre des forces ou des interactions qui inhibent l'évolution du système vers les configurations correspondant à l'énergie libre la plus basse. On bloque l'évolution de l'émulsion vers la séparation des deux phases liquides ; il s'agit d'un état métastable, par opposition aux états stables ou instables (Figure n° 3).

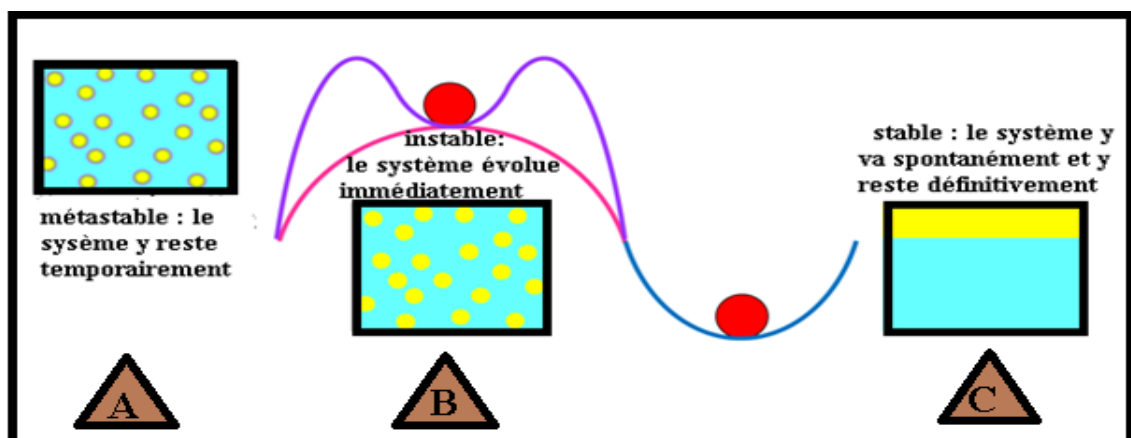


Figure n° 3 : Formes des énergies libres d'un système au voisinage d'un état stable (C), d'un état métastable (A) et d'un état instable (B) [9].

I.4. Phénomènes de déstabilisation d'une émulsion [10]

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

- ✚ **Déstabilisation chimique** : Dans ce cas l'instabilité est due à des réactions chimiques entre les différents composants.
- ✚ **Déstabilisation biologique** : Sous l'effet de micro-organismes, une contamination de l'émulsion peut avoir lieu ce qui donne la rupture de système.
- ✚ **Déstabilisation physique** : Cette forme est la plus rencontrée. Elle peut apparaître sous trois phénomènes :
 - Le crémage : C'est le déplacement des gouttelettes dispersées vers le haut de l'émulsion.
 - La sédimentation : C'est la chute au fond du récipient des gouttelettes dispersées. Ce sont des ruptures réversibles ; une simple agitation permet de retourner à l'émulsion de départ.
 - La floculation : C'est le rassemblement de gouttelettes de la phase dispersée en donnant des agrégats.
 - La coalescence : Les gouttelettes dispersées de l'émulsion se fusionnent pour donner des gouttelettes plus grosses, c'est un phénomène irréversible car il est dû à une prolifération microbienne provoquée le plus souvent par une mauvaise utilisation du produit.

Ces phénomènes d'instabilité sont représentés dans la Figure n° 4.

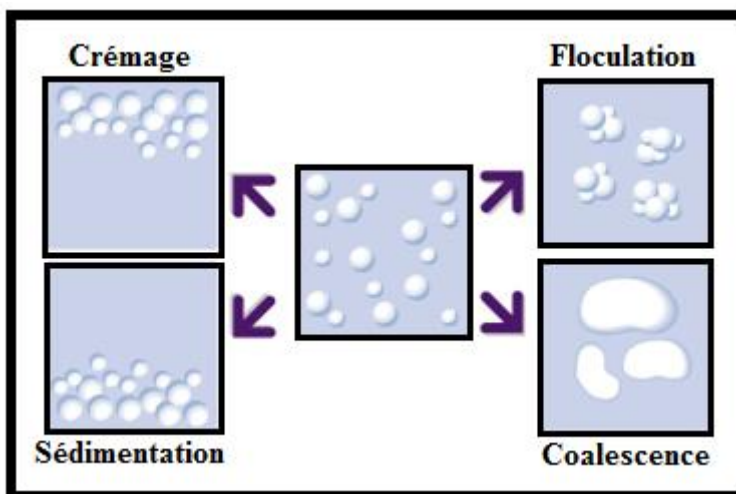
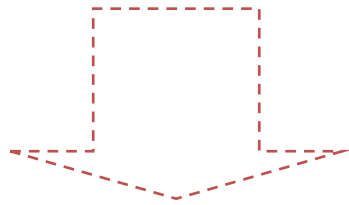


Figure n° 4 : Différents mécanismes de déstabilisation d'une émulsion [11].

CHAPITRE II



EMULSION DE Pickering : Concepts Généraux

II.1. Définition [12]

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 (S.U. 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. La stabilité de ces émulsions est due à la formation d'une couche suffisamment dense à l'interface huile-eau par les particules solides.

II.2. Avantage des émulsions stabilisées par des particules solides [13]

Les émulsions stabilisées par des agents tensioactifs ont présentées souvent plusieurs effets néfastes sur l'environnement et sur l'homme. L'arrivée des émulsions de Pickering stabilisées par des particules colloïdales a été attrayante et a présentée plusieurs avantages. Parmi ces avantages on cite l'amélioration de la libération prolongée et de la biodisponibilité du principe actif, elle offre une délivrance ciblée de ce dernier et diminue les effets secondaires toxiques du médicament.

Les émulsions de Pickering présentent d'autres avantages:

- ✚ Elles utilisent des matériaux biodégradables qui ne causent pas des effets néfastes sur l'environnement. La viscosité de ces émulsions est élevée, ce qui ralentit tous les phénomènes de déstabilisation
- ✚ Les particules solides de taille nanométrique permettent la stabilisation des gouttelettes ayant des diamètres de quelques micromètres et lui offre une haute résistance à la coalescence.
- ✚ La capacité des particules solides à former des émulsions (huile/eau) et (eau/huile) avec le même type de particules.

II.3. Domaines d'application des émulsions de Pickering

Les émulsions de Pickering sont utilisées dans plusieurs domaines tels que la formulation des matériaux poreux, composites et dans l'industrie pétrolière.

Elles présentent ainsi un grand intérêt pour des applications pharmaceutiques, en particulier pour l'encapsulation et la libération contrôlée de substances actives. En effet, les

gouttelettes dispersées sont entourées par des particules solides et donc la construction d'une barrière contre la diffusion du principe actif. Elles sont aussi utilisées comme des vecteurs de médicament [14].

Des émulsions adsorbées sèches (DAE) à base de nanoparticules de la silice ont été utilisées comme transporteurs pour la libération contrôlée de médicaments hydrophiles. Les DAE ont été formulées pour être administré par la voie orale dans des formulations telles que des comprimés et des gélules. Une application d'un médicament des DAE pour la voie d'administration orale a été réalisée avec le maléate de chlorphéniramine [15].

Les émulsions de Pickering ont été utilisées dans le domaine cosmétique comme médicaments administrés par voie cutanée. La peau constitue une barrière naturelle physique contre la pénétration des particules, mais il y a la possibilité de fournir des nanoparticules thérapeutiques, en particulier dans la peau malade et pour les ouvertures des cheveux follicules. Des recherches ont confirmé que la caféine (un principe actif hydrophile) peut diffuser rapidement dans la peau, à partir d'émulsion de Pickering (E /H) qu'à partir d'une émulsion à base de tensio-actif [16]. Les émulsions de Pickering peuvent être des formulations antisolaires, qui renforcent la protection contre les rayons ultraviolets. Tel qu'avec des particules de dioxyde de titane, ces émulsions ont présentées une protection solaire forte [17].

II.4. Formulation des émulsions de Pickering [18]

Le choix du procédé et les proportions des ingrédients à utiliser pour préparer une formulation stable constitue un paramètre important dans la préparation des émulsions de Pickering.

Dans la plupart des cas, la nature de la phase huileuse n'est pas importante, elle doit être exempte de tensioactifs, des impuretés et que l'ordre de grandeur de sa viscosité est proche de celle de la phase aqueuse.

L'intensité et la durée de l'agitation initiale n'ont pas un effet sur la formulation à condition que ces deux paramètres dépassent certaines valeurs minimales. L'agitation n'a pas que le rôle de diviser la phase huileuse en des gouttelettes plus petites et limiter leur taille, mais aussi de favoriser l'adsorption des particules à l'interface par collision. Une légère agitation pendant la coalescence accélère le processus de l'émulsification, sans affecter la taille limite.

Le phénomène de formulation ne se produit que lorsqu'au moins l'un des composants de l'émulsion est un colloïde dispersé dans l'eau ou un solide finement divisé de très haut

poids moléculaire. Les émulsions de Pickering peuvent se formuler avec des sels inorganiques colloïdaux ou hydroxydes, de l'argile, de l'amidon brut, de l'alginate et avec certaines particules de polymère mais pas avec des savons et des agents tensioactifs de bas poids moléculaire et des colloïdes de poids moléculaire intermédiaire tel que la gélatine, les poly électrolytes organiques linéaires, l'alcool polyvinylique, la cellulose de méthyle car le phénomène se produit lentement, et indistinctement.

La limitation de la taille des gouttelettes d'huile dispersées dans la phase aqueuse est proportionnelle au volume de la phase huileuse et à la taille des particules solides et inversement proportionnelle au poids moléculaire des particules colloïdales utilisées dans la formulation de l'émulsion de Pickering.

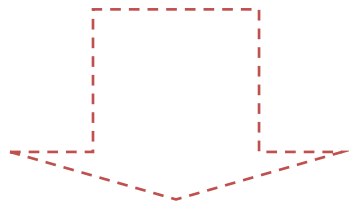
L'utilisation de quantités réduites de tensio-actif est souhaitable pour améliorer la stabilité d'émulsion à pH neutre.

Quelques règles de formulation des émulsions de Pickering en fonction de la taille et le type des particules solides utilisées ainsi que leur domaine d'application possible sont présentées dans le Tableau n° 2.

Tableau n° 2: Technique de formulation pour différentes émulsions de Pickering [15].

| Type de l'émulsion | Type de la particule solide | Processus de formulation | Domaine d'application possible |
|--------------------------------------|--|--|--|
| Emulsion H / E | | | |
| < 1 μm | Nanoparticules hydrophiles (Iaponite) | -La dispersion des nanoparticules dans la phase aqueuse. -L'émulsification avec la phase huileuse en utilisant les ultrasons ou avec une haute pression d'homogénéisation. | -Nanomatériaux -Mini émulsion -Polymérisation -L'administration de médicaments |
| Dans la gamme de 1 à 10 μm | Particules nanométriques ou submicronique hydrophiles (le latex, La silice faiblement hydrophobe) | -La dispersion des particules dans l'eau -Émulsification de l'huile à l'aide d'un Dispositif à rotor-stator | -Matériaux méso poreux -Applications alimentaires -L'administration de médicaments |
| A partir de 10 μm à 100 μm | Microparticules ou particules submicroniques hydrophiles (la silice faiblement hydrophobe) | -La dispersion des particules dans l'eau -Émulsification de l'huile à l'aide d'un agitateur à hélice | -Microparticules -Applications alimentaires |
| Emulsions E / H | | | |
| / | Particules hydrophobes (La silice hydrophobe, l'argile organophile) | -Dispersion des nanoparticules dans la phase huileuse -Émulsification de la phase aqueuse en utilisant une technologie appropriée qui prend en considération la taille des gouttelettes prévu comme pour une émulsion huile / eau | -Dispersion -polymérisation de monomères hydrophiles - Microparticules Hydrogel -matériaux poreux |
| Emulsion double E / H / E | | | |
| / | -Particules hydrophobes pour la première émulsion E / H (la silice de fumée hydrophobe, l'argile organophile) - Particules hydrophiles pour la deuxième émulsion (le latex, l'argile, la silice de fumée faiblement hydrophobe) | <u>Préparation de la première émulsion E / H</u> -Dispersion des particules dans la phase huileuse -Émulsification de l'eau à l'aide d'un dispositif à cisaillement élevé <u>Préparation de l'émulsion E / H / E</u> - Dispersion des particules dans la phase aqueuse externe, Émulsification de la première émulsion à la phase aqueuse l'extérieur sous un faible cisaillement qui correspond à la pression osmotique de la phase aqueuse interne | |

CHAPITRE III



STABILITE DES EMULSIONS DE PICKERING

La stabilisation des émulsions de Pickering est liée à l'adsorption des particules à l'interface entre les phases immiscibles. Cependant, les mécanismes mis en jeu sont très différents de ceux apparaissant lors de l'utilisation de tensioactifs moléculaires. Pour comprendre les raisons pour les quels une émulsion de tel type et dans tel condition est formée, il faut examiner dans quel état la particule est à l'interface huile-eau (l'attachement de l'énergie et l'état géométrique) ainsi ce qui se passe au cours de l'approche de deux gouttelettes couverts par une couche compact de particules solides [17].

III.1. Particules solides : caractérisation

Il existe de nombreux types de particules qui ont montrées leur efficacité dans la stabilisation des émulsions de Pickering tel que la silice, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, les argiles (montmorillonite et la laponite), le carbone noir, le latex, des spores ou des bactéries.....etc [19].

Les nanoparticules doivent présenter une excellente monodispersité en taille, être convenablement caractérisées, et être bien dispersées en suspension afin d'éviter la formation d'agrégats [17]. Ces particules nécessitent par fois un traitement de surface pour qu'elles puissent être mouillées par les deux phases.

Amélioration de la mouillabilité des particules solides

Certaines particules inorganiques qui sont hydrophiles à leurs surfaces ont besoin d'un revêtement partiel par une couche hydrophobe pour assurer le mouillage partielle par l'eau et l'huile. C'est le cas de la silice qui est très souvent utilisée comme une particule solide stabilisante. Il existe plusieurs stratégies pour faire une modification de la surface d'une particule solide, elle est faite soit par le greffage chimique des molécules organiques soit par l'adsorption de différents types des (macros) molécules.

Le greffage chimique est préféré de l'adsorption parce que les greffons organiques sont fortement attachés à la surface du solide au moyen des liaisons chimiques, alors que les molécules adsorbées en équilibre avec les molécules libres et les phases en vrac peuvent faire l'objet de désorption lorsque les conditions d'équilibre sont décalées (après dilution, le changement de pH ou les forces ioniques). Le greffage chimique des particules solides dispersées dans l'eau nécessite des réactions spécifiques et l'élimination fastidieuse

de réactifs résiduels et non greffés par le produit tout en conservant la stabilité de la dispersion.

Sous des conditions appropriées, l'adsorption des tensioactifs peut rendre une surface hydrophile en hydrophobe, ce qui permet le mouillage partiel des particules solides. L'adsorption de tensioactifs sur la surface des particules solides repose sur des liaisons électrostatiques, tel que les tensioactifs cationiques se lient à des sites chargés négativement sur la particule solide et les tensioactifs anioniques forment des liaisons avec les matières solides chargées positivement. Une quantité résiduelle de tensioactifs reste dans la phase aqueuse afin d'assurer un équilibre d'adsorption et en plus les molécules de tensioactifs peuvent s'adsorber à l'interface huile-eau de la même manière que pour une émulsion à base de tensioactif. En conséquence, il est difficile de déterminer la contribution relative de l'adsorption des particules solides et les molécules de tensioactifs à la stabilité de l'émulsion. L'utilisation de phospholipides (lécithines) est la meilleure solution, car ces molécules ne sont ni soluble dans l'eau, ni dans la plupart des huiles (ils peuvent adsorber à l'interface huile-eau cependant). L'adsorption de polymères organiques rend aussi les surfaces des particules solides plus hydrophobes [15].

Les particules de silice nues sont généralement incapables de stabiliser les émulsions de Pickering faites avec diverses huiles à cause de la quantité totale de la silice qui est mouillée par l'eau. Cependant, des émulsions de Pickering stables huile / eau à base de la silice nue pourrait être préparé avec les huiles polaires [14].

Les nanoparticules de cellulose sont souvent utilisées comme stabilisants des émulsions de Pickering, elles sont plus avantageuses que des nanoparticules inorganiques lorsque la biocompatibilité, biodégradabilité, la densité et les questions de coût sont considérés [19].

Les particules telles que la bentonite, l'oxyde de fer et l'oxyde de magnésium ont montrées leurs capacités à donner des émulsions de Pickering stables, alors que les dispersions d'oxyde de manganèse n'ont pas données ces résultats [20].

III.2. Mouillage des particules solides, angle de contact et type de l'émulsion

Lors de l'approche des gouttes recouvertes par des particules solides mouillées par la phase dispersée, comme s'est montrée dans la Figure n° 5-a, l'énergie de déplacement de la particule de l'interface à la phase dispersée est inférieure à l'énergie nécessaire pour le déplacement de cette particule à la phase continue [21].

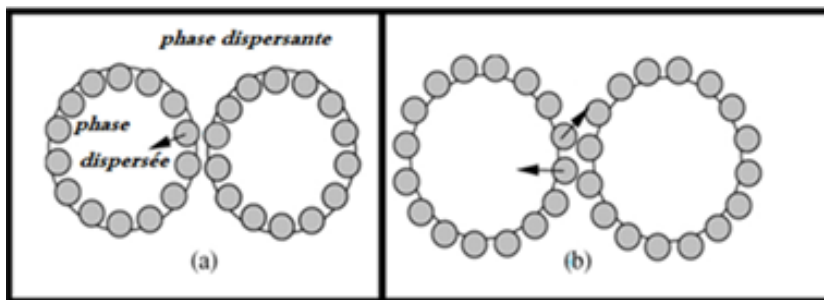


Figure n° 5: la surface des gouttes dispersées contenant des particules soit mouillée par la phase interne ou externe. Les flèches montres les probabilités possibles pour le déplacement des particules qui emballent les gouttelettes lors de la collision de celles-ci [19].

Afin que les particules s'adsorbent à l'interface, il est nécessaire qu'elles soient partiellement mouillées par les deux phases en présence. Le mouillage obtenu est caractérisé par l'angle de contact θ entre la phase aqueuse, la phase huileuse et le solide, mesuré du côté de la phase aqueuse. Si la particule est mouillée par la phase continue, comme dans la Figure n° 5-b, le déplacement de la particule solide de l'interface à la phase dispersée serait énergétiquement difficile et de même pour leur déplacement à la phase continue à cause des particules de la goutte voisine. Donc le mouillage des particules est préféré par la phase continue et lorsque deux gouttes se rapprochent soit par gravité ou par pression externe appliquée, il y aura la déformation de leurs interfaces [19].

Le type et la stabilité des émulsions sont principalement contrôlés par la mouillabilité des particules colloïdales. Tel que pour un angle de contact $\theta > 90^\circ$ la particule solide est plus mouillée par la phase huileuse que par la phase aqueuse et pour des $\theta < 90^\circ$ la particule solide sera mouillée plus par la phase aqueuse que par la phase huileuse [20].

Selon Binks et Clint, La valeur de l'angle de contact peut être déterminée expérimentalement sur la surface plane d'un solide (voir Figure 6). La valeur de l'angle de contact est liée aux énergies interfaciales du solide et des deux liquides par la loi d'Young [22]:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sh} - \gamma_{se}}{\gamma_{he}} \dots\dots\dots (1)$$

Tel que : γ_{sh} est l'énergie de surface (solide/huile), γ_{se} est l'énergie de surface (solide/eau) et γ_{he} est la tension interfaciale (huile/eau).

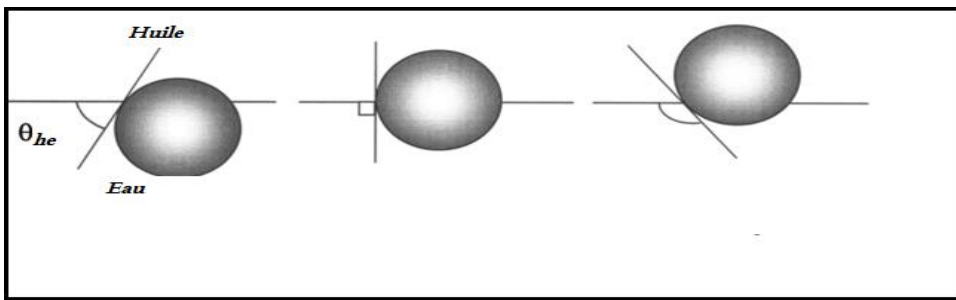


Figure n° 6: Positionnement d'une particule sphérique à l'interface eau/huile pour un angle de contact θ inférieur, égal ou supérieur à 90° [20].

Le type d'émulsion formée [(H/E), (E/H)] dépend de la mouillabilité du solide et donc par l'angle de contact entre la particule solide et l'interface huile-eau. Lorsque l'huile et l'eau se trouvent en présence de particules mouillée préférentiellement par la phase aqueuse, une émulsion (H/E) est observée. Pour des particules mouillées par de l'huile, des émulsions (E/H) sont obtenues. Selon la règle de Bancroft, la formation d'une émulsion directe (huile/eau) est énergétiquement favorable par rapport à l'émulsion inverse (Eau/Huile) [19].

III.3. Mécanismes de stabilisation des émulsions de Pickering

Au contraire des tensioactifs, les particules solides n'abaissent pas systématiquement la tension interfaciale entre deux liquides. Durant l'émulsification, les particules solides ajoutées vont migrer vers la surface des gouttelettes dispersées et adsorber sur celles-ci. Cela continue jusqu'à ce que la surface des gouttelettes devienne entièrement recouverte par les particules solides ou jusqu'à ce qu'il ne reste plus de particules dans la phase continue. Le rassemblement des particules solides aux interfaces liquide-liquide est accompagné avec l'abaissement de l'énergie du système. En raison de la haute énergie de la fixation des particules à l'interface, l'adsorption des particules est irréversible [23].

Une fois que les particules solides sont adsorbées à l'interface, deux voies de stabilisation sont possibles:

- La formation d'un film dense (monocouche ou multicouche) de particules solides autour des gouttelettes dispersées au moyen des interactions attractives et en particulier des forces capillaires ce qui empêche la coalescence des gouttelettes stériquement (Ceci a été observée pour des particules de silices peu hydrophobes) en donnant à l'émulsion certaines propriétés rhéologiques interfaciales, la mobilité des particules solides devient difficile ce qui contribue à la stabilisation du système (voir Figure n° 7).

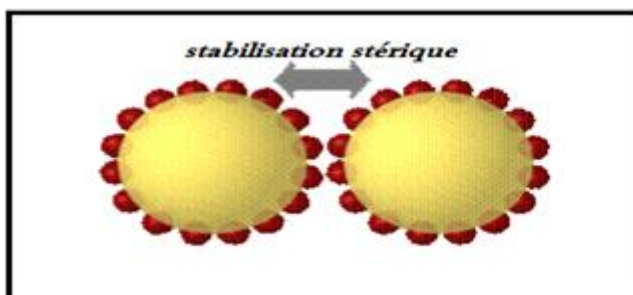


Figure n° 7: La stabilisation stérique de l'émulsion de Pickering par la formation d'un film liquide dense de particules solides en inhibant la coalescence de gouttelettes [24].

- Dans le cas des particules fortement hydrophobes, la stabilisation des émulsions de Pickering est obtenue par la formation d'un réseau tridimensionnel dans la phase continue, dans laquelle les gouttelettes sont capturées dans le réseau de particules. La grande élasticité du réseau permet de réduire efficacement la coalescence. Des interactions de répulsion électrostatique (voir la Figure n° 8) sont mises en jeu afin de faciliter la stabilité de l'émulsion contre la floculation [25, 26].

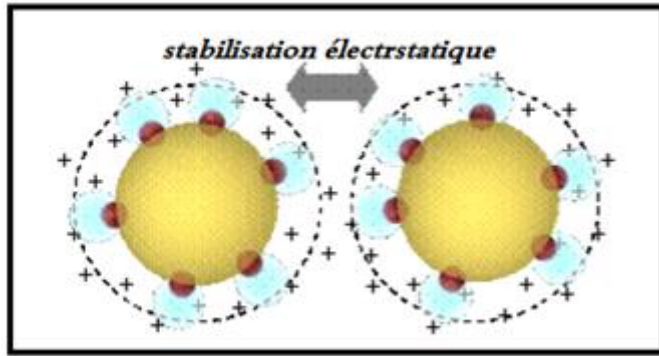


Figure n° 8: La stabilité de l'émulsion de Pickering assurée par des interactions répulsives entre les gouttelettes de charge de surface identiques [24].

III.4. Energie de stabilisation des émulsions de Pickering :

Si on considère que la forme des particules solides est sphérique de rayon r , l'énergie minimale nécessaire pour déplacer la particule solide de l'interface à la phase aqueuse ou à la phase huileuse (énergie de stabilisation) est donné par :

$$\Delta G = \pi r^2 \gamma_{he} (1 \pm \cos \theta)^2 \dots \dots \dots (2)$$

Avec :

θ : L'angle de contact.

γ_{he} : La tension inter faciale huile-eau.

Le signe « + » dans l'équation implique que le déplacement de la particule est fait de l'interface à la phase huileuse et le signe «-» signifie que la particule est déplacée de l'interface à la phase aqueuse. L'équation (2), signifie que lorsque $\theta < 90^\circ$ la particule est facilement enlever de la phase aqueuse que de la phase huileuse et lorsque $\theta > 90^\circ$ c'est l'inverse. Si l'angle θ est proche de 90° la particule tend à rester dans l'interface. Les particules qui ont un angle de contact appropriée seront fortement adsorbées à l'interface [27].

III.5. Facteurs dominants dans la stabilité des émulsions de Pickering:**III.5.1. La concentration des particules solides**

La concentration en particules solides est un facteur qui influe sur la stabilité de l'émulsion de Pickering, en effet, la taille des gouttelettes dispersées diminue lorsque la concentration des particules solides augmente [23, 25].

La relation entre la concentration des particules solides et la stabilité de l'émulsion n'est pas linéaire. Au contraire, il est évident qu'il existe une limite supérieure de la concentration des particules solides au-dessus de laquelle la stabilité de l'émulsion ne varie pas [27].

Quand la quantité de particules est suffisante, on observe parfois la formation d'un réseau tridimensionnel de particules flocculées dans la phase externe autour des gouttelettes, ce qui améliore la stabilité en gênant le contact mutuel des gouttelettes. Par exemple, des particules d'argile forment un réseau dans l'eau et entourent les gouttelettes d'huile. L'ajout des particules dans la phase externe après préparation d'émulsion provoque la gélification de la phase externe et n'entraîne pas de diminution de la taille des gouttes [25].

III.5.2. La taille et la forme des particules [23]

Les effets de la taille des particules solides sur la stabilité des émulsions ont été largement étudiés. La taille des particules utilisées lors de l'émulsification peut être l'un des facteurs les plus importants qui influent sur l'efficacité des particules colloïdales dans la stabilisation de l'émulsion de Pickering, car elles contrôlent la capacité des particules à résider à l'interface.

La stabilité de l'émulsion augmente lorsque la taille des particules diminue jusqu'à ce qu'une taille critique des particules soit atteinte. En dessous de cette taille critique les effets browniens sont importants et suffisants pour modifier le cloisonnement des particules à l'interface huile-eau.

Les émulsions stabilisées par la bentonite ont été plus stable que les émulsions stabilisées par la kaolinite. Ceci parce que la bentonite se gonfle et prend une forme gélatineuse, tandis que le kaolin garde sa forme cristalline lorsque ces deux particules sont dispersées dans l'eau.

III.5.3. L'effet des interactions inter-particulaires [23]

Pour une stabilisation efficace des émulsions de Pickering, les particules solides doivent être dans un état de floculation naissante. Cela veut dire que l'interaction entre les particules est un facteur important dans le processus de stabilisation. La force de film interfacial observé sur les gouttelettes d'émulsions stabilisées par des particules colloïdales, ainsi que les propriétés rhéologiques données par l'interface huile-eau chargée de particules colloïdales sont dues au degré d'interactions inter particulaire. L'interaction entre les particules est responsable du comportement non-newtonien observé dans les suspensions concentrées. Cette interaction entre les particules est responsable de la stabilité mécanique des particules solides au niveau de l'interface huile-eau.

III.5.4. L'effet de pH et des électrolytes [23]

Le pH de la phase aqueuse est un facteur important qui guide la stabilité de l'émulsion tel que pour des émulsions stabilisées par des nanoparticules de silice, à pH élevé, les groupements silanol Si OH se dissocient en SiO^- , ce qui augmente légèrement le mouillage de particules par l'eau et favorise la formation d'émulsions huile dans eau.

Lorsque la concentration des électrolytes dans la phase aqueuse augmente, la stabilité de l'émulsion diminue. Ceci est dû à deux raisons : les concentrations élevées en ions tendent à diminuer l'épaisseur de la couche qui entoure les gouttelettes de l'émulsion, et quand cela aura lieu, la coalescence des gouttes augmente. La présence des ions inorganiques dans la phase aqueuse influe aussi sur la capacité des particules solides à stabiliser l'émulsion parce que les gouttelettes tendent à coaguler à hautes concentrations en électrolytes. Lorsque cela se passe, les particules solides forment de grands agrégats et peuvent ne pas résister assez à l'interface huile-eau. La stabilité de l'émulsion est indépendante à la concentration en électrolyte pour des particules solides hydrophiles de carbone graphite par ce qu'il stabilise que des émulsions eau / huile. Lorsque les électrolytes sont dans la phase dispersée, et l'huile est la phase externe, leurs influence sur la stabilité de l'émulsion n'est pas importante.

III.5.5. La taille moyenne des gouttelettes

Plus la taille des gouttelettes de l'émulsion est fine plus la stabilité est meilleure. La quantité et la taille des gouttelettes de l'émulsion peuvent être contrôlées par la quantité de la matière solide ajoutée [26].

Le diamètre moyen final D_f des gouttelettes est donné par [27]:

$$D_f = \frac{6V_d}{m_p S_f} \dots\dots\dots(3)$$

Avec :

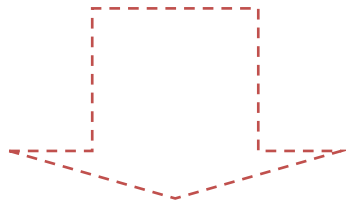
V_d : Le volume de la phase dispersée

m_p : La masse des particules solides

S_f : La surface spécifique des gouttelettes.

Partie Expérimentale

CHAPITRE IV



Matériels Et Méthodes De Formulation

IV .1. Matériels Utilisés

IV .1. 1. Équipements de préparation

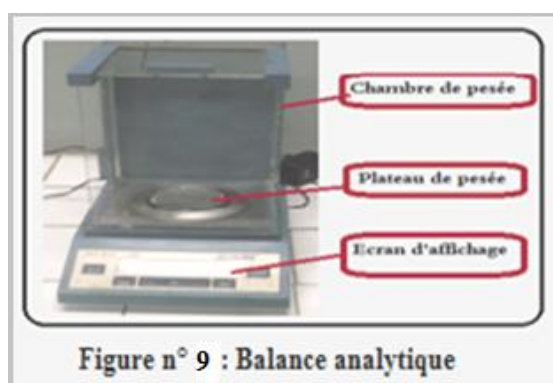
IV .1. 1.1. La verrerie

La préparation de l'émulsion de Pickering a nécessité :

- ✚ Une éprouvette graduée de 250 ml avec une précision de $[\pm 1.0]$;
- ✚ Des béchers ;
- ✚ Des tubes à essais ;
- ✚ Des flacons.

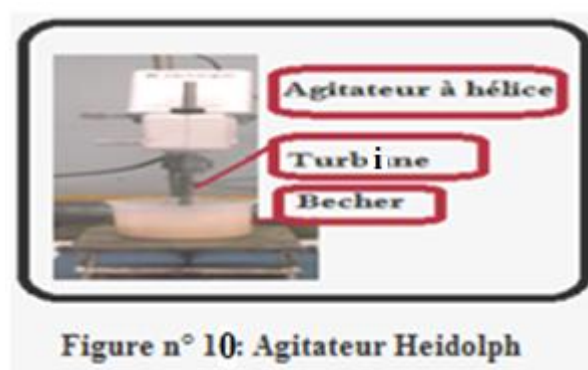
IV .1. 1.2. La balance

Les quantités de différents ingrédients utilisés pour la formulation ont été mesurées à l'aide d'une balance du type **SCALTEC** (Figure n° 9) avec une précision de $[\pm 0,1\text{mg}]$.



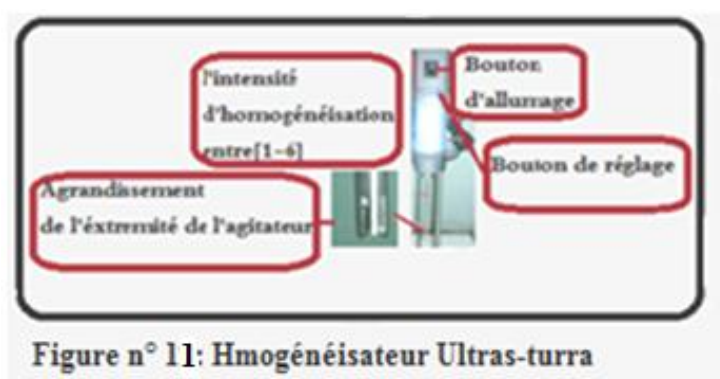
IV .1. 1.3. Agitateur à hélices

L'agitation a été effectuée par un agitateur Heidolph de type **RZR1** (Figure n° 10). 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.

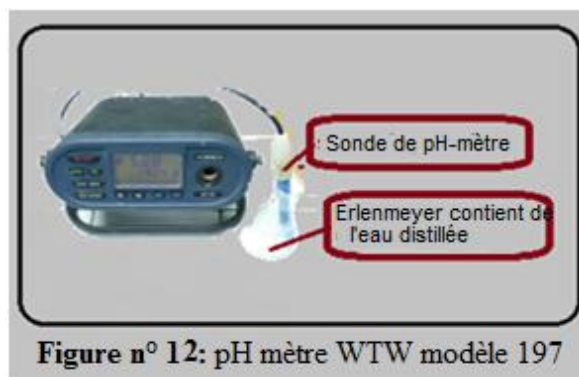


IV .1. 1.4. Homogénéiseur

Il est du type **Ultra-turrax** (voir Figure n° 11), 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.

IV .1. 2. Équipements de caractérisation et contrôleIV.1.2.1. pH-mètre

Le pH-mètre avec lequel la valeur de pH a été déterminée est de marque **WTW** modèle **197** (Figure n° 12).

IV.1.2.2. Conductimètre

La valeur de la conductivité a été déterminée à l'aide d'un conductimètre de marque **EUTECH** instruments modèle **CYBER 200^{com}** (Figure n° 13).

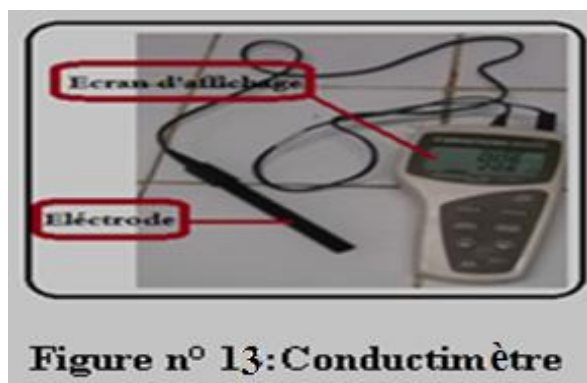


Figure n° 13: Conductimètre

IV .1.2. 3. Viscosimètre

Un viscosimètre de type **BROOKFIELD (DV-I+ Viscosimeter)** version 5-1 (voir Figure n° 14) nous a permis de mesurer la valeur de la viscosité.

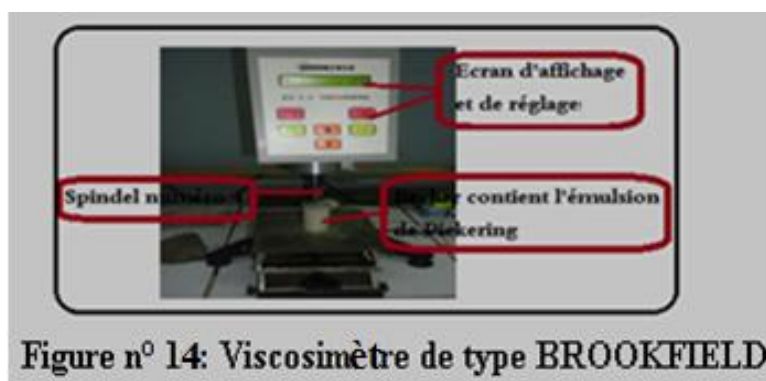


Figure n° 14: Viscosimètre de type BROOKFIELD

IV .1. 2.4. 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) (voir Figure n° 15).

La technique de microscopie permet d'estimer la taille des gouttes et leur dispersion dans la phase continue, d'observer leur forme, de déterminer l'état d'agrégation, et d'identifier certaines instabilités comme la coalescence.

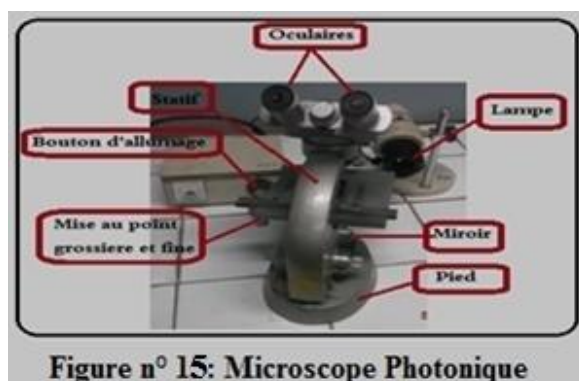


Figure n° 15: Microscope Photonique

Cet examen s'effectue en plaçant une goutte de notre émulsion entre la lame et la lamelle, et avec un appareil photo numérique.

IV .2. Matières premières

IV .2. 1. La phase aqueuse

Cette phase comporte de(s) :

- ✚ L'eau obtenue par distillation ;
- ✚ Particules solides : Bentonite de Maghnia [28]

La bentonite est une argile de type montmorillonite (contient 75% de Montmorillonite) qui est formée par le vieillissement de cendres volcaniques. Le nom « bentonite » est donné d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis), elle est découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

Les bentonites ont de nombreuses applications, de fait qu'elles représentent plusieurs caractéristiques comme la capacité élevée d'adsorption, l'échange ionique et le gonflement, ainsi que par leur propriétés rhéologiques.

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 (Hamam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes.

Les Tableaux n°3 et n°4 représentent respectivement les propriétés et la composition chimique de la bentonite.

Tableau n°3: Les propriétés de la bentonite sodique de Maghnia [29].

| Caractéristique | Valeur |
|--|-----------------------|
| Surface Spécifique | 872 m ² /g |
| Masse volumique (Gs) | 2.72 |
| Indice de Gonflement | 35 cm ³ /g |
| Absorption d'Eau à la Plaque (Plate Water) | 900% |
| pH | 10.1 |
| Limite de Liquidité | 216% |
| Indice de Plasticité | 120% |
| Teneur en Eau - à la livraison - | 12% |

Tableau n°4 : Composition chimique de l'argile brute (MAGHNIA) [30].

| Elément | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Mg O | TiO ₂ | Mn O | Ba O | Ca O | Na ₂ O | K ₂ 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 [3]

Le sel utilisé est le Chlorure de Sodium de formule chimique Na Cl, il est composé par des cristaux cubiques inodores de couleur blanche, ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le Tableau n°5.

Tableau n°5 : Caractéristiques physico-chimiques du Na Cl [3].

| | |
|---|--------------------------|
| Formule chimique | Na Cl |
| Masse molaire | 58.45 g/mol |
| Masse volumique vraie (à 20°C) | 2.163 kg/dm ³ |
| Point de fusion | 802°C |
| Point d'ébullition | 1413°C |
| Solubilité de Na Cl dans l'eau (à 15°C) | 358 g/kg d'eau |

 Le Tensio-actif [3]

Dans notre expérimentation, on a utilisé comme tensio-actif le bromure du cetyltriméthylammonium (CTAB). Le cation du cetrimonium est un agent antiseptique efficace contre les bactéries et les moisissures. Le Tableau n°6 regroupe les propriétés physico-chimiques de CTAB.

Tableau n°6 : Propriétés physico-chimiques de bromure du Cetyltriméthylammonium.

| | |
|---------------------|--------------------------------------|
| Formule moléculaire | C ₁₉ H ₄₂ Br N |
| Masse molaire | 364.45 g / mol |
| Apparence | poudre blanche |
| Point fusion | 237.243 °C |

Le CTAB est un tensio-actif cationique avec une HLB=10, il a la propriété de s'ioniser dans l'eau en donnant une partie hydrophile chargée positivement.

IV .2.2 La phase huileuse [31]

L'huile utilisée est une huile alimentaire du nom commerciale *Afia* constituée de l'huile de soja. Cette huile contient des triglycérides qui sont insoluble dans l'eau, ce qui permet de diminuer la stabilité de l'émulsion par mûrissement d'Ostwald.

IV .2.2.1. Caractéristiques de l'huile de Soja

L'huile de soja est un fluide d'un goût accentué et une couleur jaune plus au moins foncé. Elle contient de l'acide linoléique, la lécithine de soja et riche en vitamines A, D et E. Cette dernière est un excellent antioxydant qui empêche la formation d'agrégats lipidiques et qui équilibre le taux de cholestérol. 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. Le Tableau n°7 présente les différents composants d'huile de soja.

Tableau n° 7 : Composants en acides graines de l'huile de soja [31].

| 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 |

L'huile de soja doit être conservée dans des récipients en verre fermés.

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

IV.3 . Technique de formulation

IV.3.1. Composition de l'émulsion

La formule générale adoptée pour préparer 200g de l'émulsion de Pickering est mentionnée dans le Tableau n°8.

Tableau n°8 : Constitution de l'émulsion de Pickering préparée.

| phase | Phase huileuse | Phase aqueuse 70% | | | |
|-------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| produits | L'huile | Eau distillé | Bentonite | Na Cl | CTAB |
| proportions | 30% | QSP 70% | Q ₁ | Q ₂ | Q ₃ |

Avec :

Q₁, Q₂, Q₃ : quantités à ajouter de la bentonite, du sel et du tensio-actif respectivement.

IV .3. 2. Procédure de formulation

Pour formuler les émulsions, on a suivi la même méthode que celle décrite dans l'article de référence [32]. Le diamètre des particules de la bentonite qu'on a utilisé est de $d = 26,303 \mu m$.

On a suivi la procédure suivante :

Préparation de la phase aqueuse

La bentonite est ajoutée dans l'eau distillé sous agitation mécanique avec une intensité de 850 tr/min jusqu'à solubilisation complète pendant une minute et trente seconde.

Le CTAB et Na Cl sont introduites petite a petite au bout d'une minute.

Ajout de la phase huileuse

Durant sept minutes, la phase huileuse est ajoutée lentement à la phase aqueuse sous agitation mécanique d'intensité de 850 tr/min, on obtiendra 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 11000 tr/min pendant 15 minutes.

Après cette étape l'émulsion est introduite dans des tubes et flacons en verre pour les différents tests de l'étude. Ces échantillons sont conservés à température ambiante dans un endroit sec.

En plus des dix-huit formulations, nous avons préparé d'autres formules afin de prévoir l'effet de l'absence de l'un des facteurs (tensio-actif ou sel) ou bien les deux à la fois sur la stabilité de l'émulsion. Les quantités utilisées pour la formulation sont indiquées dans le Tableau n° 12.

Tableau n° 12 : Quantités en g des ingrédients pour les trois formulations.

| | Eau distillée | Bentonite | Na Cl | Tensio-actif | Huile de Soja |
|-----------|----------------------|------------------|--------------|---------------------|----------------------|
| 02 | QSP 200g | 4 | 0 | 0 | 60 |
| 03 | QSP 200g | 4 | 0,2 | 0 | 60 |
| 04 | QSP 200g | 4 | 0 | 0,02 | 60 |

IV . 3. 3. Méthodologie d'optimisation

IV. 3. 3. 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 [33].

✚ Objectifs de la méthode des plans d'expériences [34]:

- 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 [35]:

- 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 expérience 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 [36] :
 - 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.

IV. 3. 3. 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 tout 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.

✚ 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 :

$$N = N_f + N_\alpha + N_0 \dots\dots\dots (4)$$



$N_F = 8$ expériences (nombre d'expériences de matrice factorielle) ;

$N_\alpha = 2$ expériences (nombre de points étoiles) ;

$N_0 = 8$ expériences (nombre de points au centre).

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

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

- ✚ 24 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 [36] :

- 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 (2001), 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).

Le Tableau n° 9 représente les facteurs qu'on a fait varier et les valeurs des deux niveaux haut (+1) et bas (-1).

Tableau n°9 : Les facteurs et leurs niveaux.

| Facteurs \ Niveaux | -1 | +1 |
|--|-------|------|
| Concentration massique de bentonite | 2 | 4 |
| Concentration de Na Cl (M) | 0,015 | 0,05 |
| Concentration massique de tensio-actif | 0,02 | 0,04 |

Nous avons maintenu constant d'autres facteurs tels que :

- Les proportions des deux phases huileuse (30%) et aqueuse (70%) ;
- La vitesse d'agitation à 850 tr/min ;
- La vitesse d'homogénéisateur 11000 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 :

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

Où :

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 La matrice composite centrée et le plan d'expérience composite centré génère par le logiciel Modde 6 ©.

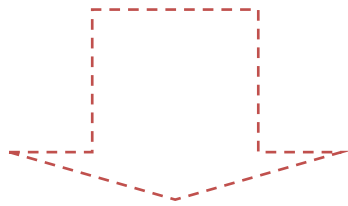
Tableau n°10 : Matrice d'expérience composite.

| N° essai | Facteurs étudiées | | |
|----------|-------------------|---------|---------|
| | X_1 | X_2 | X_3 |
| 1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | +1 | -1 | -1 |
| 3 | -1 | +1 | -1 |
| 4 | +1 | +1 | -1 |
| 5 | -1 | -1 | +1 |
| 6 | +1 | -1 | +1 |
| 7 | -1 | +1 | +1 |
| 8 | +1 | +1 | +1 |
| 9 | -1,6817 | 0 | 0 |
| 10 | 1,6817 | 0 | 0 |
| 11 | 0 | -1,6817 | 0 |
| 12 | 0 | 1,6817 | 0 |
| 13 | 0 | 0 | -1,6817 |
| 14 | 0 | 0 | 1,6817 |
| 15 | 0 | 0 | 0 |
| 16 | 0 | 0 | 0 |
| 17 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | 0 | 0 | 0 |

Tableau n° 11: Plan composite centrée en variables réelles.

| N° essai | Facteurs étudiés | | |
|----------|---|----------------------------|------------------------------------|
| | Concentration en Bentonite (% massique) | Concentration de Na Cl (M) | Concentration de CTAB (% massique) |
| 1 | 2 | 0,015 | 0,02 |
| 2 | 3 | 0,0030686255 | 0,03 |
| 3 | 2 | 0,015 | 0,04 |
| 4 | 3 | 0,0619313745 | 0,03 |
| 5 | 2 | 0,05 | 0,02 |
| 6 | 3 | 0,0325 | 0,0131820717 |
| 7 | 2 | 0,05 | 0,04 |
| 8 | 3 | 0,0325 | 0,0468179283 |
| 9 | 4 | 0,015 | 0,02 |
| 10 (C) | 3 | 0,0325 | 0,03 |
| 11 | 4 | 0,015 | 0,04 |
| 12 (C) | 3 | 0,0325 | 0,03 |
| 13 | 4 | 0,05 | 0,02 |
| 14 (C) | 3 | 0,0325 | 0,03 |
| 15 | 4 | 0,05 | 0,04 |
| 16 (C) | 3 | 0,0325 | 0,03 |
| 17 | 1,3182071695 | 0,0325 | 0,03 |
| 18 | 4,6817928305 | 0,0325 | 0,03 |

CHAPITRE V

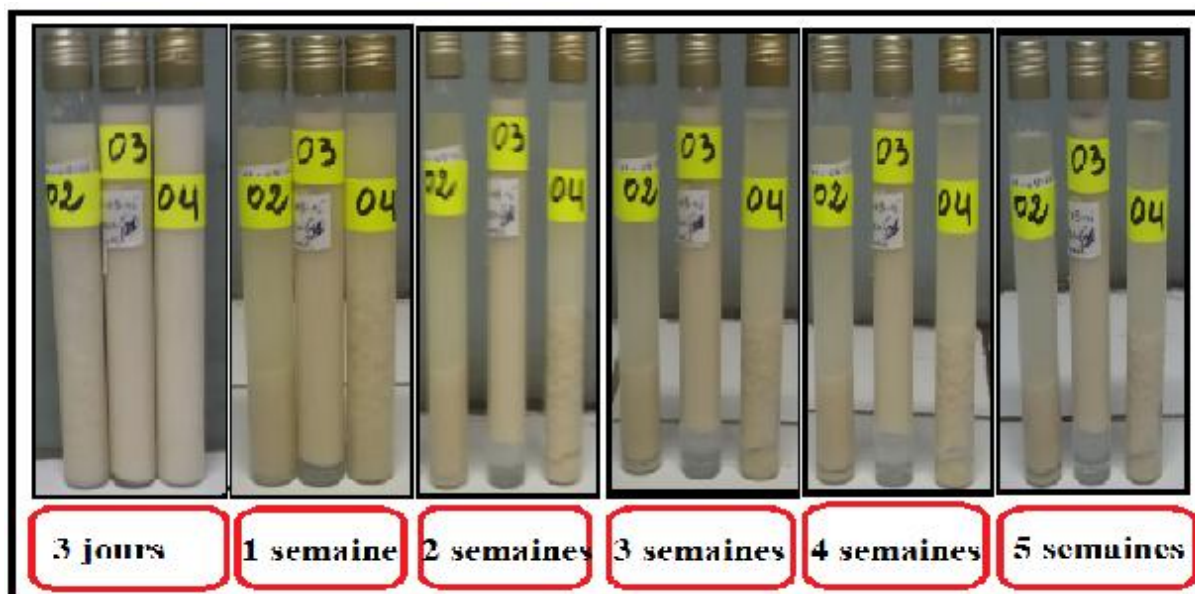


Résultats Et Interprétation

V.1. Caractérisation des émulsions à l'absence de l'un des additifs :

V.1.1. Aspect visuel

Les émulsions sans additifs présentent tous des phénomènes d'instabilité comme c'est montré dans la Figure n° 16.



Figures n° 16: L'aspect visuel des émulsions sans sel et tensio-actif pour 02, sans tensio-actif pour 03 et sans sel pour 04.

D'après l'aspect visuel, on peut constater que la formulation d'une émulsion de Pickering nécessite la présence du sel et du tensio-actif en petites quantités.

V.1.2. Mesures de Viscosité

Tableau n° 13: Domaines de variation de la viscosité dynamique en cP durant les 5 semaines

| | Variation de la viscosité |
|----------------------|---------------------------|
| Formule n° 02 | 70 - 130 |
| Formule n° 03 | 190 - 270 |
| Formule n° 04 | 130 - 190 |

On observe que la viscosité est grande pour l'émulsion où le tensio-actif est absent et le sel est présent.

V .1. 3. Mesures de Conductivité

Tableau n° 14: La conductivité électrique en $\mu\text{s}/\text{cm}$.

| | Variation de la conductivité |
|----------------------|------------------------------|
| Formule n° 02 | 465 - 547 |
| Formule n° 03 | 1112 - 1363 |
| Formule n° 04 | 453 - 382 |

La plus grande valeur de la conductivité a été mesurée dans la formule où le sel est présent.

V .1. 4. Mesures de pH

Tableau n° 15: Les valeurs de pH.

| | pH |
|----------------------|--------------|
| Formule n° 02 | 9.32 - 10.12 |
| Formule n° 03 | 9.00 - 9.90 |
| Formule n° 04 | 9.18 - 10.30 |

Les valeurs de pH montrent que les trois formules sont basiques.

V .2. Caractérisation des émulsions de Pickering

Une fois les émulsions sont préparées, leurs propriétés telles que l'aspect visuel, le pH, la viscosité, la conductivité, la taille des gouttelettes et le taux de clarification sont à déterminer. On effectue des mesures sur ces propriétés afin de savoir l'effet des trois facteurs considérés comme ayant une influence marquée (% massique des particules solides, concentration du sel et le % massique du tensio-actif) sur la stabilité physique des émulsions de Pickering.

Chacune des caractéristiques citées ci dessus a été mesurée tous les sept jours pendant une durée de cinq semaines afin d'évaluer la cinétique de l'évolution du système.

V 2.1. L'aspect visuel

Le contrôle des propriétés organoleptiques (aspect, couleur, odeur et toucher) d'une émulsion est parmi les tests importants qui indiquent la présence ou non d'un phénomène de déstabilisation de système.

Les émulsions de Pickering préparées sont de couleur crème et inodore.

L'aspect visuel de chaque émulsion durant les cinq semaines peut être donné par le pourcentage de la hauteur clarifiée sur la hauteur totale de l'émulsion (Figure n° 17).

Le Tableau n° 16 regroupe les différents résultats trouvés en fonction du temps.

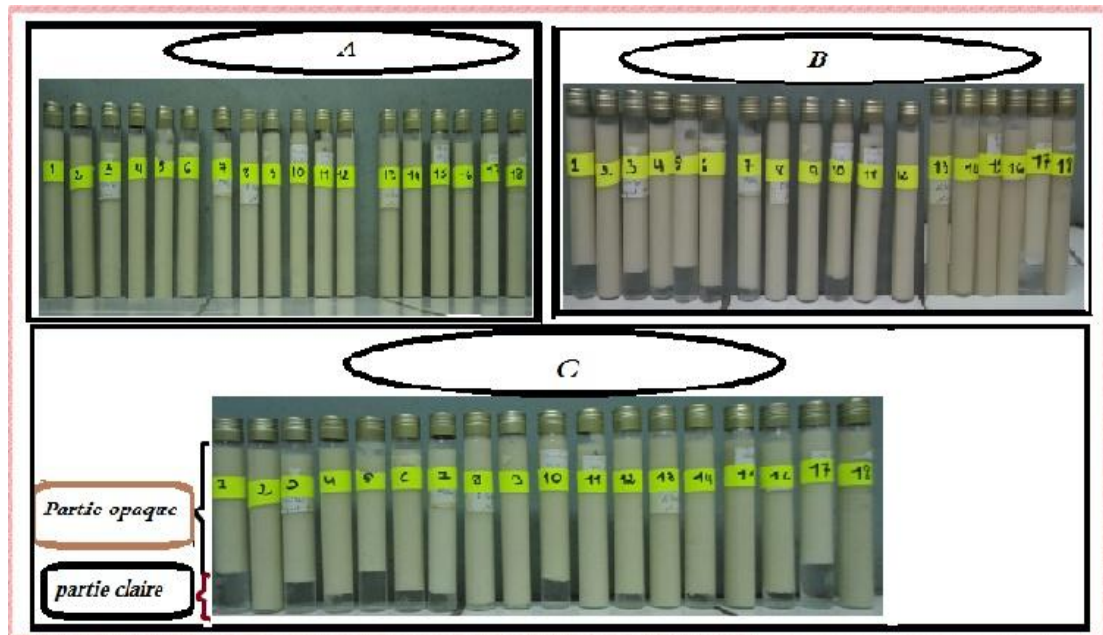


Figure n° 17: Aspect des formulations à t_0 A), un jour après B) et après cinq semaines C).

Tableau n° 16 : le pourcentage de la hauteur claire sur la hauteur totale des émulsions à température ambiante.

| N°d'essai | t ₀ | Temps | | | | | |
|-----------|----------------|---------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| | | 3 jours | 1 semaine | 2 semaines | 3 semaines | 4 semaines | 5 semaines |
| 1 | 0 | 18,57 | 21,43 | 22,66 | 23,07 | 23,29 | 23,7 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 0 | 15,38 | 16,67 | 16,9 | 17,80 | 18,5 | 19,4 |
| 4 | 0 | 7,35 | 8,82 | 9,33 | 9,46 | 12,03 | 12,16 |
| 5 | 0 | 7,35 | 23,43 | 24,28 | 24,29 | 24 ,29 | 24,3 |
| 6 | 0 | 9,23 | 10,45 | 12,12 | 12,16 | 12,46 | 12,5 |
| 7 | 0 | 7,69 | 9,09 | 9,09 | 9,59 | 10,5 | 11 |
| 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,6 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 0 | 13,04 | 14,29 | 15 | 15,18 | 15,42 | 15,6 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | 0 | 4,02 | 4,41 | 6,56 | 6 ,58 | 8 ,6 | 9 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | 0 | 4,70 | 5,97 | 6,58 | 6,67 | 7,81 | 7,9 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 16 | 0 | 3 ,80 | 4,92 | 6,67 | 8,47 | 9,34 | 10 |
| 17 | 0 | 24,17 | 24,29 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

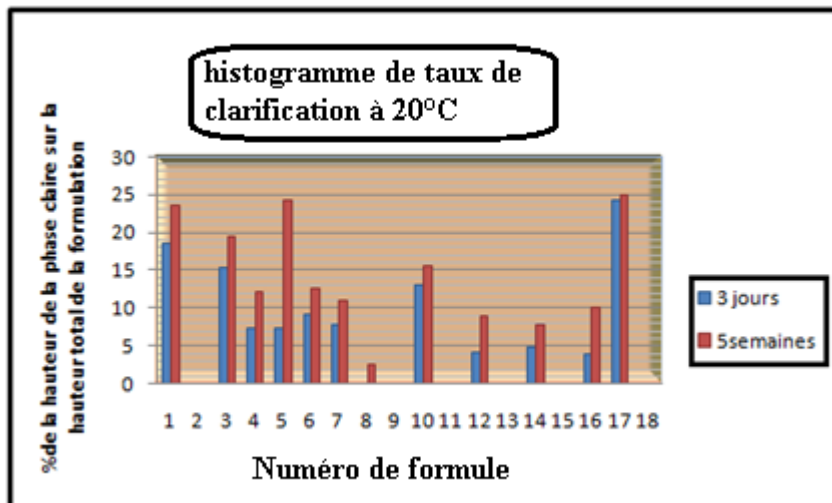


Figure n°18 : Histogramme représentant le pourcentage de la hauteur de la phase claire sur la hauteur total de L'émulsion en fonction du temps pour les dix-huit formulations.

D'après le Tableau n° 16 et la Figure n° 18 nous observons qu'à t_0 toutes les émulsions ont un pourcentage de clarification très faible ou nul.

Cependant, il apparaît que seules les émulsions 2, 9, 11, 13, 15 et 18 (qui contiennent des quantités élevées de bentonite) sont stables au bout de cinq semaines soit un mois et sept jours, donc on constate que la stabilité du système est meilleure dans le cas où la concentration en particules solides est à son niveau supérieur comme les émulsions citées plus haut, donc plus le nombre de celles-ci est grand plus la surface des gouttelettes est mieux entourée favorisant ainsi l'inhibition du phénomène de coalescence.

L'émulsion 8 montre une légère clarification vers la fin de l'étude (la 5^{ème} semaine).

Les émulsions 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 12, 14, 16 et 17 ont montrées des signes d'instabilité dès le troisième jour.

V.2.2 Mesures du pH

Le pH est un paramètre important dans l'évaluation de la stabilité chimique de l'émulsion de Pickering par conséquent sur sa conservation.

Toute dérive du pH est un signe de changement dans le système et un début de déstabilisation de l'émulsion, par exemple si le pH devient acide cela veut dire que l'huile s'est transformée en acide gras.

Les variations du pH à température ambiante [16-22°C] durant les cinq semaines pour les dix-huit formulations sont regroupées dans le Tableau n° 17, illustré dans la Figure n° 19.

Tableau n°17 : Variation de pH en fonction du temps.

| N° de formule | Temps | | | | | | |
|---------------|---------------------|--------------|-------------|------------|------------|------------|------------|
| | t ₀ =24h | 3 jours | 1 semaine | 2 semaines | 3 semaines | 4 semaines | 5 semaines |
| 1 | 9.17 | 9.06 | 7.79 | 8,47 | 8,78 | 9,07 | 8,44 |
| 2 | 9.96 | 10.04 | 8.31 | 8,82 | 9,02 | 9,26 | 8,63 |
| 3 | 9.57 | 9.90 | 8.34 | 8,78 | 9,29 | 8,95 | 8,90 |
| 4 | 9.25 | 9.55 | 8.43 | 8,66 | 8,82 | 8,58 | 8,30 |
| 5 | 9.13 | 9.54 | 8.65 | 8,63 | 8,94 | 8,52 | 8,47 |
| 6 | 9.56 | 9.82 | 9.01 | 8,89 | 9,12 | 8,67 | 8,69 |
| 7 | 8.72 | 9.63 | 8.90 | 8,75 | 8,93 | 8,30 | 8,01 |
| 8 | 9.30 | 9.80 | 8.94 | 8,81 | 8,99 | 8,51 | 8,49 |
| 9 | 10.00 | 10.05 | 9.43 | 9,24 | 9,55 | 9,04 | 9,00 |
| 10 | 9.42 | 9.79 | 9.20 | 9,13 | 9,31 | 8,92 | 8,67 |
| 11 | 9.75 | 10.03 | 9.65 | 9,34 | 9,47 | 9,02 | 8,99 |
| 12 | 9.39 | 9.74 | 9.50 | 9,16 | 9,42 | 8,94 | 8,92 |
| 13 | 9.76 | 9.41 | 9.24 | 9,08 | 9,23 | 8,78 | 8,45 |
| 14 | 9.84 | 9.61 | 9.32 | 8,98 | 9,29 | 8,81 | 8,82 |
| 15 | 9.65 | 9.62 | 9.17 | 9,12 | 9,32 | 8,84 | 8,64 |
| 16 | 9.98 | 9.79 | 9.45 | 9,22 | 9,51 | 8,16 | 8,97 |
| 17 | 9.53 | 9.49 | 9.28 | 9,17 | 9,39 | 8,92 | 8,87 |
| 18 | 9.92 | 9.66 | 9.27 | 9,06 | 9,47 | 9,14 | 8,86 |

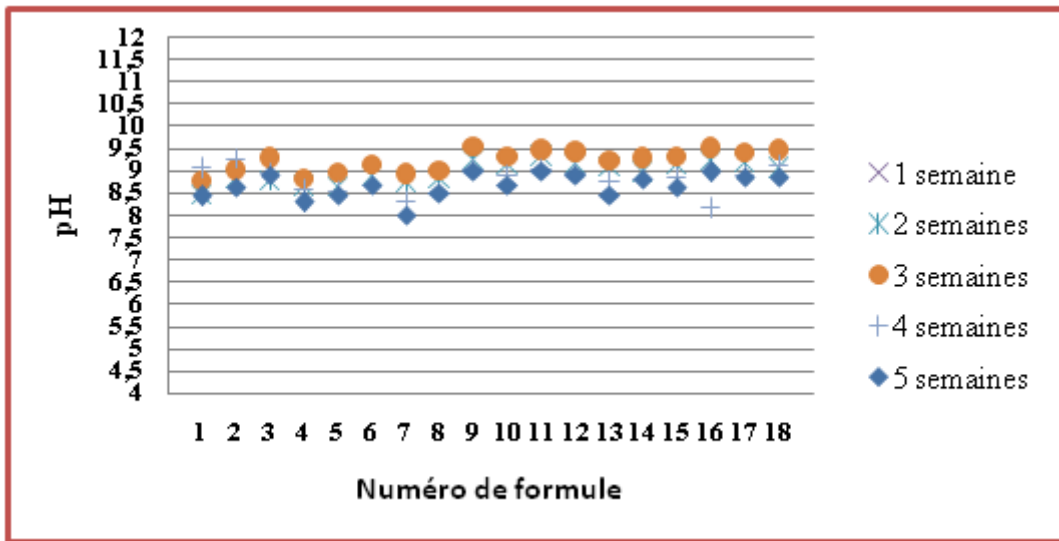


Figure n° 19: La variation du pH au cours du temps.

Le tableau n° 17 et la figure n° 19 indiquent que la variation du pH au bout de cinq semaines pour les dix-huit formulations est presque linéaire telle qu'il varie dans l'intervalle [7,79-10,05]. Ce qui correspond à celle des bentonites de MAGHNIA sodiques (entre 8.5 et 10.5). Comme on peut le constater, il n'y a pas de variation notable dans les valeurs du pH.

V.2.3. La conductivité électrique

Ce paramètre donne des informations sur la nature de la phase dispersante et le sens de l'émulsion, ainsi, une conductivité élevée implique que la phase dispersante est de l'eau donc une émulsion directe (Huile/Eau), tandis qu'une émulsion inverse (Eau/Huile) où la phase dispersante est l'huile présente une conductivité faible.

Tout changement sensible dans la valeur de la conductivité indique donc qu'une inversion de phase a eu lieu.

On note que la conductivité de l'eau distillée est de $79,4 \mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ tandis que celle de l'huile de soja est de $0,06 \mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ (la conductivité électrique de l'eau distillée est 1000 fois plus grande que celle de l'huile).

Les valeurs de la conductivité pour toutes les formules en $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ sont présentées dans le Tableau n° 18 et dans la Figure n° 20.

Tableau n° 18 : Evolution de la conductivité électrique des émulsions conservées à température ambiante (16-22°C) au cours du temps.

| N°de formule | Temps | | | | | | |
|--------------|---------------------|---------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| | t ₀ =24h | 3 jours | 1 semaine | 2 semaines | 3 semaines | 4 semaines | 5 semaines |
| 1 | 866 | 737 | 613 | 515 | 332 | 401 | 141,8 |
| 2 | 568 | 626 | 558 | 401 | 260 | 315 | 82,2 |
| 3 | 821 | 784 | 669 | 603 | 395 | 558 | 299 |
| 4 | 1955 | 2200 | 1642 | 1513 | 963 | 774 | 112,3 |
| 5 | 1866 | 1900 | 1738 | 59,9 | 1002 | 467 | 733 |
| 6 | 1322 | 1400 | 1270 | 29,2 | 856 | 55,6 | 29,0 |
| 7 | 2320 | 2340 | 2270 | 1502 | 1240 | 1267 | 851 |
| 8 | 1427 | 1428 | 1478 | 1111 | 392 | 864 | 657 |
| 9 | 894 | 1202 | 931 | 896 | 573 | 31,5 | 743 |
| 10 | 1272 | 1680 | 1265 | 1236 | 1128 | 1016 | 805 |
| 11 | 1407 | 1176 | 1106 | 793 | 770 | 801 | 786 |
| 12 | 1498 | 1728 | 1337 | 1274 | 1187 | 1102 | 1055 |
| 13 | 2550 | 2320 | 1866 | 1737 | 1642 | 1596 | 1578 |
| 14 | 1709 | 1570 | 1370 | 1288 | 1278 | 1340 | 1310 |
| 15 | 2870 | 2510 | 2220 | 1940 | 1845 | 1574 | 1396 |
| 16 | 1954 | 1414 | 1291 | 1265 | 1206 | 997 | 1101 |
| 17 | 1586 | 1542 | 1329 | 1274 | 1264 | 1322 | 1150 |
| 18 | 1829 | 1715 | 1489 | 1368 | 1348 | 1411 | 1321 |

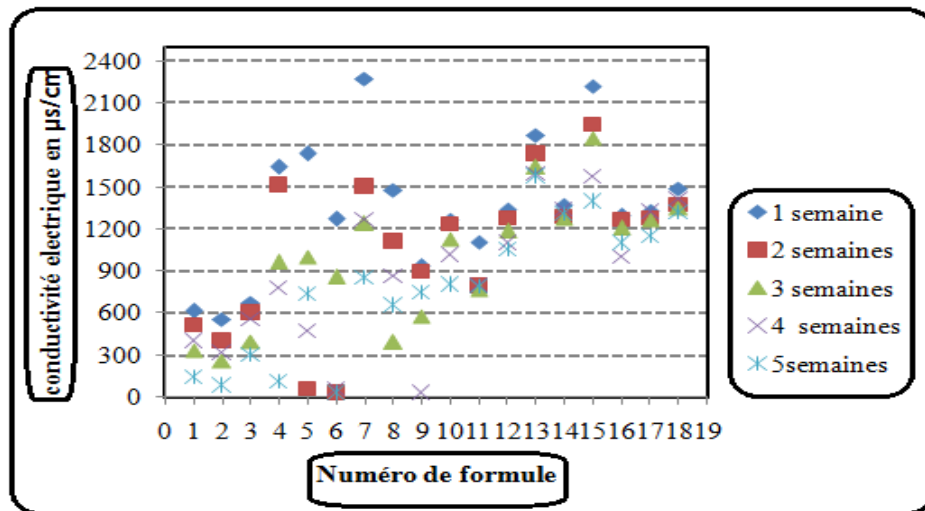


Figure n° 20 : Variation de la conductivité électrique en fonction du temps et en fonction de la formulation à température ambiante.

D'après les résultats donnés par le Tableau n°18 et illustrés par la figure n° 21, on a remarqué que la conductivité varie largement dans l'intervalle $[29-2870\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}]$. Ces valeurs sont plus élevées que celle de l'huile de soja, donc le phénomène d'inversion de phase n'a pas eu lieu au bout de cinq semaines et notre émulsion est toujours de type (Huile/Eau).

V .2. 4. La viscosité dynamique :

La viscosité est un facteur qui favorise la stabilité cinétique de l'émulsion, elle dépend de la viscosité des deux liquides en présence, quand la phase dispersante est en excès, la viscosité de l'émulsion sera proche de celle de cette phase.

Les mesures de la viscosité de l'émulsion de Pickering pour les dix-huit essais sont regroupées dans le Tableau n° 19 et représentées par la figure n° 21.

Tableau n°19 : Evolution de la viscosité dynamique (cP) durant cinq semaines de stockage.

| N°de formule | Temps | | | | | | |
|-----------------|-------------------------|------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | t ₀ =24 h | 3 jours | 1 semaine | 2 semaines | 3 semaines | 4 semaines | 5 semaines |
| 1 | 90 | 50 | 70 | 70 | 70 | 50 | 50 |
| 2 | 210 | 200 | 190 | 200 | 200 | 150 | 190 |
| 3 | 150 | 150 | 90 | 90 | 110 | 50 | 70 |
| 4 | 200 | 250 | 210 | 190 | 170 | 110 | 110 |
| 5 | 80 | 80 | 70 | 70 | 70 | 40 | 80 |
| 6 | 170 | 180 | 240 | 190 | 220 | 150 | 110 |
| 7 | 190 | 170 | 140 | 110 | 130 | 50 | 70 |
| 8 | 140 | 130 | 270 | 230 | 220 | 170 | 150 |
| 9 | 450 | 520 | 450 | 410 | 430 | 350 | 310 |
| 10 | 90 | 230 | 110 | 130 | 100 | 50 | 50 |
| 11 | 330 | 870 | 720 | 510 | 300 | 370 | 290 |
| 12 | 110 | 290 | 150 | 190 | 140 | 90 | 50 |
| 13 | 390 | 200 | 220 | 270 | 190 | 210 | 170 |
| 14 | 260 | 140 | 130 | 150 | 170 | 70 | 90 |
| 15 | 580 | 240 | 250 | 250 | 220 | 130 | 100 |
| 16 | 250 | 160 | 130 | 130 | 120 | 120 | 50 |
| 17 | 80 | 40 | 30 | 30 | 120 | 30 | 30 |
| 18 | 340 | 200 | 230 | 250 | 140 | 250 | 210 |

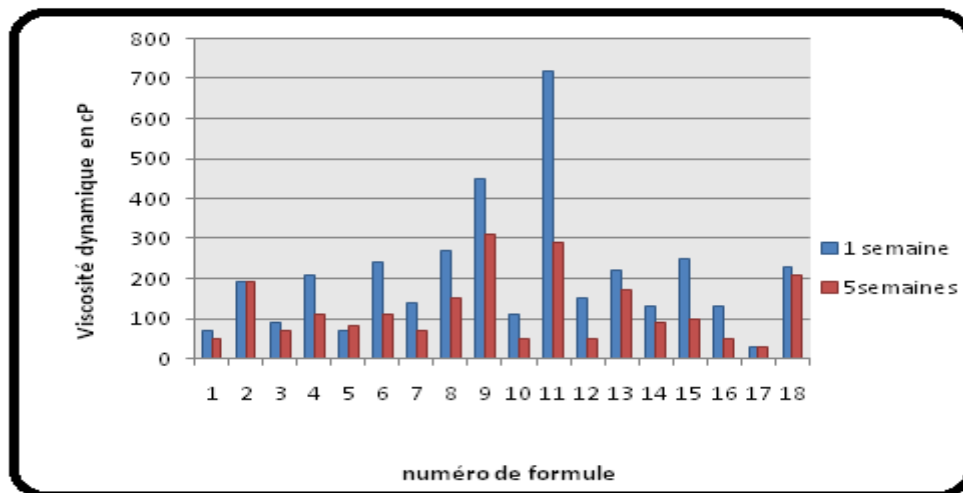


Figure n° 21: Histogramme de variation de la viscosité dynamique dans l'intervalle [1-5 semaines].

Nous observons d'après le Tableau n°19 et la Figure n° 21 que la viscosité varie dans l'intervalle [30-870cP]. Les émulsions les plus visqueuses sont 2, 4, 6, 8, 9,11, 13,15 et 18. Toutes ces formulations contiennent des quantités importantes de bentonite, donc on peut constater que la viscosité dépend en grande partie de la quantité de cet additif qui est connu pour être un agent viscosifiant.

V.2.5. La taille des gouttelettes

La taille des gouttelettes est un paramètre très important dans l'évaluation de la stabilité de l'émulsion de Pickering. Une augmentation de la taille de ces gouttelettes signifie une déstabilisation de système qui tend à un état floculé. La stabilité d'une émulsion est favorisée par un faible diamètre moyen des gouttelettes et une distribution des tailles des gouttes étroite. Nous représentons dans le tableau ci-dessous la moyenne des tailles des particules en μm pour les dix huit échantillons.

Tableau n° 20 : Moyenne des tailles des gouttelettes au cours du temps.

| N° de formule | Temps (semaine) | | | | |
|---------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 35,68 | 17,43 | 22,41 | 36,81 | 34,56 |
| 2 | 17,12 | 25,64 | 15,04 | 16,09 | 20,8 |
| 3 | 14,24 | 15,62 | 42,25 | 35,9 | 30,08 |
| 4 | 24,35 | 47,08 | 16,71 | 16,27 | 31,84 |
| 5 | 25,49 | 27,08 | 14,68 | 16 | 18,88 |
| 6 | 16,53 | 17,78 | 21,95 | 19,53 | 28,32 |
| 7 | 22,8 | 19,88 | 13,5 | 20,33 | 92,16 |
| 8 | 19,13 | 17,57 | 17,35 | 16,95 | 32,8 |
| 9 | 9,93 | 18,37 | 21,27 | 11,93 | 11,36 |
| 10 | 42,77 | 18,65 | 35,26 | 29,24 | 33,92 |
| 11 | 23,96 | 32,81 | 21,4 | 18,21 | 13,92 |
| 12 | 33,44 | 16,35 | 15,42 | 17,17 | 16,16 |
| 13 | 18,03 | 22,11 | 19,53 | 13,84 | 21,92 |
| 14 | 14,95 | 15,74 | 20 | 18,61 | 25,28 |
| 15 | 20,5 | 20,4 | 28,23 | 16 | 27,36 |
| 16 | 14,53 | 11,81 | 18,14 | 14,11 | 14,24 |
| 17 | 40,32 | 21,06 | 43,58 | 21,31 | 15,68 |
| 18 | 26,76 | 19,82 | 21,57 | 13,74 | 21,12 |

D'après le tableau n° 16, nous observons que la taille des gouttelettes de l'émulsion varie dans l'intervalle [9,93 - 92,16] μ m.

Les émulsions qui présentent une taille fine des gouttelettes sont celles contenant des quantités en particules solides plus au moins élevés (2, 6, 9, 11, 13 et 18).

On constate d'après la formule 9 qui présente la plus faible taille des gouttelettes que les quantités de tensioactifs et de sel influent sur la taille des gouttelettes telles que ces dernières sont petites si les quantités de ces additifs sont faibles.

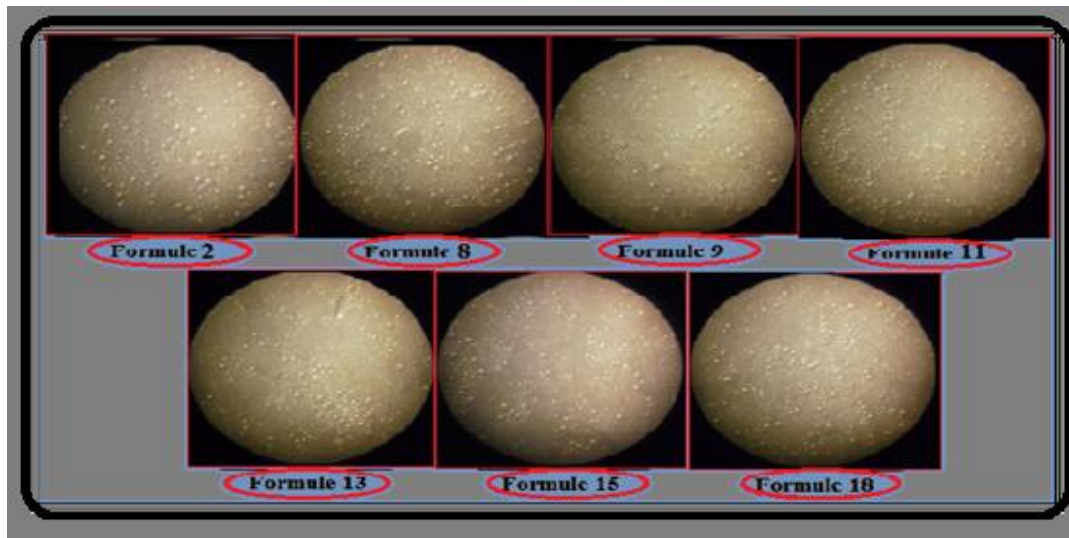


Figure n° 22 : Les émulsions de Pickering les plus stables sur Microscope photonique avec un agrandissement * 10.

V.3. Analyse des résultats à l'aide du logiciel Modde 6

Le Tableau n° 21 représente un plan composite centré donné par le logiciel. Les réponses étudiées sont les suivantes : pH, conductivité électrique, viscosité dynamique, taille des gouttelettes et taux de clarification.

Tableau n° 21 : Plan composite centré avec les réponses étudiées.

| | Solide | Sel | TA | pH | conductivité | viscosité | Taille des gouttelettes (µm) | T clar |
|------|--------------|--------------|--------------|------|--------------|-----------|------------------------------|-----------|
| --- | 2 | 0,015 | 0,02 | 8,44 | 141,8 | 50 | 34,56 | |
| 0a0 | 3 | 0,0030686255 | 0,03 | 8,63 | 82,2 | 190 | 20,8 | |
| --+ | 2 | 0,015 | 0,04 | 8,90 | 299 | 70 | 30,08 | |
| 0A0 | 3 | 0,0619313745 | 0,03 | 8,30 | 112,3 | 110 | 31,84 | |
| +- | 2 | 0,05 | 0,02 | 8,47 | 733 | 80 | 18,88 | |
| 00a | 3 | 0,0325 | 0,0131820717 | 8,69 | 29,0 | 110 | 28,32 | |
| +++ | 2 | 0,05 | 0,04 | 8,01 | 851 | 70 | 92,16 | |
| 00A | 3 | 0,0325 | 0,0468179283 | 8,49 | 657 | 150 | 32,8 | |
| +-- | 4 | 0,015 | 0,02 | 9,00 | 743 | 310 | 11,36 | |
| 000 | 3 | 0,0325 | 0,03 | 8,67 | 805 | 50 | 33,92 | |
| + -+ | 4 | 0,015 | 0,04 | 8,99 | 786 | 290 | 13,92 | |
| 000 | 3 | 0,0325 | 0,03 | 8,92 | 1055 | 50 | 16,16 | |
| ++- | 4 | 0,05 | 0,02 | 8,45 | 1578 | 170 | 21,92 | |
| 000 | 3 | 0,0325 | 0,03 | 8,82 | 1310 | 90 | 25,28 | |
| +++ | 4 | 0,05 | 0,04 | 8,64 | 1396 | 100 | 27,36 | |
| 000 | 3 | 0,0325 | 0,03 | 8,97 | 1101 | 50 | 14,24 | |
| a00 | 1,3182071695 | 0,0325 | 0,03 | 8,87 | 1150 | 30 | 15,68 | |
| A00 | 4,6817928305 | 0,0325 | 0,03 | 8,86 | 1321 | 210 | 21,12 | |

V.3.1. Résumé des effets

Les effets des différents ingrédients sur les propriétés étudiées sont résumés dans le Tableau n° 22 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° 22 : Effets des ingrédients sur les propriétés de l'émulsion.

| | Effets sur | | | | |
|----------------|-------------------|---------------------|------------------|--------------------------------|------------------------------|
| | pH | Conductivité | Viscosité | Taille des gouttelettes | Taux de clarification |
| Sel | -0,35 | -527 | 132 | 20 | -17,6 |
| Sel*Sel | -0,26 | 408 | -99 | -15 | -4,8 |
| Arg | 0,18 | 364 | 63 | -13 | 4,6 |
| Sel*TA | -0,17 | -338 | -62 | 13 | 2,8 |
| TA*TA | -0,16 | 303 | 45 | 12 | 2,4 |
| Arg*TA | 0,05 | 197 | 39 | 8 | -2,4 |
| Arg*Arg | 0,03 | 169 | -26 | -7 | -2,0 |
| Arg*Sel | 0,03 | -87 | -19 | 5 | 1,6 |
| TA | -0,01 | -41 | -5 | -1 | -1,2 |

V.3.2. Coefficients de corrélation

La Figure n° 23 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 deviation) de leurs réponses respectives.

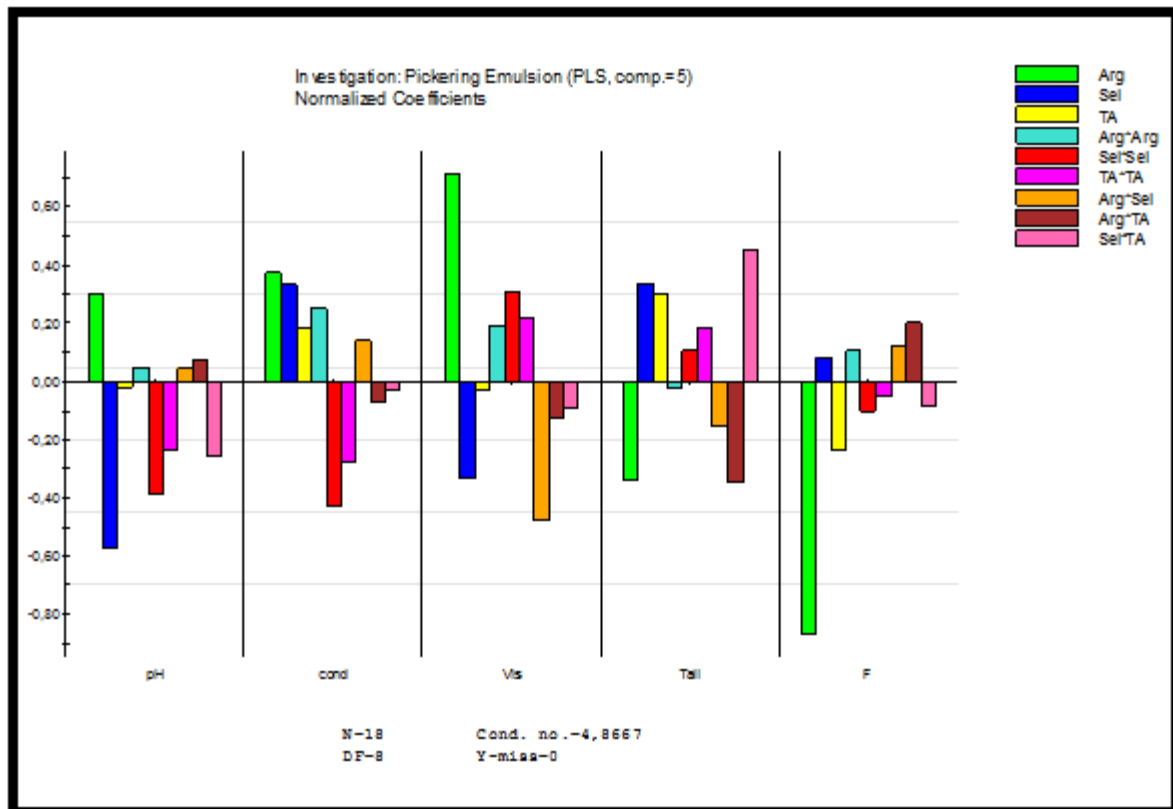


Figure n° 23 : Représentation groupée des coefficients de corrélation normalisés.

Tous ces coefficients ne sont pas nécessairement significatifs au seuil de 5%. Le Modèle 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° 24, 25, 26 et 27.

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).

V.3.2.1. pH

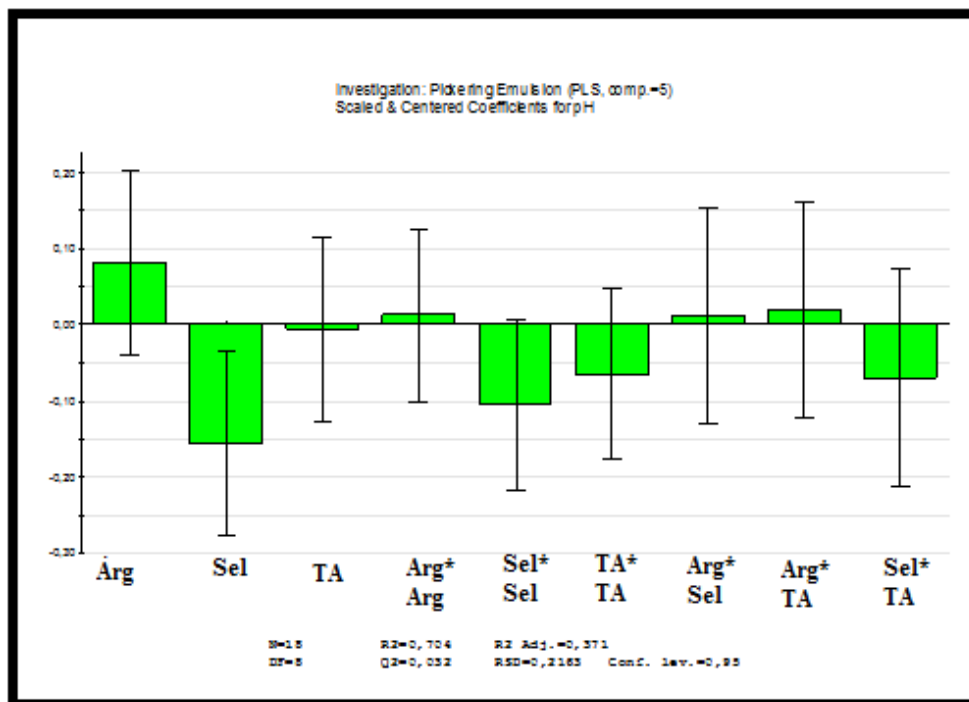


Figure n° 24 : L'influence des coefficients sur le pH.

Ainsi pour le pH, la Figure n° 24, seul le terme SEL, et dans une moindre mesure son terme quadratique sel² montre un effet significatif pour le pH. D'après ces résultats, nous concluons que le sel a fait baisser le pH car l'ajout de sel dans l'émulsion de Pickering et sa dissociation en ions Na⁺ et Cl⁻, entraîne une réaction entre les anions de Cl⁻ et les H⁺ présent dans la phase aqueuse donc une diminution de pH de l'émulsion.

En réalité, le pH est surtout 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.

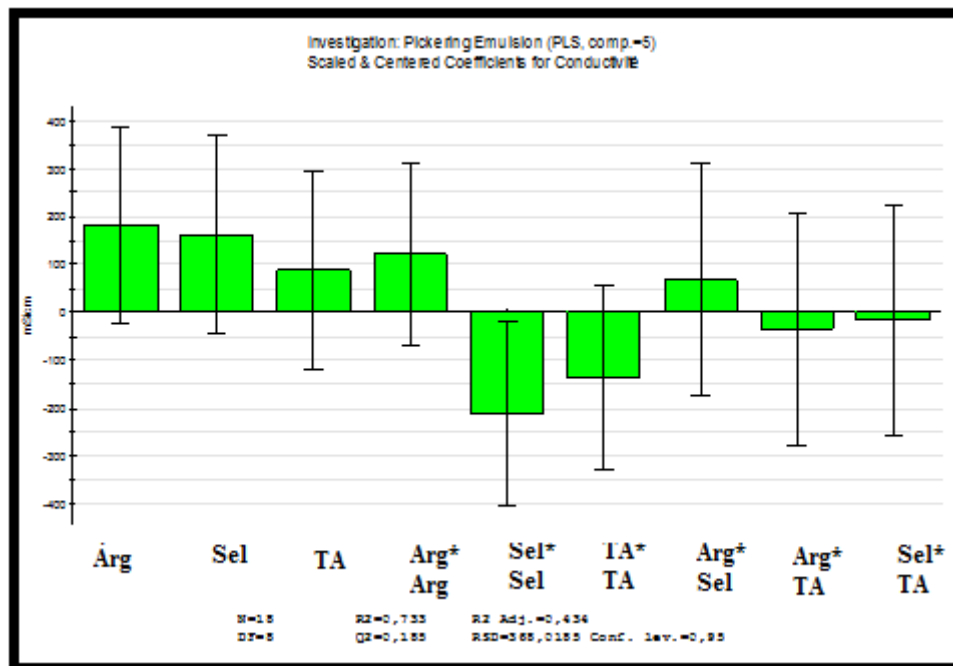
V.3.2.2. Conductivité

Figure n° 25: L'influence des coefficients sur la conductivité.

Comme on pouvait le prévoir, seul le sel (terme quadratique) a un effet significatif au seuil de 5% (voir Figure n° 25).

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.

V.3.2.3. Viscosité

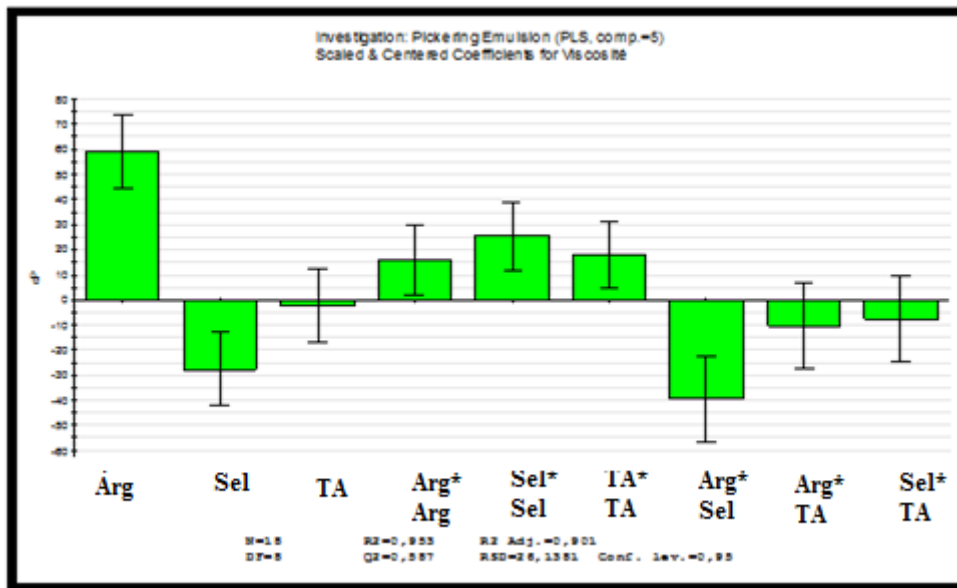


Figure n° 26: L'influence des coefficients sur la viscosité.

Au seuil de signification de 5%, les termes Arg, Sel, Arg², Sel², TA² et Sel.Arg ont des effets significatifs sur la viscosité. L'effet de l'argile est prépondérant voir (Figure n° 26).

V.3.2.4. Taux de clarification

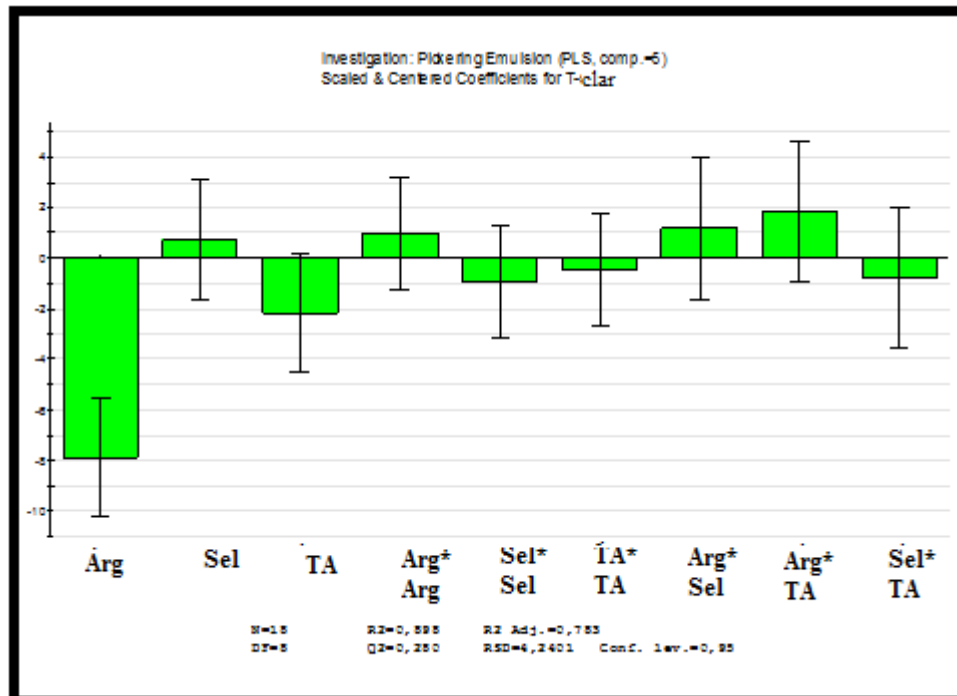


Figure n° 27: L'influence des coefficients sur le taux de clarification.

Au seuil de signification de 5%, seul le solide (argile) incorporé à l'émulsion a un effet significatif sur le taux de sédimentation. La présence d'argile favorise une bonne stabilité, comme on pouvait le prévoir. L'argile est en effet douée de bonnes propriétés viscosifiantes (voir Figure n° 27).

V.3.2.5. Taille des gouttelettes

Aucun facteur ne semble avoir d'effet significatif sur la taille des particules évaluée par microscopie optique. Il est difficile de corréler cette réponse avec la composition car les tailles mesurées sont des moyennes évaluées sur les particules observées sur un champ réduit, qui ne sont pas nécessairement représentatives de la taille de toutes les particules présentes.

V .3.3. Modélisation des réponses étudiées

En vue de visualiser sur un même graphe la qualité de la modélisation des réponses étudiées, la Figure n° 28 ci-dessous donne pour chacune des réponses, 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, qu'il n'y a aucun intérêt à chercher à modéliser le pH, la conductivité ainsi que la taille des gouttelettes qui montrent toutes 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, c'est-à-dire que l'erreur du modèle est du même ordre de grandeur que l'erreur pure (reproductibilité des mesures) ;
- 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.

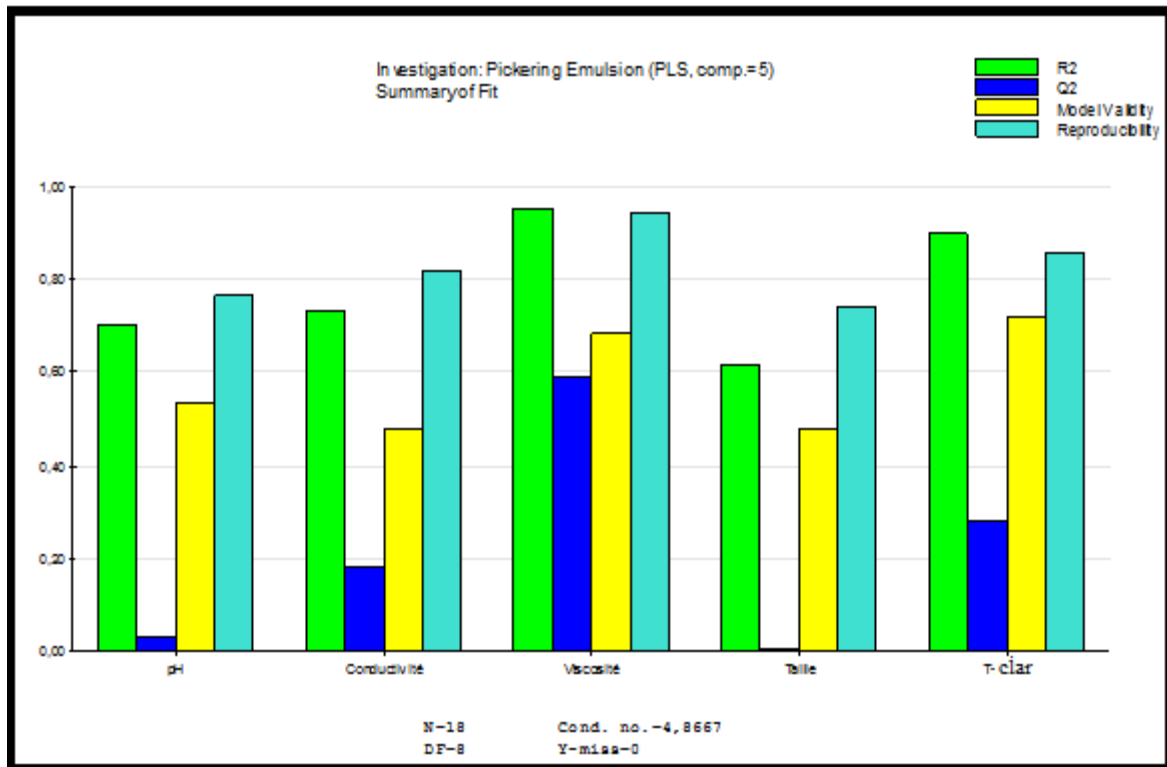


Figure n° 28 : Résumé des caractéristiques d’ajustement des réponses étudiées.

En excluant les facteurs non significatifs, donc il nous reste deux facteurs la viscosité et le taux de sédimentation, pour lesquelles nous obtenons des modèles polynomiales.

V.3.3.1. Viscosité

$$\text{VISC} = 108,64 + 62,07 \text{ Arg} - 32,18 \text{ Sel} - 1,60 \text{ Arg}^2 + 14,80 \text{ Sel}^2 - 20,04 \text{ Arg.Sel} \dots\dots\dots(7)$$

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,793$.

La surface des réponses pour la viscosité est donnée par la Figure n° 29 ci-après. Les plus grandes valeurs de la viscosité en faveur de la stabilité des émulsions se trouvent dans le quadrant inférieur droit du domaine exploré (faibles niveaux de sel et niveaux élevés en argile).

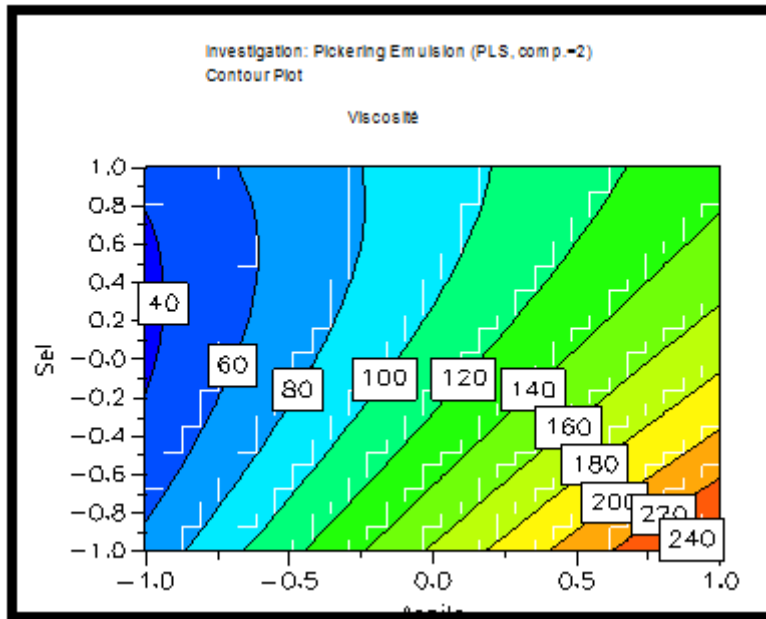


Figure n° 29 : La surface des réponses de la viscosité.

V.3.3.2. Taux de clarification

Modèle :

$$F = 8,68 + 0,08 \text{ Arg} \dots \dots \dots (8)$$

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,9$ obtenu en éliminant l'ensemble des termes non significatifs au seuil de 5%.

Il est indéniable que l'argile constitue un stabilisant efficace pour nos émulsions de Pickering. Le fait que plus de la moitié des formules testées nous incite à envisager des niveaux plus élevés en argile (jusqu'à 5% par exemple). La granulométrie doit cependant également être bien choisie, vers les tailles submicroniques de préférence.

V. 3.4. 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 300 cP ;
- ✚ Un taux de clarification minimal avec une valeur ciblée égale à zéro (pas de séparation de phase ;

- ✚ Les autres réponses qui n'ont pas pu être modélisées valablement, 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° 23 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° 23 : Solution renvoyée par l'optimiseur.

| Argile | Sel | T Actif | pH | Conductivité | Viscosité | Taille | Taux de Clarification | Log D |
|--------|-----|---------|------|--------------|-----------|--------|-----------------------|-------|
| 1 | 0 | 0 | 8,76 | 968 | 187 | 20,5 | 0,8 | 0,128 |

La solution globale prévoit une forte teneur en solide et des valeurs au centre pour le sel et le tensioactif. Donc on tire comme conclusion que pour avoir une stabilité maximale de l'émulsion de Pickering stabilisé par des particules de l'argile de MAGHNIA, il faut utiliser des grands quantités de cette bentonite dans notre étude (4%) et une valeur moyenne des autres ingrédients Na Cl (0,0325%) et CTAB (0,03%).

V.3. Analyse des résultats à l'aide du logiciel Modde 6

Le Tableau n° 21 représente un plan composite centré donné par le logiciel. Les réponses étudiées sont les suivantes : pH, conductivité électrique, viscosité dynamique, taille des gouttelettes et taux de clarification.

Tableau n° 21 : Plan composite centré avec les réponses étudiées.

| N° formule | | Solide | Sel | TA | pH | conductivité | viscosité | Taille des gouttelettes (μm) | Taux de clarification |
|---------------|------|--------------|--------------|--------------|------|--------------|-----------|---|--------------------------|
| 1 | --- | 2 | 0,015 | 0,02 | 8,44 | 141,8 | 50 | 34,56 | 23,7 |
| 2 | 0a0 | 3 | 0,0030686255 | 0,03 | 8,63 | 82,2 | 190 | 20,8 | 0 |
| 3 | ---+ | 2 | 0,015 | 0,04 | 8,90 | 299 | 70 | 30,08 | 19,4 |
| 4 | 0A0 | 3 | 0,0619313745 | 0,03 | 8,30 | 112,3 | 110 | 31,84 | 12,16 |
| 5 | -+- | 2 | 0,05 | 0,02 | 8,47 | 733 | 80 | 18,88 | 24,3 |
| 6 | 00a | 3 | 0,0325 | 0,0131820717 | 8,69 | 29,0 | 110 | 28,32 | 12,5 |
| 7 | -++ | 2 | 0,05 | 0,04 | 8,01 | 851 | 70 | 92,16 | 11,0 |
| 8 | 00A | 3 | 0,0325 | 0,0468179283 | 8,49 | 657 | 150 | 32,8 | 2,6 |
| 9 | +-- | 4 | 0,015 | 0,02 | 9,00 | 743 | 310 | 11,36 | 0 |
| 10 | 000 | 3 | 0,0325 | 0,03 | 8,67 | 805 | 50 | 33,92 | 15,6 |
| 11 | + -+ | 4 | 0,015 | 0,04 | 8,99 | 786 | 290 | 13,92 | 0 |
| 12 | 000 | 3 | 0,0325 | 0,03 | 8,92 | 1055 | 50 | 16,16 | 9,0 |
| 13 | ++- | 4 | 0,05 | 0,02 | 8,45 | 1578 | 170 | 21,92 | 0 |
| 14 | 000 | 3 | 0,0325 | 0,03 | 8,82 | 1310 | 90 | 25,28 | 7,9 |
| 15 | +++ | 4 | 0,05 | 0,04 | 8,64 | 1396 | 100 | 27,36 | 0 |
| 16 | 000 | 3 | 0,0325 | 0,03 | 8,97 | 1101 | 50 | 14,24 | 10 |
| 17 | a00 | 1,3182071695 | 0,0325 | 0,03 | 8,87 | 1150 | 30 | 15,68 | 25,0 |
| 18 | A00 | 4,6817928305 | 0,0325 | 0,03 | 8,86 | 1321 | 210 | 21,12 | 0 |

Conclusion Générale

Conclusion

Les émulsions de Pickering restent un sujet intéressant et d'actualité pour des applications dans le domaine pharmaceutique.

Les objectifs assignés à notre travail ont été, en partie, atteints :

- Nous nous sommes familiarisées avec les systèmes émulsionnés, leurs techniques de formulation et les différentes méthodes et appareils de caractérisation.
- Nous avons formulé une émulsion de Pickering, étudié son évolution dans le temps et cherché les conditions (domaines de concentration) qui optimisent sa stabilité.

Formuler une émulsion de Pickering stable n'est pas facile car de nombreux paramètres entrent en jeu:

- Quels ingrédients faut-il utiliser et en quelles proportions pour avoir un meilleur résultat ?
- Dans quelles conditions doit-t-on travailler ? conditions opératoires, ordre d'addition, durée d'agitation et d'homogénéisation pour avoir des gouttelettes fines avec une meilleure dispersion ?

Le choix de la technique de formulation que nous avons adoptée a été basé sur la littérature. Les logiciels d'optimisation et les outils de la recherche expérimentale constituent une solution adéquate pour notre étude car ils nous permettent d'organiser les expériences à réaliser en fournissant le maximum d'informations avec un nombre minimum d'essais.

Trois facteurs ont été sélectionnés susceptibles d'influer sur la stabilité de l'émulsion de Pickering : la concentration en particule solide (bentonite), la concentration en sel (Na Cl) et la concentration en tensio-actif (CTAB). Ces facteurs ont été choisis d'après l'étude bibliographique qui indique que ces facteurs possèdent tous une influence marquée sur la stabilité d'une émulsion de Pickering.

Pour l'évaluation de la stabilité des dix-huit échantillons préparés, selon le plan composite centré adopté, plusieurs propriétés ont été déterminées à intervalles de temps réguliers durant un mois et sept jours : mesures de pH, de la conductivité, de la viscosité, de la taille des gouttelettes et du taux de clarification.

Parmi les dix-huit formulations, six se sont révélées stables durant 5 semaines, notamment celles où la teneur en solide est élevée.

Après l'étude des différents résultats matérialisés par des surfaces de réponse générées par le logiciel utilisé, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La stabilité de l'émulsion de Pickering dépend fortement de la composition du mélange. Ainsi :
 - Les émulsions qui ne présentent aucune teneur en sel et en tensio-actif ne sont pas stables et une séparation des phases en présence intervient dans les heures qui suivent la formulation,
 - La teneur en particules solides est déterminante pour la stabilité. Plus cette teneur est grande, plus l'émulsion se révèle stable,
 - Les quantités en sel et en tensio-actif les plus favorables semblent être celles du centre du domaine exploré.
- Les résultats trouvés sont aussi influencés par la taille des particules solides utilisées.

Cette étude mérite d'être poursuivie en examinant l'influence de la taille granulométrique des particules solides dont le rôle décisif (agent viscosifiant) a été mis en évidence.

Références Bibliographiques

- [1] C. Xuereb, M. Poux, J. Bertrand, *Agitation et mélange*, DUNOD, Paris, 2006.
- [2] B. Cabane, S. Henon, *Liquide solution, dispersion, émulsion, gels*, Belin, Nouvelle Edition, J2 185, 2007.
- [3] <https://fr.wikipedia.org>.
- [4] O. Doumeix, *les émulsions*, Opérations unitaires en génie biologique, Scéren CNDPCRD, 2001.
- [5] F. Puisieux, *Les surfactifs et les émulsionnants*, Labo - Pharma Problème et Techniques, Centre d'étude pharmaceutique, Paris, 1973.
- [6] N. Atba, *Formulation d'une émulsion pharmaceutique huile de soja/eau, caractérisation et étude de stabilité physique*, Mémoire de magister, Ecole National Polytechnique, Département de Génie Chimique, 2008.
- [7] F. Puisieux, M. Seiller, *Les systèmes dispersés, Agents de surface et Galenica 5, émulsions*, Ed Technique & Documentation, Lavoisier, 1983.
- [8] Y. He, X. Yu, *Preparation of silica nanoparticle-armored polyaniline microspheres in a Pickering emulsion*, Materials Letters, 61, 2071–2074, 2007.
- [9] J. Sjoblom, *Emulsions and emulsion stability*, Marcel, Surfactant science series, 61, 1996.
- [10] F. Puisieux, J. PARIS J, Paris, *Les émulsions, Leurs principales formes d'instabilité*, Labo Pharma Problèmes et Techniques, N° 257, 1976.
- [11] <http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Emulsions>.

- [12] J. Frelichowska, *émulsions stabilisées par des particules solides: étude physico-chimiques et évolution pour l'application cutanés*, Thèse de doctorat, Université CLAUDE BERNARD LYON 1 France, 2009.
- [13] C. A. Prestidge, S. Simovic, *Nanoparticle encapsulation of emulsion droplets*, *International Journal of Pharmaceutics*, 324 (1), 92–100, 2006.
- [14] T. W. Prow, J. E. Grice, L. L. Lin, R. Faye, M. Bulter, W. Becker, E. M. T. Wum, C. Yoong, T.A. Robertson, H. P. Soyer, M.S. Roberts M, *Nanoparticles and microparticles for skin drug delivery*, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63, 470-491, 2011.
- [15] Y. Chevalier, M. A. Bolzinger, *Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering Emulsions*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013.
- [16] J.O. Zoppe, R.A. Venditti, O.J. Rojas, *Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals grafted with thermo-responsive polymer brushes*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 369, 202-209, 2012.
- [17] S. Fouilloux, *Nanoparticules et micro-fluidique pour un système modèle d'émulsions de Pickering : Etude des mécanismes de stabilisation et déstabilisation*, Thèse de doctorat, Université PIERRE ET MARIE CURIE France, 2011.
- [18] J. Zou, D.S. Frost, L.L. Dai L. L, *Effects of gelator 12-hydroxystearic acid (12-HSA) on ionic liquid based Pickering emulsions*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng, Aspects*, 414, 477–485, 2012.
- [19] W. Wu, S. Gao, W. Tu, J. Chen, P. Zhang, *Intensified photocatalytic degradation of nitrobenzene by Pickering emulsion of ZnO nanoparticles*, *Particuology*, 8, 453–457, 2010.
- [20] Q. Lan, C. Liu, F. Yang, S. Liu, J. Xu. D. Sun, *Synthesis of bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application in pH-responsive Pickering emulsions*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, 260–269, 2007.

- [21] D. Marku, M. Wahlgren, M. Rayner, M. Sjöo, A. TIMGREN, *Characterization of starch Pickering emulsions for potential applications in topical formulations*, *International Journal of Pharmaceutics*, 428, 1–7, 2012.
- [22] 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.
- [23] J. Chen, R. Vogel, S. Werner, G. Heinrich, D. Clause, V. Dutschk, *Influence of the particle type on the rheological behavior of Pickering emulsions*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 382, 238-245, 2011.
- [24] <http://acswebcontent.acs.org/prfar/2009/reports/P9891.html>.
- [25] A. Roy-Perreault, B.H. Kueper, J. Rawson J, *Formation and stability of polychlorinated biphenyl Pickering emulsions*, *Journal of Contaminant Hydrology*, 77, 17-39, 2005.
- [26]: J. Frelichowska, M.A. Bolzinger, Y. Chevalier, *Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 351, 348-356, 2010.
- [27] B. Neirinck, J. Fransaer, O. Biest, J. Vleugels, *A novel route to produce porous ceramics*, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 833-836, 2009.
- [28] P. Poinssaut, G. Hardy, *Les bentonites: Caractérisation-Analyse et comportement-Utilisation des bentonites en œnologie*, *Revue des œnologues* n°75, 1995.
- [29] S. Kouloughli, M. L. Bencheikh, *Etude des melanges sable-bentonite utilises dans la construction De barrieres de confinement de dechets solides*, *Sciences & Technologie B – N°25*, 34-42, 2007.
- [30] K. Benyounes, 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.

- [31] A. Wade, P. Weller, *Handbook of Pharmaceutical Excipients*, 2ieme Ed, American pharmaceutical Association, Washington ET Royal Pharmaceutical Society of Greet Britain, 1994.
- [32] L.G. Torres, R. Iturbe, B.Z. Chowwdhry, S.A. Leharne, *Preparation of O /W stabilized by solid particles and their characterization by oxillatory rheology, Colloids and Surfaces A: phsicochem, Eng, Aspects*, 302, 439-448, 2007.
- [33] M. Daoun, C. Williams, *la juste argile*, Ed physique, 1995.
- [34] M. Pillet, *les plans d'expériences par la méthode TAGUCHI*, Ed d'organisation, 3, 4, 5, 6, 39, 3-36, 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 phases de construction d'un plan d'expérience*, Ed Dunod, 2000.

Glossaire

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.

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

Biodisponibilité : en thérapeutique, c'est la quantité (d'un produit) qui agit réellement, après absorption, sur l'organe ou la fonction à traiter.

Colloïde : est la suspension d'une ou plusieurs substances, dispersées régulièrement dans une autre substance, formant un système à deux phases séparées, continues et dispersées.

Electrostatique : est la branche de la physique qui étudie les phénomènes créés par des charges électriques statiques pour l'observateur.

Encapsulation : en général c'est la notion de mettre une *chose* dans une autre .c'est une technique opération qui consiste à enfermer dans une petite enveloppe soluble et cylindrique (une substance médicamenteuse, pour la protéger et en faciliter l'absorption).

Enzyme : est une protéine qui joue un rôle de catalyseur biologique (ou *biocatalyseur*), c'est-à-dire de composé qui facilite une réaction biochimique sans en modifier les produits.

Fluide : est un milieu matériel parfaitement déformable. On regroupe sous cette appellation les gaz qui sont l'exemple des fluides compressibles, et les liquides, qui sont des fluides peu compressibles. Dans certaines conditions (températures et/ou pressions), le milieu n'est ni liquide, ni gazeux, il reste fluide (voir Diagramme de phase d'un corps pur).

Excipient : désigne toute substance autre que le principe actif dans un médicament. C'est une substance d'emballage qui va lui conférer des qualités de stabilité, forme, dissolution, ciblage, goût, couleur et esthétique.

Forme galénique : forme pharmaceutique ou bien forme médicamenteuse correspond à l'aspect physique final du médicament tel qu'il sera utilisé chez un patient : comprimés, gélules, sachets, solutions buvables, suspensions injectables, etc.

Force de Van Der Waals : est une interaction électrique de faible intensité entre atomes, molécules, ou entre une molécule et un cristal.

Hydrogel : gel colloïdale dans un milieu aqueux.

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.

Interface : la limite entre deux phases.

Lymphatique : Tous les organes où se trouvent de grandes quantités de globules blancs : les ganglions lymphatiques, des tissus lymphoïdes associés aux muqueuses, de la moelle osseuse, ainsi que d'organes tels que la rate, le thymus.

Transdermique : est un moyen de diffusion d'un médicament au travers de la peau en diffusant une certaine dose de produit dans le corps via le sang ou la lymphe grâce à la chaleur corporelle et à la solubilité du produit.

Matériau composite : Un matériau composite consiste, d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. Dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différentes, le composite est dit hybride. La phase discontinue est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue. La phase continue est appelée la *matrice*. La phase discontinue est appelée le *renfort* ou *matériau renforçant*.

Médicament : C'est toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales.

Membrane semi-perméable : c'est une membrane laissant passer le solvant ainsi qu'une fraction des solutés.

Montmorillonite : substance minérale composée de silicate hydraté d'aluminium et de magnésium.

Mouvement brownien : Le mouvement brownien, ou processus de Wiener, est une description mathématique du mouvement aléatoire d'une « grosse » particule immergée dans un fluide et qui n'est soumise à aucune autre interaction que des chocs avec les « petites » molécules du fluide environnant. Il en résulte un mouvement très irrégulier de la grosse particule.

Osmose : est un phénomène de diffusion de la matière mis en évidence lorsque des molécules d'eau (de solvant de façon générale) traversent une membrane semi-perméable qui sépare deux liquides dont les concentrations en produits dissous sont différentes. La différence de concentration provoque une différence de pression *osmotique* qui engendre un déplacement du solvant à travers la membrane.

Organosilane : un composé organique qui est un dérivé d'un sérum physiologique, il a au moins une liaison carbone-silicium.

Polydispersité : c'est un état d'une solution colloïdale dans laquelle les particules ont des dimensions très différentes.

Pression osmotique : se définit comme la pression minimum qu'il faut exercer pour empêcher le passage d'un solvant d'une solution moins concentrée à une solution plus concentrée au travers d'une membrane semi-perméable.

Protique : un composé protique est celui qui permet une liaison hydrogène (comme les alcools).

Principe actif : c'est un composant de médicament qui possède un effet thérapeutique. Cette substance est souvent en très faible proportion dans le médicament par rapport aux excipients.

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

Translucide : qui laisse passer les rayonnements lumineux sans permettre de distinguer nettement les objets.

Vecteurs de médicament se sont des molécules capable d'amener une substance active sur une cible thérapeutique donnée : un gène, une protéine, une cellule, un tissu ou un organe.

HLB : Les valeurs de la HLB s'échelonne entre 1 et 40 et, plus la HLB est élevé plus l'émulsifiant est hydrophile. La solubilité de tout agent tensio-actif est caractérisée par sa balance hydrophile-lipophile (HLB).

Annexes

Result Analysis Report

Sample Name:
BENTONITE 0,04mm

SOP Name:

Measured:
mardi 30 avril 2013 10:29:33

Sample Source & type:

Measured by:
Immc

Analysed:
mardi 30 avril 2013 10:29:34

Sample bulk lot ref:
30/04/2013

Result Source:
Measurement

Particle Name:
DEFAULT

Accessory Name:
Scirocco 2000 (A)

Analysis model:
General purpose

Sensitivity:
Normal

Particle RI:
1,520

Absorption:
1

Size range:
0,020 to 2000,000 um

Obscuration:
3,93 %

Dispersant Name:
Dry dispersion

Dispersant RI:
1,000

Weighted Residual:
0,276 %

Result Emulation:
Off

Concentration:
0,0006 %Vol

Span :
2,219

Uniformity:
0,688

Result units:
Volume

Specific Surface Area:
1,22 m²/g

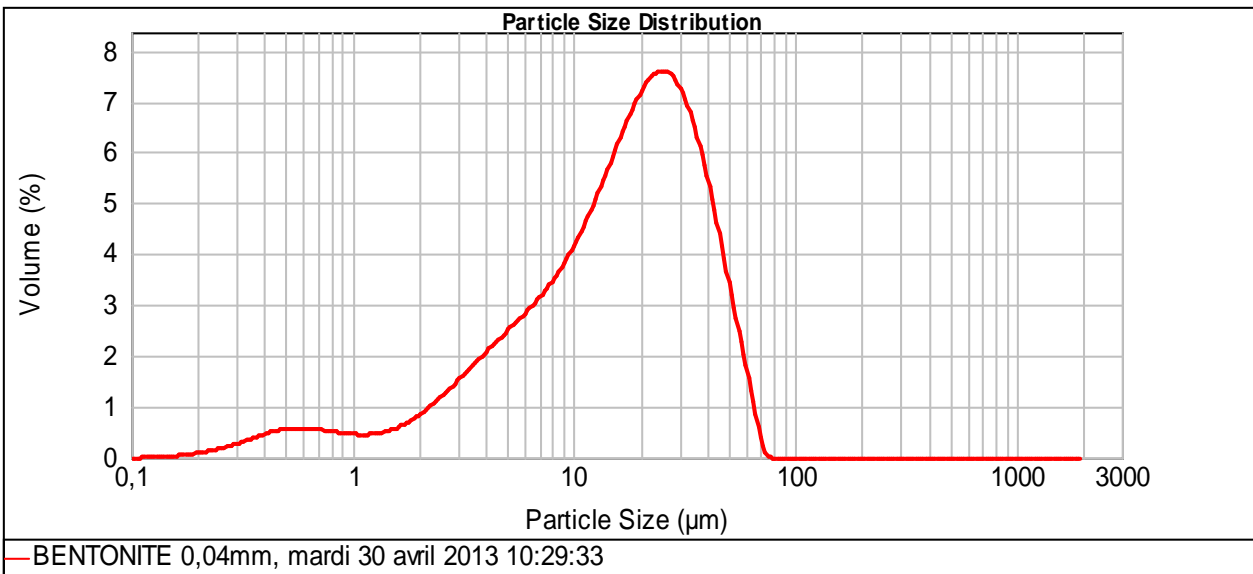
Surface Weighted Mean D[3,2]:
4,913 um

Vol. Weighted Mean D[4,3]:
19,827 um

d(0.1): 2,974 um

d(0.5): 17,132 um

d(0.9): 40,983 um



| Size (µm) | Volume In % | Size (µm) | Volume In % | Size (µm) | Volume In % | Size (µm) | Volume In % | Size (µm) | Volume In % | Size (µm) | Volume In % |
|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| 0,010 | 0,00 | 0,105 | 0,00 | 1,096 | 0,41 | 11,482 | 4,50 | 120,226 | 0,00 | 1258,925 | 0,00 |
| 0,011 | 0,00 | 0,120 | 0,01 | 1,259 | 0,44 | 13,183 | 5,09 | 138,038 | 0,00 | 1445,440 | 0,00 |
| 0,013 | 0,00 | 0,138 | 0,02 | 1,445 | 0,51 | 15,136 | 5,69 | 158,489 | 0,00 | 1659,587 | 0,00 |
| 0,015 | 0,00 | 0,158 | 0,05 | 1,660 | 0,62 | 17,378 | 6,24 | 181,970 | 0,00 | 1905,461 | 0,00 |
| 0,017 | 0,00 | 0,182 | 0,08 | 1,905 | 0,78 | 19,953 | 6,66 | 208,930 | 0,00 | 2187,762 | 0,00 |
| 0,020 | 0,00 | 0,209 | 0,12 | 2,188 | 0,97 | 22,909 | 6,86 | 239,883 | 0,00 | 2511,886 | 0,00 |
| 0,023 | 0,00 | 0,240 | 0,18 | 2,512 | 1,19 | 26,303 | 6,75 | 275,423 | 0,00 | 2884,032 | 0,00 |
| 0,026 | 0,00 | 0,275 | 0,24 | 2,884 | 1,43 | 30,200 | 6,31 | 316,228 | 0,00 | 3311,311 | 0,00 |
| 0,030 | 0,00 | 0,316 | 0,32 | 3,311 | 1,67 | 34,674 | 5,53 | 363,078 | 0,00 | 3801,894 | 0,00 |
| 0,035 | 0,00 | 0,363 | 0,40 | 3,802 | 1,90 | 39,811 | 4,49 | 416,869 | 0,00 | 4365,158 | 0,00 |
| 0,040 | 0,00 | 0,417 | 0,47 | 4,365 | 2,13 | 45,709 | 3,32 | 478,630 | 0,00 | 5011,872 | 0,00 |
| 0,046 | 0,00 | 0,479 | 0,51 | 5,012 | 2,36 | 52,481 | 2,16 | 549,541 | 0,00 | 5754,399 | 0,00 |
| 0,052 | 0,00 | 0,550 | 0,52 | 5,754 | 2,60 | 60,256 | 1,00 | 630,957 | 0,00 | 6606,934 | 0,00 |
| 0,060 | 0,00 | 0,631 | 0,51 | 6,607 | 2,86 | 69,183 | 0,06 | 724,436 | 0,00 | 7585,776 | 0,00 |
| 0,069 | 0,00 | 0,724 | 0,48 | 7,586 | 3,16 | 79,433 | 0,00 | 831,764 | 0,00 | 8709,636 | 0,00 |
| 0,079 | 0,00 | 0,832 | 0,44 | 8,710 | 3,53 | 91,201 | 0,00 | 954,993 | 0,00 | 10000,000 | 0,00 |
| 0,091 | 0,00 | 0,955 | 0,42 | 10,000 | 3,98 | 104,713 | 0,00 | 1096,478 | 0,00 | | |
| 0,105 | 0,00 | 1,096 | 0,42 | 11,482 | 4,50 | 120,226 | 0,00 | 1258,925 | 0,00 | | |

Operator notes: