



## **Remerciements**

*Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu de m'avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail.*

*Je tiens à remercier ma promotrice M<sup>me</sup> AZIRA HAKIMA, Maître de conférences à l'UMMTO, pour m'avoir suivie et dirigée durant ce mémoire, d'avoir trouvé la patience et le courage pour son encadrement, pour sa disponibilité et ses conseils précieux.*

*Je remercie M<sup>r</sup> Elias A., Professeur à l'UMMTO qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de mémoire.*

*Je tiens à remercier M<sup>me</sup> KICHOU N., Maître de conférences à l'UMMTO, pour avoir accepté d'être examinatrice de ce manuscrit.*

*Je tiens à remercier également Dr. KESSAL F., pour avoir accepté d'être membre de jury, et pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et mis à ma disposition les moyens de réaliser ce travail.*

*Ce travail a été effectué au laboratoire de pharmacie Galénique de l'UMMTO. Je tiens à remercier chef de laboratoire Dr. KESSAL F., et son équipe, ainsi que Mme Khaldi pour son aide.*

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

## Dédicaces

Avec tout mon respect et mon amour je dédie ce modeste travail:

À mes chers parents

À mon cher frère

Pour leurs soutiens moraux, amour et affection.

À tous mes camarades de la promotion 2017

en souvenir des plus beaux instants qu'on a passé ensemble

## Sommaire

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Liste des abréviations**

**Introduction générale**..... 1

### **Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs**

I.1 Définition ..... 2

I.2. Classification ..... 2

I.2.1. Tensioactifs cationiques ..... 3

I.2.2. Tensioactifs anioniques ..... 4

I.2.3. Tensioactifs amphotères ..... 4

I.2.4. Tensioactifs non-ioniques ..... 4

I.2.5. Tensioactifs naturels ..... 4

I.3. Application des tensioactifs cationiques dans les cosmétiques ..... 5

I.4. Propriétés des tensioactifs ..... 6

I.4.1. Adsorption aux interfaces ..... 6

I.4.2. Micellisation ..... 6

I.5. Domaines d'application des tensioactifs ..... 7

I.5.1. Secteur de la détergence ..... 7

I.5.2. Secteur de la cosmétique ..... 8

I.5.3. Secteur industriel ..... 8

I.6. Fonctions des tensioactifs dans les cosmétiques ..... 8

I.6.1. Fonctions solubilisantes ..... 8

I.6.2. Fonctions humidifiantes ..... 8

I.6.3. Fonctions moussantes ..... 9

I.6.4. Fonctions émulsionnantes ..... 9

## **Chapitre II : Notions fondamentales sur les émulsions**

II.1. Définition .....	10
II.2. Classification.....	10
II.2.1. Classification basée sur la nature de la phase dispersée.....	10
II.2.1.1. Émulsion simple.....	10
II.2.1.2. Emulsion multiple.....	10
II.2.2. Classification basée sur la taille des gouttelettes .....	11
II.3. Caractérisation des émulsions.....	11
II.3.1. Sens de l'émulsion .....	11
II.3.2. Aspect des émulsions .....	12
II.3.3. Stabilité des émulsions.....	12
II.3.3.1. Sédimentation ou crémage .....	12
II.3.3.2. Flocculation.....	13
II.3.3.3. Coalescence.....	13
II.3.3.4. Mûrissement d'Ostwald.....	13
II.3.3.5. Inversion de phase .....	14

## **Chapitre III : Matériels et méthodes**

III.1. Produits et matériels.....	15
III.1.1. Produits utilisés .....	15
III.1.2. Produits utilisées pour la formulation du shampooing .....	16
III.1.3. Appareillage .....	17
III.2. Technique de formulation.....	18
III.2.1. Composition de l'émulsion .....	18
III.3. Procédure de formulation.....	22
III.4. Méthode de la photodensitométrie .....	22
III.5. Les différents contrôles effectués.....	24

## **Chapitre IV : Résultats et discussion**

IV.1. Etude du pouvoir d'émulsification vis-à-vis de l'huile d'olive .....	26
IV.2. Etude du pouvoir d'émulsification vis-à-vis de l'huile de germe de blé .....	28
IV.3. Etude du pouvoir d'émulsification vis-à-vis de l'huile d'amande douce .....	31
IV.4. Etude de l'effet de l'amide stéarique semi purifié dans une formule de shampooing .....	34
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>36</b>
<b>Référence bibliographiques</b> .....	<b>38</b>

## Liste des figures

<b>Figures</b>	<b>page</b>
<b>Figure I.1</b> : Représentation d'une molécule amphiphile	2
<b>Figure I.2</b> : Représentation schématique des quatre catégories de tensioactifs.	3
<b>Figure I.3</b> : Tension superficielle, tension interfaciale, formation d'une micelle en fonction de la concentration de la solution du surfactant.	7
<b>Figure II.1</b> : Les deux types d'émulsions simples.	10
<b>Figure II.2</b> : Les deux types d'émulsions multiples.	11
<b>Figure II.3</b> : Phénomène de sédimentation et crémage.	12
<b>Figure II.4</b> : Phénomène de floculation.	13
<b>Figure II.5</b> : Phénomène de coalescence.	13
<b>Figure II.6</b> : Mûrissement d'Ostwald.	14
<b>Figure III.1</b> : Principe de la photodensitométrie.	
<b>Figure III.2</b> : Emulsion à analyser.	23
<b>Figure III.3</b> : Cliché de l'échantillon analysé et profil photodensitométrique Correspondant.	23
<b>Figure IV.1</b> : Etude de la stabilité des émulsions amide stéarique brut-huile d'olive.	26
<b>Figure IV.2</b> : Etude de la stabilité des émulsions amide stéarique semi purifié-huile d'olive.	27
<b>Figure IV.3</b> : Etude de la stabilité des émulsions CTAB -huile d'olive.	27
<b>Figure IV.4</b> : Etude de la stabilité des émulsions GlucoPON 215UP -huile d'olive.	27
<b>Figure IV.5</b> : Etude de la stabilité des émulsions amide stéarique brut-huile de germe de blé.	29
<b>Figure IV.6</b> : Etude de la stabilité des émulsions amide stéarique semi purifié-huile de germe de blé.	29
<b>Figure IV.7</b> : Etude de la stabilité des émulsions CTAB-huile de germe de blé.	30
<b>Figure IV.8</b> : Etude de la stabilité des émulsions GlucoPON 215UP-huile de germe de blé.	30
<b>Figure IV.9</b> : Etude de la stabilité des émulsions amide stéarique brut-huile d'amande douce.	31

<b>Figure IV.10 :</b> Etude de la stabilité des émulsions amide stéarique semi purifié-huile d'amande douce.	32
<b>Figure IV.11 :</b> Etude de la stabilité des émulsions CTAB-huile d'amande Douce.	32
<b>Figure IV.12 :</b> Etude de la stabilité des émulsions GlucoPON 215UP –huile d'amande douce.	32
<b>Schéma IV.1:</b> Procédé de synthèse du de bétainylaminooctadécane (A).	25
<b>Cliché IV.1 :</b> Emulsions amide stéarique semi purifié 1,5 et 2% -huile d'olive après 1mois de vieillissement.	33
<b>Cliché IV.2 :</b> Aspect microscopique de la formulation de shampooing.	34
<b>Cliché IV.3 :</b> Echantillons de la formulation du shampooing après 1 mois de vieillissement (a, b et c de gauche à droite).	35

## Liste des tableaux

<b>Tableaux</b>	<b>page</b>
<b>Tableau II.1</b> : Classification basée sur la taille des gouttelettes.	11
<b>Tableau III.1</b> : Produits utilisés pour la formulation du shampoing.	16
<b>Tableau III.2</b> : Appareillages et verreries utilisés.	17
<b>Tableau III.3</b> : Première préparation.	18
<b>Tableau III.4</b> : Deuxième préparation.	18
<b>Tableau III.5</b> : Troisième préparation.	19
<b>Tableau III.6</b> : Quatrième préparation.	20
<b>Tableau III.7</b> : Cinquième préparation.	20
<b>Tableau III.8</b> : Sixième préparation.	21

**Liste des abréviations:**

QSP: la quantité suffisante pour

CMC : concentration micellaire critique

Dpi : dots per inch (points par pouce)

E /H: Eau dans Huile

H /E: Huile dans Eau

PH : potentiel d'hydrogène

tr/min : tour par minute

$\mu\text{m}$  : micromètre

$\text{S.m}^{-1}$  : siemens par mètre unité de la conductivité électrique

BuOH: butanol

DBA : dibutylamine

Les tensioactifs jouent un rôle prépondérant dans de nombreuses applications. Ils sont utilisés en tant que matières premières dans des formulations destinées à des usages ménagers et personnels tels que les détergents pour le linge, la vaisselle ou les vitres, les shampooings, les gels douches.

Dans les préparations cosmétiques, les tensioactifs sont utilisés en tant qu'émulsifiants. Dans ce cas leur rôle principal est de solubiliser deux phases non miscibles, en favorisant leur affinité l'une envers l'autre et donc leur dispersion l'une dans l'autre. Compte-tenu des importants volumes produits chaque année et du développement des comportements respectueux de l'environnement, les tensioactifs doivent répondre de plus en plus à des impératifs de biodégradabilité. À ce titre, l'emploi de ressources naturelles comme matière première de base propose une alternative de choix pour la synthèse de nouveaux composés respectueux de l'environnement.

L'objectif de ce travail consiste à étudier certaines propriétés, plus précisément le pouvoir émulsifiant d'un tensioactif cationique synthétisé à base de matières premières naturelles et renouvelables à savoir la glycine bêtaïne (dérivé de l'industrie sucrière) et les amines grasses issues des huiles d'origine végétale. L'influence de l'étape de purification du tensioactif préparé sur les propriétés émulsifiantes de ce dernier sera étudiée. Le pouvoir émulsifiant de ce tensioactif sous sa forme brute et semi purifiée sera comparé à celui de tensioactifs commerciaux.

Ce mémoire est structuré en 4 chapitres, les deux premiers sont consacrés à la revue bibliographique. Nous avons d'abord présenté quelques généralités sur les tensioactifs et leurs différentes applications. Nous nous sommes intéressés par la suite aux émulsions qui représentent des systèmes stabilisés par des agents de surface.

Le troisième chapitre est consacré aux descriptions des matériels, protocoles et méthodes utilisés dans notre étude.

Nous présentons dans le quatrième chapitre l'étude de la stabilité de tous les systèmes tensioactif – huile étudiés ainsi qu'un essai de formulation de shampooing réalisé avec le tensioactif qui a présenté un meilleur pouvoir émulsifiant.

Nous concluons ce mémoire par une récapitulation des résultats importants et des recommandations pour les travaux à venir.

## I.1 Définition:

Les tensioactifs sont des composés qui diminuent la tension superficielle d'un liquide, la tension interfaciale entre deux liquides ou celle entre un liquide et un solide [1].

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles (figure I.1), ils possèdent une partie polaire et une partie apolaire. La partie polaire, hydrophile, lipophobe, présente une affinité pour l'eau. La partie apolaire, hydrophobe, lipophile, présente une affinité pour les huiles [1].



**Figure I.1 : Représentation d'une molécule amphiphile.**

La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonée(s) aliphatique(s), linéaire(s) ou ramifiée(s), ou aromatique(s) ou encore alkylaromatique(s). Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations. La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaire(s), ionique(s) ou non ionique(s) [1, 2].

## I.2. Classification:

Les tensioactifs peuvent être classés en fonction :

- de la nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère) (**Figure I.2**)
- de la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants ( $C_8-C_{10}$ ), détergents ( $C_{12}-C_{16}$ ), émulsionnants ou adoucissants ( $C_{18}-C_{22}$ ).
- de leur origine, naturelle ou synthétique [3].

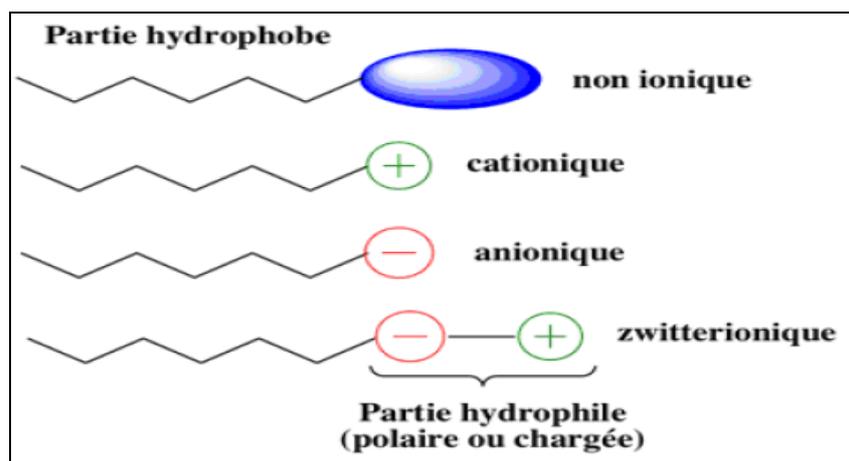


Figure I.2 : Représentation schématique des quatre catégories de tensioactifs [4].

### I.2.1. Tensioactifs cationiques:

Les tensioactifs cationiques possèdent un ou plusieurs groupements s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés positivement [1].

Les plus courants sont les dérivés d'ammoniums quaternaires et les sels d'amines, car ils sont moins sensibles aux variations de pH. Ils sont utilisés principalement comme bactéricides, antiseptiques et adoucissants [5]:

- Chlorure de cétyle triméthyle ammonium (adoucissant pour cheveux)



- Bromures d'alkyl triméthyle ammonium (bactéricides)



- Chlorhydrate d'octadécylamine  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ .

En pratique, ces tensioactifs appartiennent soit à la famille des amines grasses soit à celle des hétérocycles azotés. La propriété qui les distingue des autres tensioactifs et qui assure leur développement, est leur caractère bactéricide. De plus, ils ont la propriété physicochimique de s'adsorber très facilement sur les surfaces chargées négativement, normalement hydrophiles, pour les rendre lipophiles. Cette propriété remarquable est mise à profit dans tous les cas où l'on désire inverser la mouillabilité d'une surface [6]. Les tensioactifs cationiques sont compatibles avec les tensioactifs non ioniques et amphotères mais ne peuvent pas être utilisés avec les tensioactifs anioniques à cause de leur tendance à former des sels insolubles dans l'eau [7].

### **I.2.2. Tensioactifs anioniques:**

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement. Ces composés peuvent être subdivisés en trois principaux groupes :

- les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique. Ils sont obtenus par saponification des triglycérides d'origine animale ou végétale
- les composés sulfonés de formule générale  $\text{RSO}_3^-\text{Na}^+$  qui constituent la première matière tensioactive la plus utilisée dans les formulations détergentes.
- les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool. Ils ont un pouvoir moussant très élevé mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants. Les alcools gras sulfatés ont pour formule générale  $\text{ROSO}_3^-\text{Na}^+$  [1, 3].

### **I.2.3 Tensioactifs amphotères:**

Appelés également ampholytes, ces tensioactifs amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique, l'autre cationique. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant en favorisant l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Ils peuvent être à la fois des agents détergents (comme les anioniques) et bactéricides (comme les cationiques). Ils présentent l'inconvénient d'être très coûteux [8].

Le caractère anionique est dû à la présence d'un groupe acide ( $\text{COOH}$  ou  $\text{SO}_3\text{H}$ ) et le caractère cationique à un groupe azote lié à une longue chaîne grasse [8].

### **I.2.4 Tensioactifs non-ioniques:**

Les tensioactifs non-ioniques sont caractérisés par une partie hydrophile ne présentant aucune charge, et comprennent les alcools ethoxylés, les alkylphénols ethoxylés, les alkyl polyglycosides, les esters d'acides gras et les amides [9].

### **I.2.5. Tensioactifs naturels:**

Le terme de tensioactif naturel est ambigu. Pris au sens strict, un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles. Cette source peut être d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Aucun procédé de synthèse organique ne doit être réalisé. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui

remplissent ces conditions. Les phospholipides, tels que les lécithines, obtenues à partir du soja ou du jaune d'œuf, sont les meilleurs exemples de tensioactifs réellement naturels. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement présents en faibles quantités et les procédés de séparations sont laborieux. Les termes de tensioactif naturel et de biotensioactif sont donc souvent utilisés dans un sens plus large. En effet, les tensioactifs synthétisés à partir de matière première naturelle sont généralement qualifiés de naturels. Ainsi un tensioactif dont l'une de ses parties, hydrophobe ou hydrophile, est obtenue à partir d'une source naturelle est appelé tensioactif naturel ou biotensioactif. Par la suite, ces termes seront utilisés au sens large [3].

Les principaux tensioactifs naturels commercialisés sont soit dérivés de polyols comme les Alkylpolyglucosides (APG), les sucroesters et les alkylglucamides; soit dérivés d'acides aminés. Les tensioactifs dérivés de polyols sont non ioniques, contrairement aux dérivés d'acides aminés [3].

### **I.3. Application de tensioactifs cationiques dans les cosmétiques:**

Contrairement aux surfactifs anioniques, les surfactifs cationiques sont peu détergents, généralement peu moussants et ne peuvent pas s'employer dans les formulations qui contiennent des surfactifs anioniques. Par contre, ils possèdent deux propriétés importantes. Leur partie hydrophile chargée positivement leur permet de s'adsorber très facilement sur des substrats chargés négativement. Ainsi, cette charge positive leur confère notamment des affinités avec la kératine, protéine qui constitue principalement le cheveu (95%). En effet, leur charge positive leur permet de se fixer à la kératine par neutralisation de la charge négative qui apparaît à la surface de la protéine une fois la salissure éliminée. De plus, une longue chaîne grasse permet au surfactif de s'étaler à la surface de la kératine, ce qui permet aussi le lissage des écailles du cheveu. On leur accorde la qualité de « conditionneur » vis-à-vis de la kératine, c'est pourquoi ils sont souvent utilisés dans la formulation de shampooings. D'autre part, beaucoup d'entre eux possèdent des propriétés bactéricides. En effet, ils ont la capacité de détruire la membrane des micro-organismes lorsque la chaîne grasse est courte. Ils sont donc utilisés dans des désinfectants chirurgicaux, dans des désinfectants antiseptiques et dans des produits pour rinçage stérilisants dans l'industrie alimentaire. Ils possèdent également des propriétés mouillantes. Parmi les surfactifs cationiques, on peut compter :

-les dérivés d'ammonium quaternaires : Les principaux conservateurs bactéricides et fongicides sont le chlorure, le bromure et le saccharinate de benzalkonium (diméthylbenzyl ammonium), le chlorure de benzéthonium (ou diisobutylphénoxyéthoxyéthyl diméthylbenzyl ammonium) et le Quaternium-15 commercialisé sous le nom Domicile 200® de la société Dow. L'un des principaux éléments, à la fois « conditionneur » et bactéricide est le chlorure de stéaralkonium.

Les ammoniums quaternaires sont également connus comme allergènes mais une augmentation de la longueur de la chaîne grasse diminue ce caractère. Un haut degré d'instauration permet d'obtenir un surfactif liquide, plus facile à formuler comme les ammoniums quaternaires oléiques, parmi lesquels nous pouvons citer le chlorure de triméthyloléyl ammonium<sup>15</sup> et le chlorure de dioléyldéméthyl ammonium,

-les sels d'alkylpyridinium qui ont pour contre anion l'ion chlorure ou bromure. Ils sont mouillants et moussants. Ils peuvent résister aux eaux dures et manifester une activité bactéricide intense. Le principal représentant est le chlorure de cétylpyridinium.

-les aminoxydes. Ce sont des oxydes d'amines tertiaires, de formule générale  $R_3NO$ , qui se comporte comme des surfactifs cationiques à un pH inférieur à 6,5, par fixation sur l'azote d'une charge positive en excès. Ils forment une mousse fine et stable. Ils sont utilisés comme stabilisateurs de mousse dans les bains moussants et les shampooings. Ils sont également biodégradables. Par contre, les aminoxydes ont l'inconvénient de libérer au cours du temps des amines irritantes, ce qui entraîne l'abandon progressif de l'utilisation de ce type de surfactif en cosmétique [10].

#### **I.4. Propriétés des tensioactifs:**

Les propriétés des tensioactifs sont influencées par plusieurs facteurs, d'une part la nature des molécules, d'autre part la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et enfin la température [6].

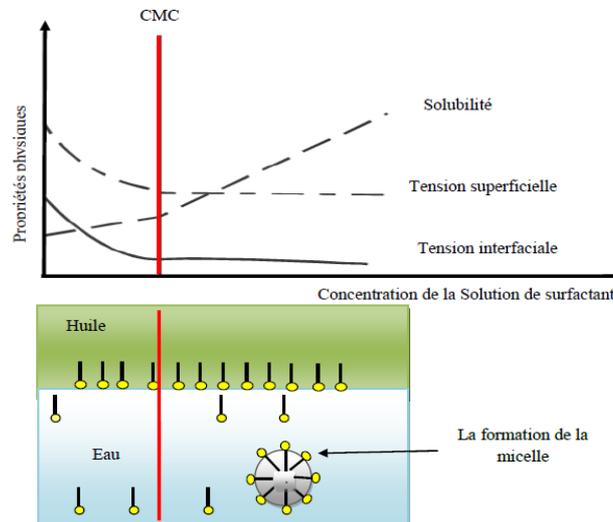
##### **I.4. 1.Adsorption aux interfaces:**

Les molécules tensioactives ont tendance à se concentrer aux interfaces et à s'orienter de façon à augmenter les interactions attractives (partie hydrophile/phase hydrophobe). Ce phénomène d'adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle ou de la tension interfaciale jusqu'à ce que l'interface soit saturée [2].

##### **I.4.2. Micellisation:**

Le tensioactif possède une capacité d'association qui se développe à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique, CMC (figure I.3). La micelle

est une structure, dans laquelle les molécules de surfactifs possèdent une énergie libre plus faible qu'en solution. La micellisation est le résultat d'un compromis entre les effets qui tendent à favoriser l'extraction du surfactif de la phase aqueuse, tel l'effet hydrophobe, et les effets qui favorisent la dissolution du surfactif dans l'eau ou ceux qui s'opposent à la formation de la structure micellaire [11].



**Figure I.3 : Tension superficielle, tension interfaciale, formation d'une micelle en fonction de la concentration de la solution du surfactant.**

## I.5. Domaines d'application des tensioactifs:

Le volume mondial de production de tensioactifs était en 2001 de 11 millions de tonnes, dont 2,4 millions en Europe. Les tensioactifs anioniques représentent 55% de la production mondiale annuelle, répartis à 33% de carboxylates (savons) et 22% de sulfonates et sulfates [12]. Les composés cationiques et zwitterioniques sont beaucoup moins représentés puisqu'ils ne couvrent respectivement que 6% et 1% du marché mondial, loin derrière les anioniques. Les tensioactifs non ioniques prennent chaque jour plus d'importance pour représenter aujourd'hui 38% de la production mondiale annuelle [12].

Les domaines d'applications des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels [12].

### I.5.1. Secteur de la détergence:

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle, cette dernière concernant en grande partie le secteur de

l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. À noter que le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché [12].

### **I.5.2. Secteur de la cosmétique:**

On distingue deux grands domaines, la cosmétique rincée (produits d'hygiène lavants tels que les shampooings, gels douches, dentifrices) et la cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soin). La cosmétique rincée utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant [12].

### **I.5.3. Secteur industriel:**

Outre la détergence et la cosmétique, les domaines d'application des tensioactifs sont nombreux : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaire et engrais, et également la métallurgie et le textile [13].

## **I.6. Fonctions des tensioactifs dans les cosmétiques:**

### **I.6.1. Fonctions solubilisantes:**

L'action solubilisante est conditionnée par la formation de micelles, agrégats de molécules surfactives, qui se forment au sein du solvant, une fois que l'interface est saturée de monomères. L'importance pratique de cette application réside dans le fait qu'il est possible de solubiliser des composés déterminés dans des solvants dans lesquels ils seraient insolubles. Ainsi, il est possible de solubiliser des huiles dans des milieux polaires (eaux de toilette, lotions toniques, etc. ...) ou des substances hydrosolubles dans des milieux non polaires (maquillages, fards, etc. ...) [14].

### **I.6.2. Fonctions humidifiantes:**

L'humidification ou plus généralement la mouillabilité, est le déplacement d'un fluide en contact avec une surface, par un autre fluide; ce processus implique la participation d'au moins trois phases. Généralement, le terme humidification s'applique au déplacement de l'air en contact avec une surface liquide ou solide. Ce déplacement est obtenu par de l'eau ou une solution aqueuse d'un composé - l'agent humidifiant - capable d'augmenter cette capacité de

déplacement, en diminuant la tension interfaciale et, par voie de conséquence en augmentant l'affinité du liquide mouillant pour la surface à mouiller [14].

### **I.6.3. Fonctions moussantes:**

La formation d'une mousse est intimement liée à la réduction de la tension superficielle et à la formation d'une pellicule de surfactifs adsorbés à la surface des bulles de gaz dispersé. Les agents moussants sont utilisés dans les savons à barbe, pour faciliter le processus de rasage [5].

Cette activité est généralement associée, bien que ce ne soit pas une indication de leur efficacité, à l'action nettoyante des savons et shampoings [5].

### **I.6.4. Fonctions émulsionnantes:**

Les tensioactifs interviennent de deux manières dans la formation des émulsions, d'une part ils réduisent la tension interfaciale entre les liquides immiscibles, d'autre part ils forment une pellicule interfaciale entre le liquide dispersé et le milieu continu, agissant comme une barrière protectrice qui retarde ou empêche la séparation des liquides [15]. Le type de l'émulsion (H/E ou E/H) dépend du type de tensioactif utilisé, de la nature chimique des autres constituants du système et de la proportion relative des phases immiscibles; son aspect et ses propriétés rhéologiques dépendent du diamètre moyen des gouttelettes dispersées ( $0,50 \mu\text{m} < d < 100 \mu\text{m}$ ) et de la proportion relative des phases [15].

La fonction émulsionnante est la fonction la plus importante pour la formulation des cosmétiques, vu que les émulsions présentent des avantages considérables sur les autres types de préparation : elles sont faciles à appliquer, relativement économiques grâce à leur concentration élevée en eau, et rendent possible l'usage simultané de substances hydrosolubles et liposolubles. Enfin elles présentent généralement un aspect agréable [15].

## II.1. Définition:

Les émulsions sont des dispersions de gouttes d'une phase liquide dans une autre phase liquide partiellement ou totalement immiscible. Ces systèmes sont instables du point de vue thermodynamique. Les émulsions sont stabilisées par la présence de molécules amphiphiles nommées émulsifiants, dont le rôle va être d'abaisser la tension à l'interface et ainsi réduire l'énergie libre du système [1, 16].

## II.2. Classification:

Par définition l'émulsion est une dispersion de deux phases, c'est la nature et la composition de ces deux phases qui influencent la classification.

### II.2.1. Classification basée sur la nature de la phase dispersée:

#### II.2.1.1.Émulsion simple:

C'est un liquide monophasique dispersé dans un autre liquide (figure II-1), on distingue:

- **L'émulsion directe:** Il s'agit de gouttes d'huile (H) dispersées dans l'eau (E) (émulsion H/E).
- **L'émulsion inverse :**Il s'agit de gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau (émulsion E/H)

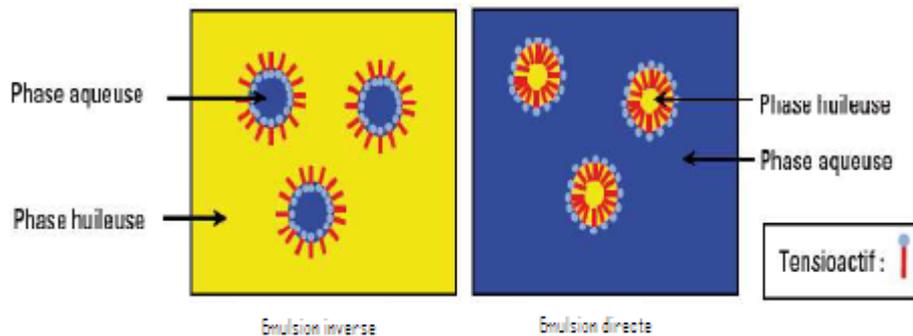


Figure II.1 : Les deux types d'émulsions simples[17].

#### II.2.1.2.Emulsion multiple:

Il s'agit de l'émulsion d'émulsion ou dispersion d'émulsion (figure II-2)

- **Emulsion E/H/E:** C'est la dispersion d'une émulsion E/H dans une phase aqueuse.
- **Emulsion H/E/H:** C'est la dispersion d'une émulsion H/E dans une phase huileuse.

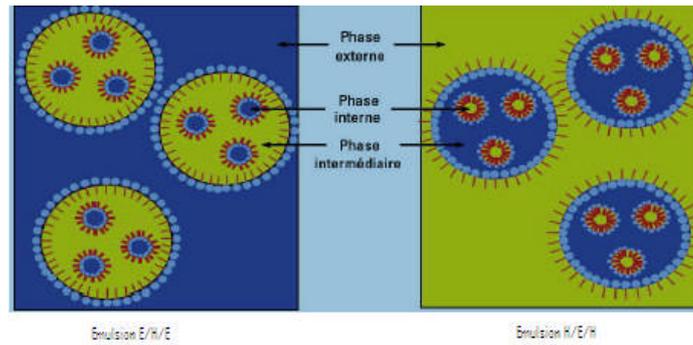


Figure II.2 : les deux types d'émulsions multiples [17].

### II.2.2. Classification basée sur la taille des gouttelettes:

En fonction de la taille moyenne des gouttelettes de la phase dispersée (Tableau II.1), différentes émulsions peuvent être distinguées [17].

Tableau II.1 : Classification basée sur la taille des gouttelettes [17].

Type	Taille de gouttelettes	caractéristique
Macroémulsion ou émulsion	1 à 10 $\mu\text{m}$	une émulsion à aspect blanc laiteux.
Mini émulsions ou nano émulsions	10 à 100 $\mu\text{m}$	Emulsion blanche dont le diamètre varie entre 50-100 $\mu\text{m}$ . Emulsion légèrement blanchâtre dans le diamètre varie entre 10-50 $\mu\text{m}$
Microémulsion	$\leq 0.1 \mu\text{m}$	La dispersion est dotée d'une thermodynamique stable, elle est transparente à semi transparente

### II.3. Caractérisation des émulsions:

Les émulsions se caractérisent par des grandeurs mesurables. Cette caractérisation est répartie en cinq termes : type, qualité de dispersion, stabilité, rhéologie et éventuellement propriétés organoleptiques. La qualité de l'émulsification, en relation avec le procédé utilisé, concerne principalement la taille des gouttelettes formées et leurs interactions [18].

#### II.3.1. Sens de l'émulsion (type d'émulsion):

Une émulsion peut être à eau externe (H/E) ou à huile externe (E/H). L'aspect qu'elle offre le système dans l'un et l'autre cas n'est cependant pas toujours très différent, bien que des

techniques sensorielles (aspect brillant, touché gras, dilution dans l'eau, dissolution du bleu de méthylène) renseignent rapidement le formulateur expérimenté. Pour lever toute ambiguïté sur le sens d'une émulsion, il convient de réaliser une mesure de conductivité dans un petit dispositif spécifique. La conductivité d'une phase huile est inférieure à  $10^{-6} \text{S.m}^{-1}$ , alors qu'elle dépasse  $10^{-3} \text{S.m}^{-1}$  pour une phase externe aqueuse [18].

### II.3.2. Aspect des émulsions:

L'aspect des émulsions peut être rattaché à la dimension moyenne des gouttes. L'aspect opaque (laiteux) est produit par la diffusion et la réflexion de la lumière visible. En cas de Polydispersité, une minorité de grosses particules donne son aspect à l'ensemble de l'émulsion. Avec des phases de même indice de réfraction (au moins à une température donnée) ou avec des nanodispersions d'huile (nano émulsions) on arrive à des milieux transparents ou translucides [19].

### II.3.3. Stabilité des émulsions:

En industrie, l'émulsification consiste essentiellement à produire une dispersion stable et homogène de deux liquides immiscibles. Cependant, ces systèmes sont souvent sujets à des mécanismes de déstabilisation pouvant être divisés en trois classes [20]:

- ❖ Les mécanismes de migration de gouttes (floculation, crémage et sédimentation).
- ❖ Les mécanismes de variation de taille de gouttes (mûrissement d'Ostwald et coalescence).
- ❖ Les mécanismes d'inversion de phase.

#### II.3.3.1. Sédimentation ou crémage:

La sédimentation ou le crémage; les floccs de gouttelettes migrent, selon la densité des deux phases, vers le bas (sédimentation) ou vers le haut (crémage) du récipient contenant l'émulsion (figure II.3)[21].

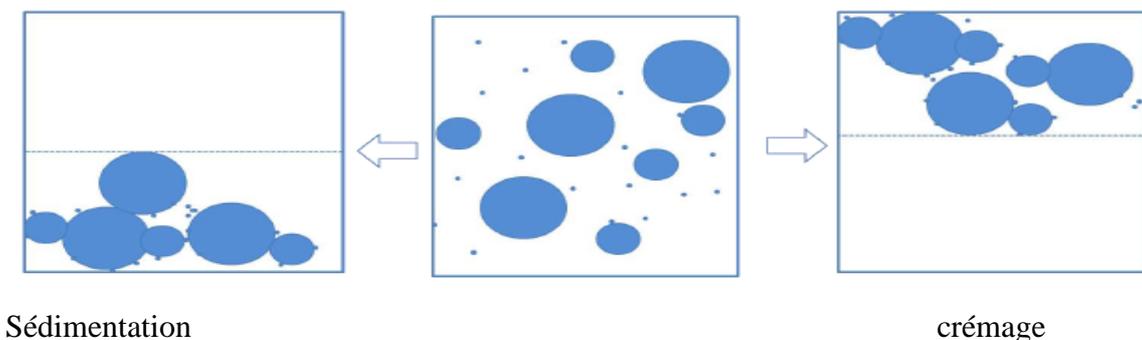
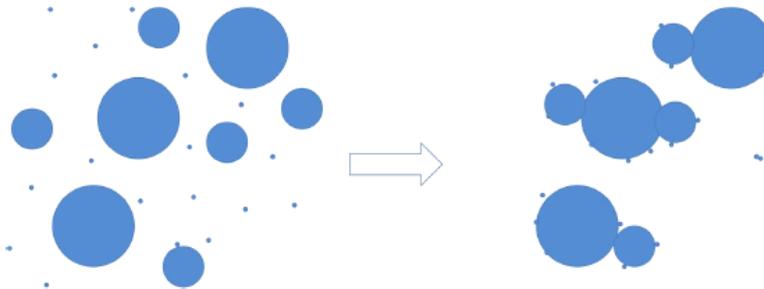


Figure II.3 : Phénomène de sédimentation et crémage [22].

**II.3.3.2. Flocculation:**

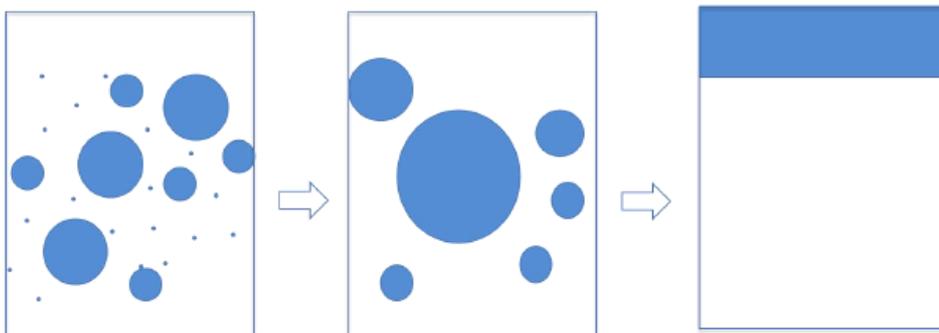
La flocculation qui provient de l'association des gouttelettes en flocculats est caractérisée par l'état de proximité des gouttelettes qui ne sont alors déstabilisées que par un mince film de phase dispersante et de stabilisant (figure II.4). Cet état ne conduit pas nécessairement à la coalescence [23].



**Figure II.4 : Phénomène de flocculation [22].**

**II.3.3.3. Coalescence:**

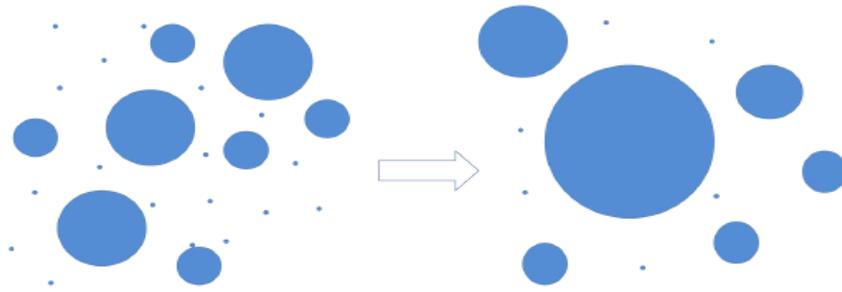
La coalescence est due au rapprochement de gouttes par des forces d'interactions. Ici, le film interfacial se rompt pour donner naissance à une seule goutte. Ce phénomène se décompose en trois étapes : le rapprochement des deux gouttes, le drainage puis la rupture du film (figure II.5) [24].



**Figure II.5 : phénomène de coalescence [24].**

**II.3.3.4. Mûrissement d'Ostwald**

C'est un processus irréversible qui dépend d'une part de la granulométrie et d'autre part de la suppression de Laplace (figure II.6). Les gouttes les plus petites disparaissent au profit des plus grosses par transfert de matière à travers la phase continue [25].



**Figure II.6: Mûrissement d'Ostwald [26].**

#### **II.3.3.5. Inversion de phase:**

Survenant par suite d'une modification chimique du tensioactif ou d'une augmentation inconsidérée de la phase interne ou de la température, elle se traduit par la transformation brusque ou progressive d'une émulsion H/E en une émulsion E/H et inversement: on dit que l'émulsion a tourné [27].

Nous présenterons dans ce chapitre les différents produits et appareillages utilisés lors de la formulation des émulsions, les méthodes utilisées pour la formulation de nos systèmes, ainsi que la technique utilisée pour l'étude et le suivi de la stabilité de nos formulations.

### III.1. Produits et matériels:

#### III.1.1. Produits utilisés:

- **Phase aqueuse:** eau distillée.
- **Phase huileuse:** trois huiles ont été choisies parce qu'elles sont largement utilisées dans des applications cosmétiques, l'huile d'olive, l'huile de germe de blé et l'huile d'amande douce.
- ❖ **Huile d'olive:** provenant de la région de AIN-EL- HAMMAM.
- ❖ **Huile d'amande douce:** de la spécialité de prumusdulcisfluka,. Numéro CAS =8007-69-0
- ❖ **Huile de germe de blé:** produite par El captaincompany
- **Tensioactifs:**
- ❖ **CTAB:** tensioactif cationique commercial (Aldrich).
- ❖ **Glucopon215UP:** tensioactif cationique commercial (Cognis).
- ❖ **Amide stéarique brut:** tensioactif synthétisé
- ❖ **Amide stéarique semi purifié:** tensioactif synthétisé

### III.1.2. Produits utilisées pour la formulation du shampooing:

Tableau III.1: produits utilisés pour la formulation du shampooing.

Matière première	propriété	Proportion (% massique)
Eau déminéralisé	phase aqueuse	80.45
Mackol CAS 100 N	Sodium cocosulfate tensioactif ionique, granuleux	7.000
POEM DL 100	Polyglycéryl (NI), épaississant, solubilisant	1.000
Decanox MTS 50	Antioxydant, vitamine E	0.050
Parfum Ecocert Groseille	Hydrosoluble	0.400
Cetiol LDO	Émollient dicapryl éther +alcool	0.200
Geogard 221	Partiellement soluble dans l'eau, conservateur à mettre dans le POEM	0.800
Lamesoft PO 65	Coco glycoside Tensioactif non ionique, il diminue l'utilisation des tensioactifs anioniques Emollient	3.000
Pantapon LCGsorb	Sodium lauryl carboxylate tensioactif anionique.	3.000
Dehyton K cos	Tensioactif amphotère Rapporte de la douceur, ne remplace pas les tensioactifs cationiques.	4.000
Sel fin	Pour la viscosité	0.100

## III.1.3. Appareillage:

Tableau III.2: Appareillages et verreries utilisés.

<b>Appareil</b>	<b>Centrifugeuse</b>	<b>Etuve</b>	<b>Ultra turrax</b>	<b>pH mètre</b>
<b>Photo</b>				
<b>Type et emploi</b>	<b>Type :</b> Hettich EBA 20 <b>Emploi :</b> Centrifugation des préparations	<b>Type :</b> Memmert <b>Emploi :</b> Séchage	<b>Type :</b> IKA T18 Digitale <b>Emploi :</b> Homogénéisation des émulsions	<b>Type :</b> Hanna HI 2210 <b>Emploi :</b> Mesure du pH de la formulation
<b>Appareil</b>	<b>Agitateur à hélice</b>	<b>Balance</b>	<b> Tubes hermétiquement fermés</b>	<b>Microscope optique</b>
<b>Photo</b>				
<b>Type et emploi</b>	<b>Type :</b> RZR 2021 Heidolph <b>Emploi :</b> Agitation de la formulation après ajout du TA avec une vitesse de 1080 tr/min	<b>Type :</b> KERN PLT 2000.30M <b>Emploi :</b> Pesée des phases aqueuse et huileuse et des tensioactifs	<b>Type :</b> Pyrex <b>Emploi :</b> Stockage des émulsions pour étude de stabilité avec la technique de photodensitométrie	<b>Type :</b> PHYWE 6812543 <b>Emploi :</b> Observation des émulsions

## III.2. Technique de formulation:

### III.2.1. Composition de l'émulsion:

Avant de commencer la préparation proprement dite, il est nécessaire de déterminer les quantités à utiliser de chaque constituant dans chaque émulsion, protocole assez simple démontré dans le paragraphe qui suit. Dans notre étude on prépare 5g d'émulsion de type H/E, en faisant varier la quantité de tensioactif de 0.5 % à 2%.

Les quantités en pourcentage à utiliser dans chaque tube sont regroupées dans les tableaux(III.3, III.4, III.5, III.6, III.7, III.8)

**Tableau III.3 : Première préparation**

tube	Substance	Proportion%	Quantité(g)
01	Eau distillé	QSP	4,725
	Brut stéarique	0,5	0,038
	Huile d'olive	5	0,25
02	Eau distillé	QSP	4,70
	Brut stéarique	1	0,0769
	Huile d'olive	5	0,25
03	Eau distillé	QSP	4,675
	Brut stéarique	1,5	0,1153
	Huile d'olive	5	0,25
04	Eau distillé	QSP	4,65
	brut stéarique	2	0,1538
	Huile d'olive	5	0,25
05	Eau distillé	QSP	4,725
	Semi purifié stéarique	0,5	0,0409
	Huile d'olive	5	0,25
06	Eau distillé	QSP	4,70
	Semi purifié stéarique	1	0,0819
	Huile d'olive	5	0,25
07	Eau distillé	QSP	4,675
	Semi purifié stéarique	1,5	0,1229
	Huile d'olive	5	0,25
08	Eau distillé	QSP	4,65
	Semi purifié stéarique	2	0,1639
	Huile d'olive	5	0,25

**Tableau III.4 : Deuxième préparation**

tube	Substance	Proportion%	Quantité (g)
01	Eau distillé	QSP	4,725
	CTAB	0,5	0,025
	Huile d'olive	5	0,25
02	Eau distillé	QSP	4,70
	CTAB	1	0,05
	Huile d'olive	5	0,25

<b>03</b>	Eau distillé	QSP	4,675
	CTAB	1,5	0,075
	Huile d'olive	5	0,25
<b>04</b>	Eau distillé	QSP	4,65
	CTAB	2	0,1
	Huile d'olive	5	0,25
<b>05</b>	Eau distillé	QSP	4,725
	Glucopon	0,5	0,025
	Huile d'olive	5	0,25
<b>06</b>	Eau distillé	QSP	4,70
	Glucopon	1	0,05
	Huile d'olive	5	0,25
<b>07</b>	Eau distillé	QSP	4,675
	Glucopon	1,5	0,075
	Huile d'olive	5	0,25
<b>08</b>	Eau distillé	QSP	4,65
	Glucopon	2	0,1
	Huile d'olive	5	0,25

Tableau III.5 : Troisième préparation

tube	Substance	Proportion%	Quantité(g)
<b>01</b>	Eau distillé	QSP	4,725
	Brut stéarique	0,5	0,038
	Huile de germe de blé	5	0,25
<b>02</b>	Eau distillé	QSP	4,70
	Brut stéarique	1	0,0769
	Huile de germe de blé	5	0,25
<b>03</b>	Eau distillé	QSP	4,675
	Brut stéarique	1,5	0,1153
	Huile de germe de blé	5	0,25
<b>04</b>	Eau distillé	QSP	4,65
	Brut stéarique	2	0,1538
	Huile de germe de blé	5	0,25
<b>05</b>	Eau distillé	QSP	4,725
	Semi purifie stéarique	0,5	0,0409
	Huile de germe de blé	5	0,25
<b>06</b>	Eau distillé	QSP	4,70
	Semi purifie stéarique	1	0,0819
	Huile de germe de blé	5	0,25
<b>07</b>	Eau distillé	QSP	4,675
	Semi purifie stéarique	1,5	0,1229
	Huile de germe de blé	5	0,25
<b>08</b>	Eau distillé	QSP	4,65
	semi purifie stéarique	2	0,1639
	Huile de germe de blé	5	0,25

Tableau III.6 : Quatrième préparation

tube	Substance	Proportion%	Quantité (g)
01	Eau distillé	QSP	4,725
	CTAB	0,5	0,025
	Huile de germe de blé	5	0,25
02	Eau distillé	QSP	4,70
	CTAB	1	0,05
	Huile de germe de blé	5	0,25
03	Eau distillé	QSP	4,675
	CTAB	1,5	0,075
	Huile de germe de blé	5	0,25
04	Eau distillé	QSP	4,65
	CTAB	2	0,1
	Huile de germe de blé	5	0,25
05	Eau distillé	QSP	4,725
	Glucopon	0,5	0,025
	Huile de germe de blé	5	0,25
06	Eau distillé	QSP	4,70
	Glucopon	1	0,05
	Huile de germe de blé	5	0,25
07	Eau distillé	QSP	4,675
	Glucopon	1,5	0,075
	Huile de germe de blé	5	0,25
08	Eau distillé	QSP	4,65
	Glucopon	2	0,1
	Huile de germe de blé	5	0,25

Tableau III.7 : Cinquième préparation

tube	Substance	Proportion%	Quantité (g)
01	Eau distillé	QSP	4,725
	Brut stéarique	0,5	0,038
	Huile d'amande douce	5	0,25
02	Eau distillé	QSP	4,70
	Brut stéarique	1	0,0769
	Huile d'amande douce	5	0,25
03	Eau distillé	QSP	4,675
	Brut stéarique	1,5	0,1153
	Huile d'amande douce	5	0,25
04	Eau distillé	QSP	4,65
	Brut stéarique	2	0,1538
	Huile d'amande douce	5	0,25
05	Eau distillé	QSP	4,725
	Semi purifiée stéarique	0,5	0,0409
	Huile d'amande douce	5	0,25

06	Eau distillé	QSP	4,70
	Semi purifie stéarique	1	0,0819
	Huile d'amande douce	5	0,25
07	Eau distillé	QSP	4,675
	Semi purifie stéarique	1,5	0,1229
	Huile d'amande douce	5	0,25
08	Eau distillé	QSP	4,65
	Semi purifie stéarique	2	0.1639
	Huile d'amande douce	5	0,25

**Tableau III.8 : Sixième préparation**

tube	Substance	Proportion%	Quantité (g)
<b>01</b>	Eau distillé	QSP	4,725
	CTAB	0,5	0,025
	Huile d'amande douce	5	0,25
<b>02</b>	Eau distillé	QSP	4,70
	CTAB	1	0,05
	Huile d'amande douce	5	0,25
<b>03</b>	Eau distillé	QSP	4,675
	CTAB	1,5	0,075
	Huile d'amande douce	5	0,25
<b>04</b>	Eau distillé	QSP	4,65
	CTAB	2	0,1
	Huile d'amande douce	5	0,25
<b>05</b>	Eau distillé	QSP	4,725
	CTAB	0,5	0,025
	Huile d'amande douce	5	0,25
<b>06</b>	Eau distillé	QSP	4,70
	Glucopon	1	0,05
	Huile d'amande douce	5	0,25
<b>07</b>	Eau distillé	QSP	4,675
	Glucopon	1,5	0,075
	Huile d'amande douce	5	0,25
<b>08</b>	Eau distillé	QSP	4,65
	Glucopon	2	0,1
	Huile d'amande douce	5	4,65

### III.3. Procédure de formulation:

- **Première étape: préparation de deux phases (huileuse et aqueuse).**
  - ❖ **Phase aqueuse :**Le tensioactif est ajouté dans l'eau distillé sous agitation mécanique jusqu'à dissolution complète.
  - ❖ **Phase huileuse :**On rajoute 0.25 g de l'huile lentement à la phase aqueuse.
- **Deuxième étape:émulsification et homogénéisation:**

Le mélange des deux phases a ensuite été émulsifié avec un homogénéiseur de type rotor/stator IKA Ultra-Turrax à une vitesse de 11000 tr/min pendant 2 min. Après cette étape les émulsions préparées sont introduites dans des tubes à essai, fermés hermétiquement.

Afin de déterminer et étudier la stabilité des émulsions formées des analyses par photodensitométrie ont été effectuées sur une durée minimale d'une semaine.

### III.4. Méthode de la photodensitométrie:

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

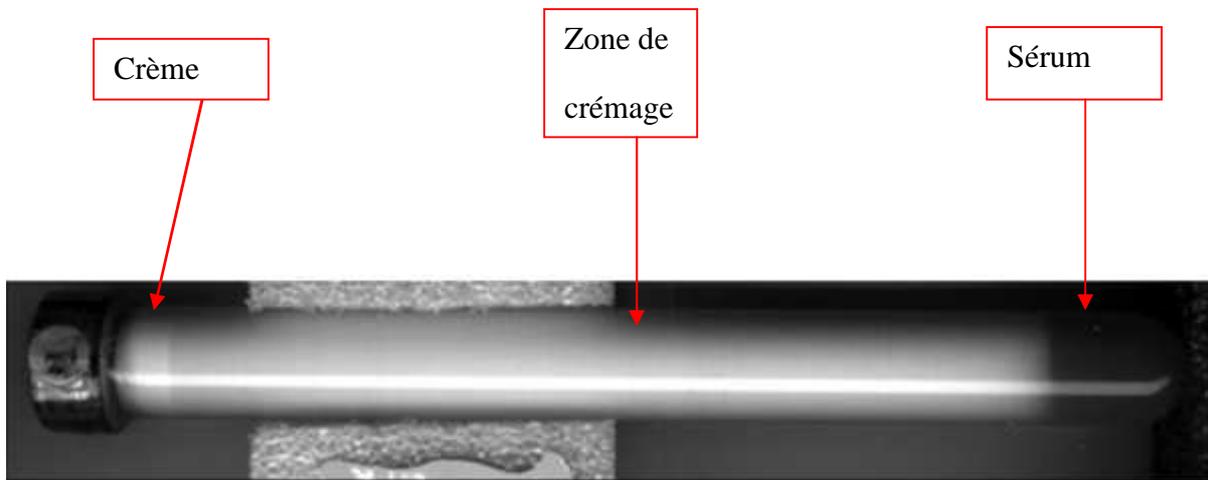


**Figure III.1: principe de la photodensitométrie.**

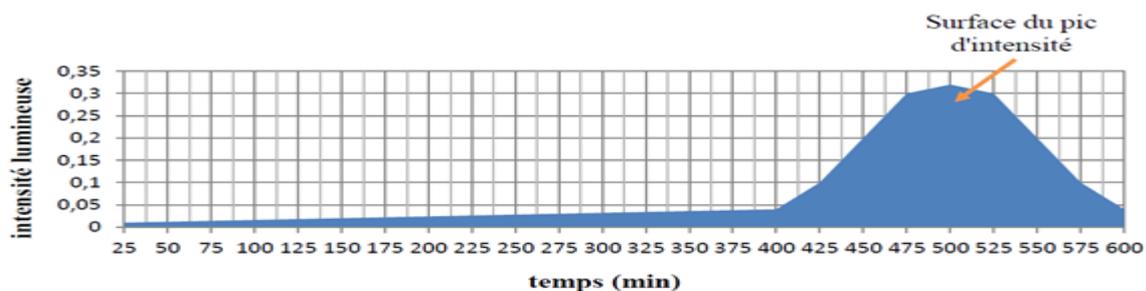
Le scanner contenant les tubes à essai est complètement isolé de la lumière du jour (emballage plastique noir). Les tubes sont illuminés successivement par la lampe du scanner pendant le balayage. La lumière diffusée et transmise est numérisée par le détecteur du scanner et l'image obtenue est reconstituée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

A titre d'exemple, sur la figure III.2, un tube analysé au cours du vieillissement est représenté et son profil photodensitométrique mesuré en émission avec le logiciel "Mesurim". (Figure III.3).

L'évolution de la surface du pic d'intensité correspondant au sérum est suivie au cours du temps afin d'étudier la déstabilisation de l'échantillon.



**Figure III.2: émulsion à analyser.**



**Figure III.3: Cliché de l'échantillon analysé et profil photodensitométrique correspondant.**

Par cette méthode, une étude de la stabilité des émulsions préparées a été réalisée afin de pouvoir évaluer les propriétés émulsifiantes de nos tensioactifs. L'étude a abouti à un ensemble de résultats qui seront traités au chapitre IV.

### **III.5. Les différents contrôles effectués:**

- **Aspect visuel:**

L'examen macroscopique des émulsions et l'évaluation de leur caractères organoleptiques (couleur, consistance, odeur et toucher) sont en général d'une importance capitale, elle fait partie des tests importants qui indiquent la présence ou pas d'un phénomène de déstabilisation des systèmes.

- **pH:**

La mesure du pH a été déterminée à l'aide d'un pH-mètre, cette valeur va nous renseigner sur la stabilité chimique de la formulation d'un shampoing.

- **Centrifugation:**

Les essais de résistance à la centrifugation ont été faits dans des tubes à essai, dans une centrifugeuse.

- **Observation microscopique:**

L'étude microscopique s'effectue avec un microscope. Cet examen s'effectue en plaçant une goutte d'émulsion entre lame et lamelle.

- **Test de stabilité par rapport à la température et la lumière:**

On divise notre formulation dans 3 tubes à essais :

- Tube 1 : placé à l'abri de la lumière pendant quatre semaines.
- Tube 2 : Placé à côté d'une source lumineuse (fenêtre) pendant quatre semaines.
- Tube 3 : Placé dans l'étuve à 40 °C pendant quatre semaines.

Les tensioactifs cationiques représentent qu'environ 7% du volume mondial de production de tensioactifs. Toutefois, ils sont extrêmement utilisés pour leurs propriétés particulières et sont employés dans un large domaine d'applications [1]. Les tensioactifs cationiques les plus utilisés sont les sels d'ammonium quaternaires généralement obtenus par quaternisation d'amines grasses à l'aide d'agents de méthylation. Afin d'éviter cette étape généralement toxique et pour répondre au besoin de plus en plus pressant des consommateurs pour des produits naturels, des agro-tensioactifs cationiques composés uniquement de dérivés naturels biocompatibles ont été synthétisés (Schéma IV-1) [2, 3,4]. La tête polaire est apportée par la glycine bêtaïne ou N,N,N triméthylglycine, sous produit encore mal valorisé de l'industrie sucrière et la partie lipophile provient des amines grasses issues d'huiles végétales (schéma IV-1).

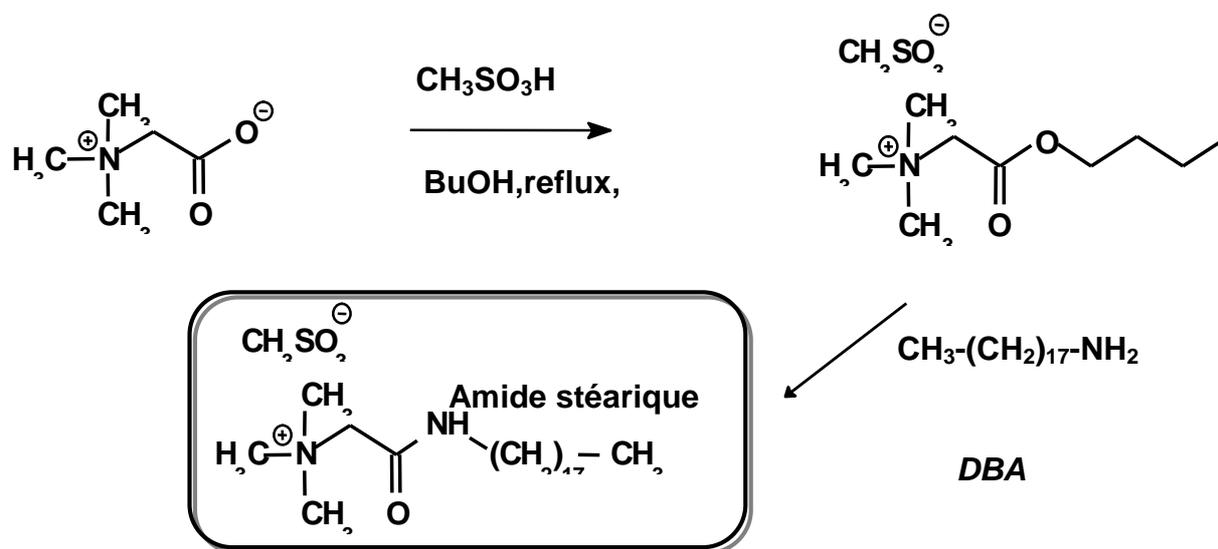


schéma IV.1: Procédé de synthèse du mésylate de bêtainylaminoctadécane (A)

Le procédé de synthèse des amides gras de la glycine bêtaïne a impliqué deux étapes : la formation de l'ester n-butylique du dérivé cationique, suivie de l'aminolyse de l'ester sous forme de mésylate intermédiaire. Après l'élimination complète du solvant, l'amine grasse est ajoutée dans le milieu. Ce procédé « one-pot » permet le recyclage de l'alcool et peut être considéré comme sans solvant et sans rejet polluant [28, 29].

Le brut de l'amide stéarique (A) a été lavé à l'éthanol, ce qui a permis de précipiter entre autre l'amide stéarique. Le précipité ( $A\alpha$ ) obtenu par lavage du milieu à l'éthanol est caractérisé par un taux de glycine bêtaïne résiduel égal à zéro, contrairement au composé (A) qui présente un pourcentage massique en glycine bêtaïne de 7,5%.

Au cours de ce travail nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évaluation du pouvoir émulsifiant de l'amide stéarique synthétisé sous sa forme brute et semi purifié et comparé leurs comportements à celui du CTAB (Bromure de cétyle triméthyl ammonium) et du glucocon 215UP, deux tensioactifs cationiques commerciaux. Comme l'application visée est dans le domaine cosmétique, le choix des huiles s'est porté sur trois huiles largement utilisées dans ce domaine, l'huile d'olive, l'huile d'amande douce et l'huile de germe de blé. Les performances d'émulsification des tensioactifs étudiés sont évaluées en préparant des émulsions constituées de tensioactif, d'eau distillée et d'huile. Pour tous les échantillons, des conditions d'émulsification standards ont été établies comme décrit au chapitre III. Afin de déterminer la stabilité des émulsions formées des analyses par photodensitométrie ont été effectuées sur une durée minimale d'une semaine.

#### IV.1. Etude du pouvoir d'émulsification vis-à-vis de l'huile d'olive :

Nous avons tout d'abord suivi la stabilité des émulsions vis-à-vis de l'huile d'olive des amides stéariques (brut et semi purifié) (figures IV.1, VI.2) et comparé à celles obtenues avec le CTAB (figure IV.3) et le Glucocon 215UP (figure IV.4). Le fait de varier la quantité de tensioactif permet de déterminer la concentration minimale en matière active qui donnerait des émulsions stables.

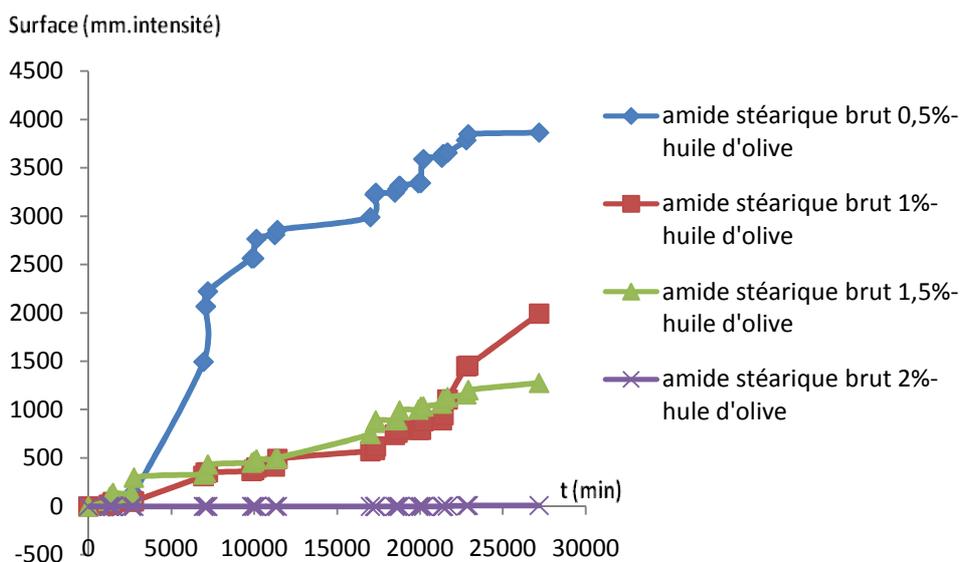
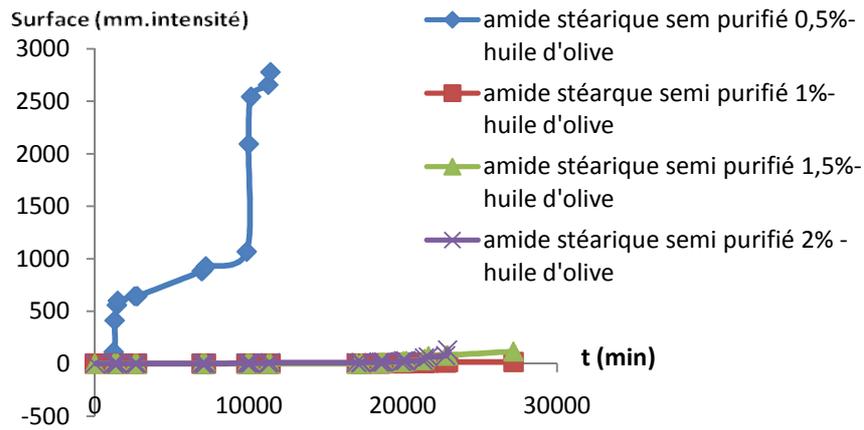
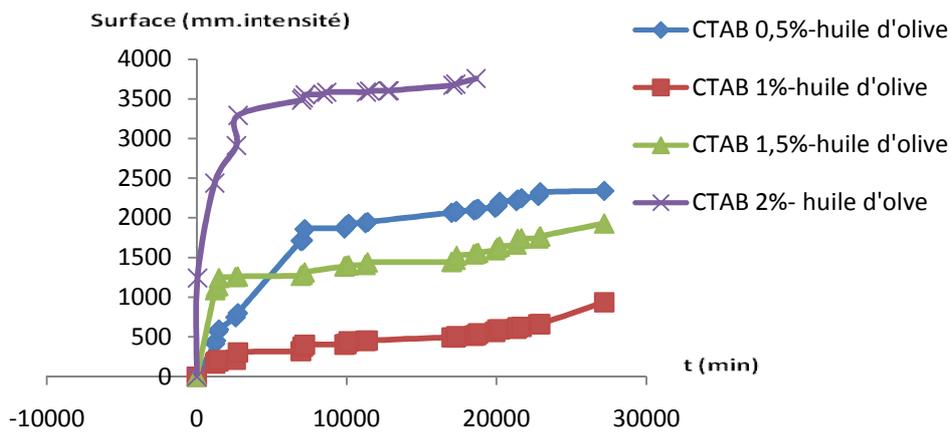


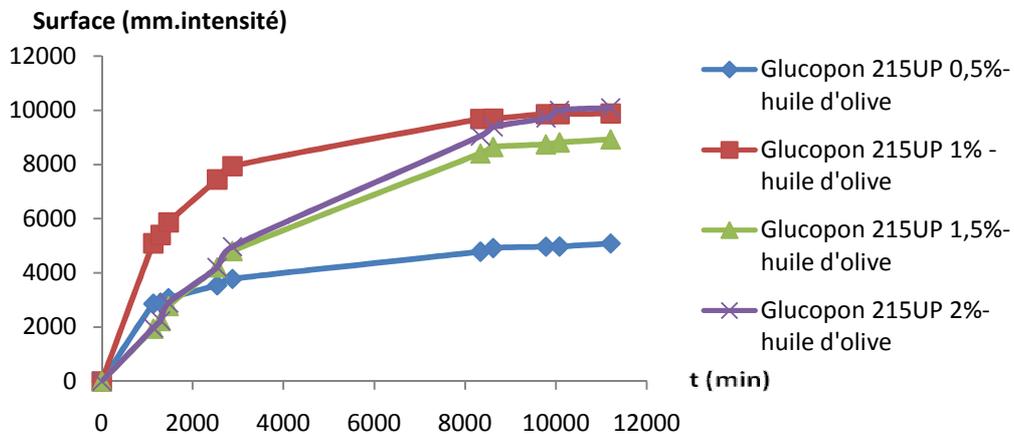
Figure IV.1 : Etude de la stabilité des émulsions amide stéarique brut-huile d'olive



**Figure IV.2 : Etude de la stabilité des émulsions amide stéarique semi purifié-huile d'olive**



**Figure IV.3 : Etude de la stabilité des émulsions CTAB -huile d'olive**



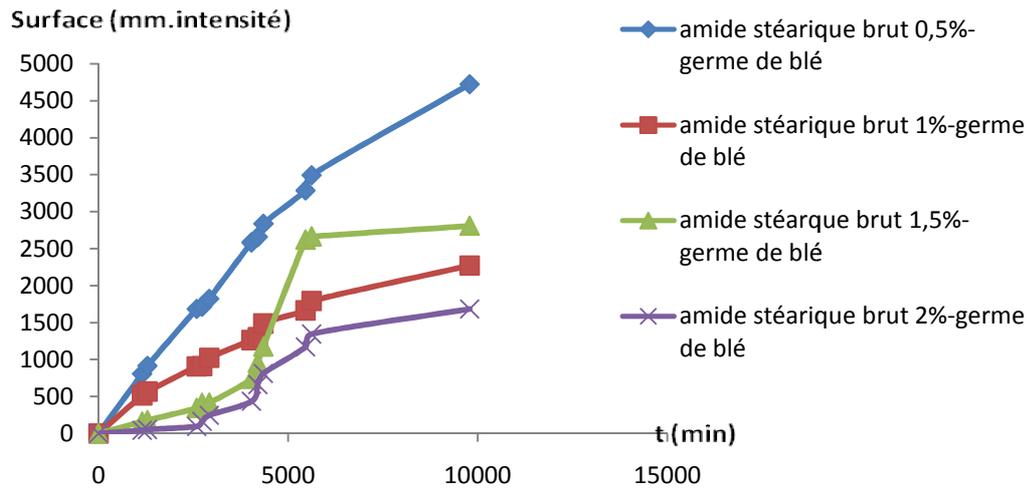
**Figure IV.4 : Etude de la stabilité des émulsions Glucopon 215UP -huile d'olive**

Les figures montrent que les émulsions obtenues avec le CTAB et le Glucocon ne sont pas stables ; pour le CTAB à partir de 0,5% massique de tensioactif il y'a formation de cristaux et l'émulsion la plus stable obtenue à 1% massique en CTAB se déstabilise au bout de quelques heures seulement. Contrairement aux tensioactifs commerciaux les émulsions formulées avec les amides stéariques montrent une meilleure stabilité. La comparaison du vieillissement des émulsions (figures IV.1 et IV.2) montre une évolution identique du profil photodensitométrique pour la majorité des échantillons en début d'étude. On observe, par la suite une déstabilisation plus prononcée pour certains échantillons au cours du temps notamment pour les concentrations de 0,5%. Nous observons une stabilité apparente importante (figure IV-2) des émulsions formulées au-delà de 21 jours avec l'amide stéarique semi purifié (A $\alpha$ ) à partir d'une concentration de 1% massique. Cette stabilité persiste au cours du temps et est meilleure que celle obtenue pour les émulsions avec le brut stéarique pour lequel la stabilité est obtenue à partir de 2% massique en matière active.

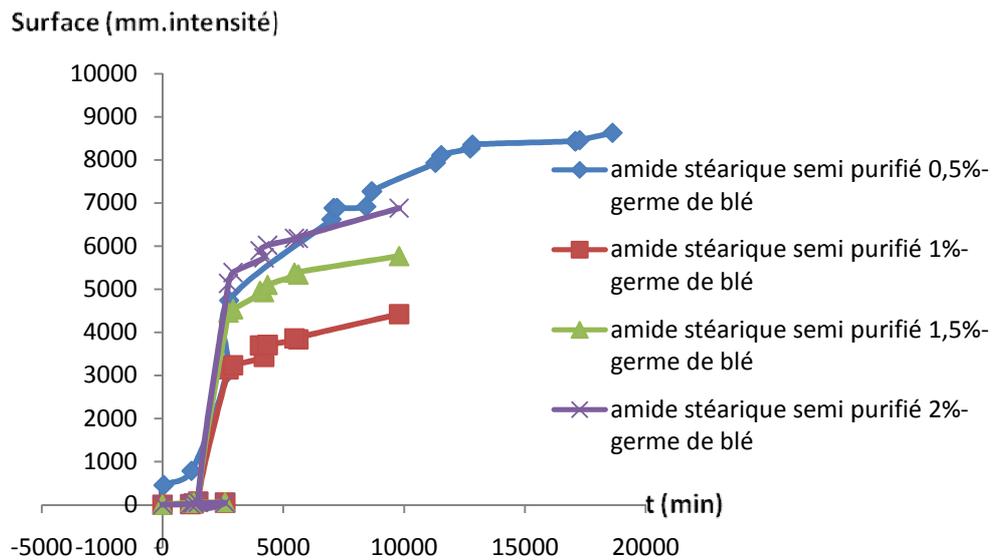
Cette différence de comportement serait probablement due à l'absence de résidu de glycine bêtaïne dans la composition du composé A( $\alpha$ ) [30].

## **IV.2. Etude du pouvoir d'émulsification vis-à-vis de l'huile de germe de blé :**

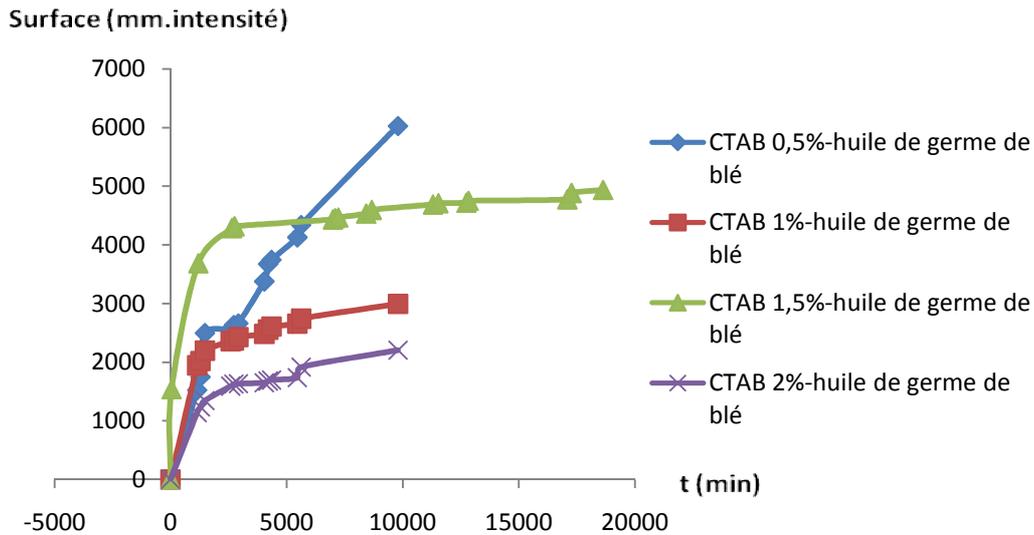
Les émulsions impliquant l'amide stéarique brut (A) et l'amide stéarique semi purifié (A $\alpha$ ) ont été formulées avec l'huile de germe de blé dans les mêmes conditions qu'avec l'huile d'olive. Le suivi de la stabilité au cours du temps a permis le tracé du profil photodensitométrique représenté sur les figures IV-5 et IV-6. Le comportement de nos produits de synthèse a été comparé à ceux du CTAB (figure IV.7) et Glucocon 215UP (figure IV.8).



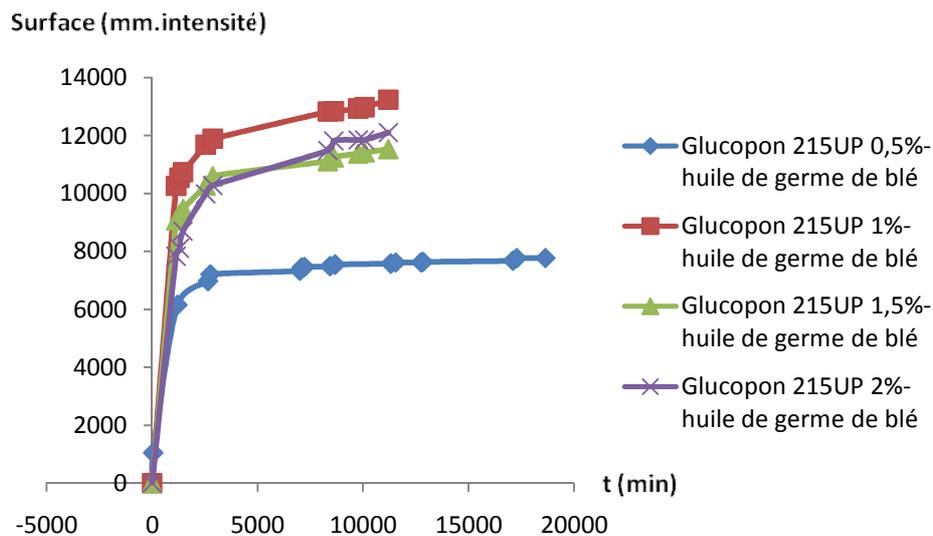
**Figure IV.5 : Etude de la stabilité des émulsions amide stéarique brut-huile de germe de blé**



**Figure IV.6 : Etude de la stabilité des émulsions amide stéarique semi purifié-huile de germe de blé.**



**Figure IV.7 : Etude de la stabilité des émulsions CTAB-huile de germe de blé.**



**Figure IV.8 : Etude de la stabilité des émulsions Glucopon 215UP-huile de germe de blé.**

Les résultats montrent que le pouvoir émulsifiant de nos amides stéariques (figures IV.5 et IV.6) est meilleur que ceux des tensioactifs commerciaux (figures IV.7 et IV.8) qui présentent une déstabilisation quasi instantanée des formulations. Toutefois, l'évolution au cours du temps du profil photodensitométrique des émulsions formées avec les tensioactifs de synthèse montre un faible pouvoir émulsifiant de ces derniers vis-à-vis de l'huile de germe de

blé. En effet, nous constatons une déstabilisation totale de toutes nos formulations. Dans le meilleur des cas pour une concentration en tensioactif de 2% massique, les émulsions ne restent stables que deux jours seulement aussi bien pour l'amide stéarique brut que pour le semi purifié.

### IV.3. Etude du pouvoir d'émulsification vis-à-vis de l'huile d'amande douce :

Des émulsions impliquant l'amide stéarique brut (A) et l'amide stéarique semi purifié (A $\alpha$ ) et les produits commerciaux (CTAB et Glucopon 215UP) ont été formulées avec l'amande douce dans les mêmes conditions qu'avec les huiles précédentes. Le suivi de la stabilité au cours du temps a permis le tracé des profils photodensitométriques représentés en figures IV.9, IV.10, IV.11 et IV.12.

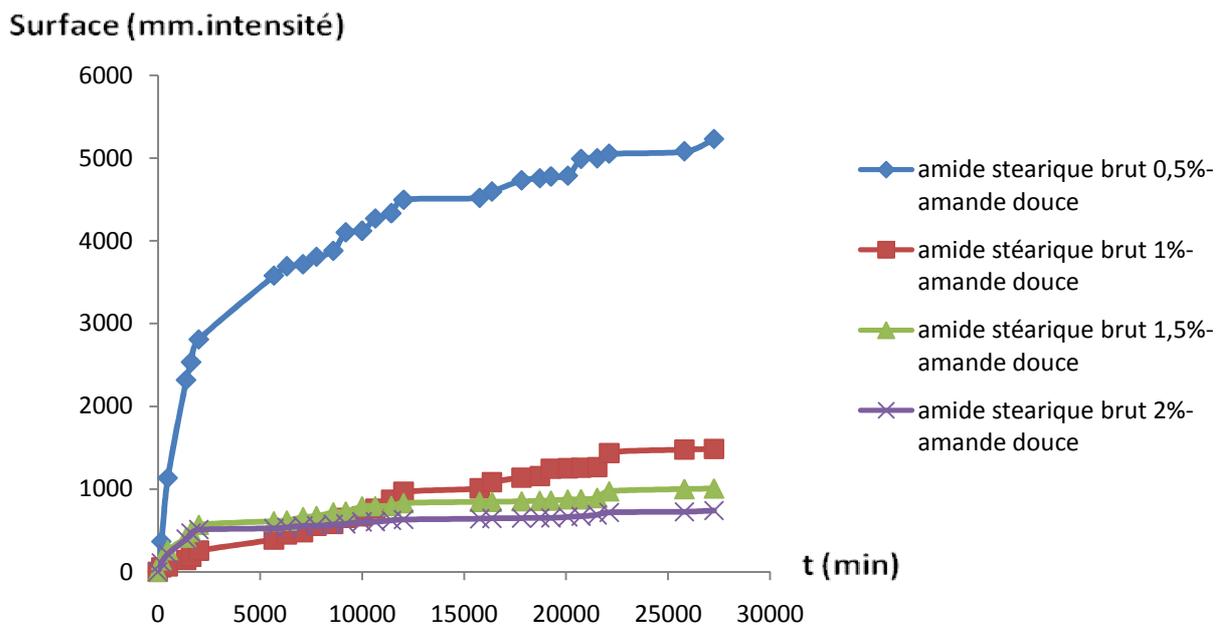
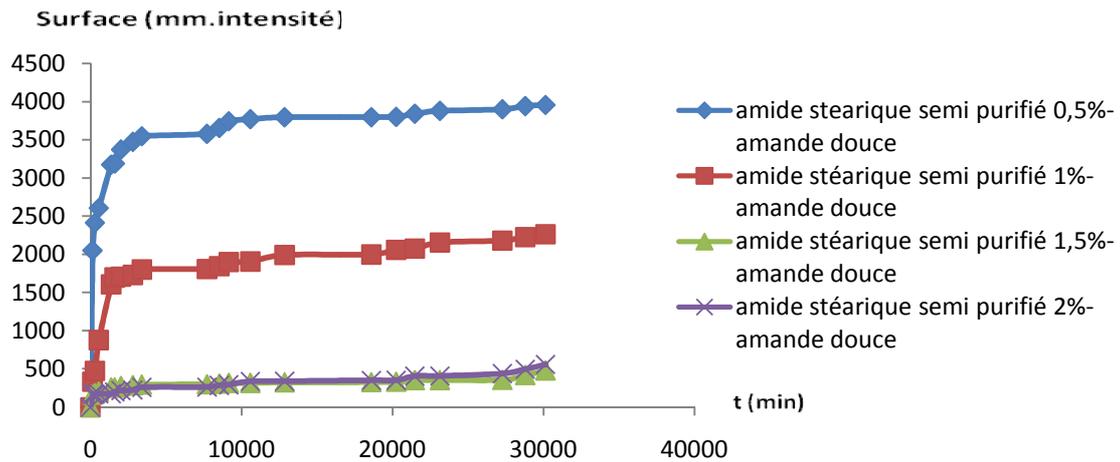
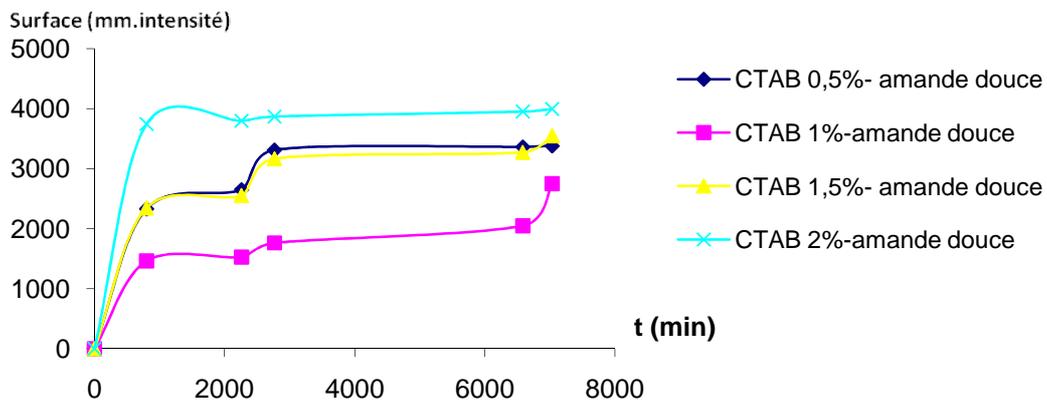


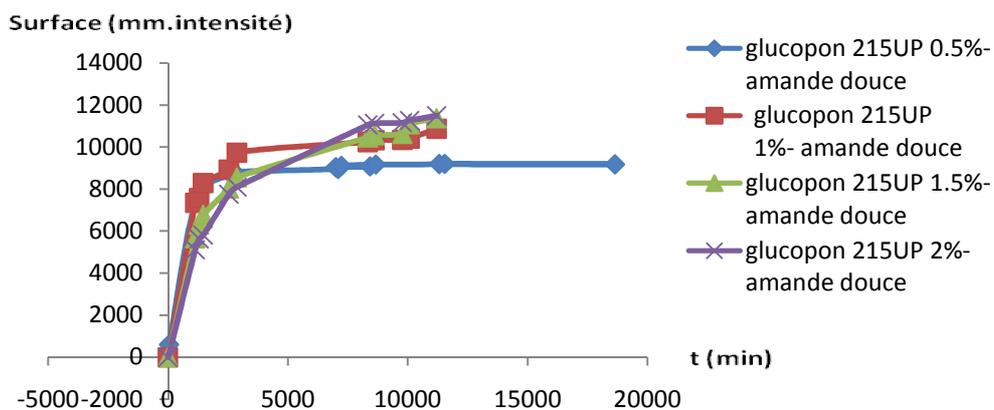
Figure IV.9 : Etude de la stabilité des émulsions amide stéarique brut-huile d'amande douce.



**Figure IV.10 : Etude de la stabilité des émulsions amide stéarique semi purifié-huile d'amande douce.**



**Figure IV.11 : Etude de la stabilité des émulsions CTAB-huile d'amande douce.**



**Figure IV.12 : Etude de la stabilité des émulsions Glucocon 215UP -huile d'amande douce.**

Les graphes IV.11 et IV.12 montrent que les produits commerciaux ne présentent pas de pouvoir émulsifiant vis-à-vis de l'huile d'amande douce, les formulations se déstabilisent quelle que soit la concentration en tensioactif au bout de quelques minutes seulement. L'amide stéarique brut (figure IV.9) semble être un bon émulsifiant vis-à-vis de l'huile d'amande douce à partir d'une concentration de 1% massique. Toutefois, les émulsions avec l'amide stéarique semi purifié sont beaucoup plus stables et ce à partir de 1,5% massique en tensioactif.

Il ressort de cette étude que les tensioactifs synthétisés présentent un bon pouvoir émulsifiant vis-à-vis des huiles d'olive et amande douce comparée à celles des deux tensioactifs cationiques commerciaux. De plus, l'élimination des résidus de glycine bétaine du brut réactionnel par purification à l'éthanol semble améliorer les propriétés émulsifiantes de nos tensioactifs. Il est à noter que les formulations avec l'amide stéarique à 1,5% et 2% massique vis-à-vis de l'huile d'olive présentent une très bonne stabilité qui persiste au-delà d'un mois d'observation (Cliché IV.1).

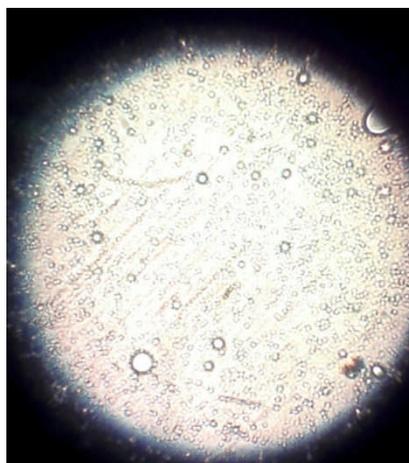


**Cliché IV.1 : Emulsions amide stéarique semi purifié 1,5 et 2% -huile d'olive après 1mois de vieillissement**

Comme les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'amide de glycine bétaine stéarique semi purifié, nous avons voulu le tester en tant qu'agent émulsifiant dans une formulation de shampooing.

#### **IV.4. Etude de l'effet de l'amide stéarique semi purifié dans une formule de shampooing**

Nous avons donc testé l'amide de glycine bétaine stéarique semi purifié à 1.5% massique dans une formulation de shampooing selon le mode opératoire décrit dans le chapitre précédent. Nous avons obtenu une formulation d'aspect homogène qui montre que le tensioactif s'est assez bien intégré dans la formulation ce qui est confirmé par l'observation au microscope optique (cliché IV.2)



**Cliché IV.2 : Aspect microscopique de la formulation de shampooing**

Afin de déterminer la stabilité de la formulation nous avons dans un premier temps effectué certains tests immédiats à savoir le test de centrifugation pendant 15 min à 4000 tr/min auquel la formulation a bien résisté.

Nous avons également mesuré le pH de la formulation qui s'est révélé égal à 6 ce qui est conforme aux formulations de shampooings.

La formulation préparée a été par la suite séparée en trois parties, afin d'étudier la stabilité à l'obscurité (a) et en présence de lumière (b). La troisième partie (c) a été placée dans une étuve à 40°C pendant un mois ce qui équivaut à un vieillissement d'une année [31]. Les trois échantillons ont plutôt bien évolué dans le temps à savoir 30 jours (Cliché IV.3).



**Cliché IV.3. Echantillons de la formulation du shampooing avec 1.5% d'amide stéarique semi purifié après 1 mois de vieillissement (a, b et c de gauche à droite)**

Au vu de ces résultats, il nous parait intéressant de synthétiser d'autres amides de glycine bétaine avec des parties hydrophobes différentes afin de les tester dans d'autres formulations. Ce travail fera l'objet de travaux ultérieurs.

Dans le cadre de la valorisation de matières premières naturelles et renouvelables et pour répondre au besoin de plus en plus pressant des consommateurs pour des produits naturels moins nocifs pour la santé, des tensioactifs cationiques de type amides de la glycine bétaine ont été synthétisés par un procédé respectueux de l'environnement [30].

L'objectif de ce travail est l'étude du pouvoir émulsifiant des sels d'amides synthétisés, dans le souci d'une éventuelle application notamment en cosmétique. Afin de situer les performances de nos produits, une étude comparative avec des échantillons commerciaux a été effectuée.

Nous avons disposé de deux échantillons d'amides stéariques, le premier étant le produit brut et le deuxième semi purifié obtenu par précipitation dans l'éthanol du brut réactionnel. Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de cette purification sur le pouvoir émulsifiant de notre tensioactif.

L'analyse photodensitométrique des émulsions H/E préparées en utilisant trois sortes d'huiles, l'huile d'olive, l'huile d'amande douce et l'huile de germe de blé a montré que, comparés aux produits commerciaux, le pouvoir émulsifiant de nos deux échantillons est meilleur et cela vis-à-vis des trois huiles. Toutefois, les deux échantillons forment des émulsions plus stables avec l'huile d'olive et l'huile d'amande douce contrairement à l'huile de germe de blé. En effet, avec ce dernier la stabilité des formulations obtenues ne dépasse pas deux jours.

Une comparaison entre les deux échantillons synthétisés (brut et semi purifié) montre que l'amide stéarique semi purifié présente un meilleur pouvoir émulsifiant vis-à-vis de des huiles d'olive et amande douce. Avec l'huile d'olive le pouvoir émulsifiant de l'amide stéarique semi purifié est très bonne elle ne nécessite que 1% massique de matière active alors que la stabilité des formulations avec le brut ne se produit qu'à partir de 2% de tensioactif.

Vis-à-vis de l'huile d'amande douce, même si la stabilisation des formulations nécessite une concentration plus élevée en matière active (1,5% massique pour le semi purifié contre 2% pour le brut), il est à noter qu'avec l'échantillon semi purifié la stabilité des émulsions persiste dans le temps et va au-delà d'un mois.

Comme nous sommes intéressés par l'application de nos tensioactifs dans le domaine cosmétique, nous avons intégré le surfactant cationique qui a donné les émulsions les plus stables à savoir l'amide de glycine bétaine stéarique semi purifié dans une formulation de shampooing. La formulation obtenue a bien évolué dans le temps et ne montre pas à l'issue de notre étude une déstabilisation notable.

Au vu de ces résultats, Il semblerait intéressant de considérer d'autres tensioactifs de la même famille avec des parties hydrophobes différentes et d'améliorer certaines propriétés physicochimiques par des mélanges avec d'autres tensioactifs (possibilités de synergie).

1. Rosen M., *Surfactants, and Interfacial Phenomena*, J. Wiley (2004).
2. Jean-Luc W. ; « Aperçu sur les biotensioactifs et les biosolvants », document Valbiom-Gembloux Agro-Bio Tech, (2012).
3. Pierrat N., « Préparation d'émulsions par inversion de phase induite par agitation », thèse de doctorat d'état en pharmacie, Université Henri Poincaré Nancy 1, France, (2010).
4. Rondal C., « Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives », thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2009).
5. Lignel S., « Emulsion eau dans l'huile générée par un procédé microfluidique : contribution à l'étude de la congélation de l'eau dispersés en émulsion », thèse de doctorat de l'UTC, Université de Technologie Compiègne, (2014).
6. Perez M., « Applications pharmaceutiques et cosmétiques des surfactifs », Cahier FIRP N F 372 – A, Universidad de Los Andes, (1991).
7. Lachachi Z., « Caractérisation Voltampéramétrique d'une membrane échangeuse d'ion équilibrée avec des solutions organiques : Application à la purification d'un tensioactif pollué avec un métal lourd », thèse de doctorat en science, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf Oran, (2016).
8. Benkhedja H., « Extraction de point de trouble de substances organiques et d'électrolytes à l'aide de mélangeurs- décanteurs », thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2015).
9. Chantraine F., « contribution à la résolution des problèmes posés par la présence de tensioactif au sein de compacts détergents », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2006).
10. Huilling LU., « contribution à l'étude des relations structures-propriétés de molécules amphiphiles à tête sucre », thèse de doctorat en science de l'ingénieur, université de technologie de Compiègne , (2016).
11. Giardi CH., « synthèse de surfactifs à base de polyoxazoline propriétés physicochimiques et formulations », thèse de doctorat, Ecole National supérieure de chimie de Montpellier, (2011).

12. Khelil S., « Etude de l'efficacité d'utilisation un tensioactif comme émulsifiant des sols contaminés par les hydrocarbures » mémoire master académique, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2012).
13. Neto V., « Nouvelles méthodes d'élaboration de tensioactifs Glycolyses par métathèse croisé en cyclo addition 1,3- dipolaire » ; thèse de doctorat, Université de limoges, (2007).
14. Tadros, T. F. Applied Surfactants. Weinheim: WILEY-VCH Verla GmbH & Co. KGaA, (2005).
15. Brochette P., « Emulsification : Elaboration et étude des émulsions », Technique del'ingénieur, traité génie des procédés, J2150 :1-18, (1999).
16. Ronald. A, Mercado.O. ; « Alternative du rupture d'une émulsion cationique par hétérofloculation ou par changement de pH », thèse de doctorat, Université de lorraine, (2012).
17. Rahmouni I., « Formulation d'une émulsion à base d'huile d'argan en utilisant un plan de mélange », thèse de doctorat en pharmacie, Université Mohamed V – Rabat, (2016).
18. Chabni M., « Etude de la stabilité physique des systèmes dispersés », thèse de doctorat, Université MOULOUD MAMMERI de Tizi-Ouzou, (2012).
19. khodja. M., « les fluides de forages : étude des performances et considérations environnementales », thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg – France, (2008).
20. Emir T., « De la particule au procédé : modélisation de la production d'émulsion de Pickering », thèse de doctorat, Université de Montréal, (2014).
21. Cabane B., « formulation des émulsions », Technique de l'ingénieur, J2 :185, (2003).
22. Rodirguez R., « Emulsification en cuve agitée : rôle du protocole opératoire sur l'inversion de phase catastrophique », thèse de doctorat, Université de Los Andes Mérida – Venezuela, (2007).
23. Emilio Alberto. P., « Emulsions inverses très concentrées formulation, comportement rhéologique et modélisation », thèse de doctorat, institut national polytechnique de lorraine, (2010).
24. Cyril.S., « Contribution à l'amélioration de la sécurisation du processus du médicament anesthésiologie », diplôme d'études supérieures spécialisées en pharmacie hospitalière, Université de Genève, (2006).

25. Joachim A., « Développement de nouvelles méthodes pour l'élaboration d'émulsions multiples eau/huile/eau », thèse de doctorat, institut national polytechnique de lorraine, (2003).
26. Toé S.L., « Essais de mises au point de formulation de crèmes et laits corporels à base du beurre de karité du Burkina-Faso », thèse de doctorat d'état en pharmacie, Université de Ouagadougou, (2004).
27. Fanny S., « la préparation d'émulsions doubles par un système microfluidique »; thèse de doctorat d'état en pharmacie, Université de lorraine, (2014).
28. Roussel M., Benvegno T., Lognoné V., Le Deit H., Soutrel I., Laurent I., Plusquellec D., Eur. J. Org. Chem. 15, (2005).Brevet WO 2003104248
29. Goursaud F., Berchel M., Guilbot J., Legros N., Lemiègre L., Marcilloux J., Plusquellec D., Benvegno T., Green Chem. 10, (2008).Brevet WO2005121291
30. Bohn C., Biotechnol. Agron. Soc. Environ., 14(4), (2010).
31. Babi N., « Etude des propriétés émulsifiantes de tensioactifs anioniques pour une application en cosmétique » ; mémoire de master, Université Mouloud Mammeri, (2016).

## **Résumé :**

L'objectif de ce travail est l'évaluation du pouvoir émulsifiant de tensioactifs cationiques de type amides de la glycine bétaine présentant des applications potentielles en cosmétique. Les performances de ces composés ont été comparées à celles de deux échantillons commerciaux, le bromure de cétyl triméthylammonium (CTAB) et le glucocon 215 UP utilisés comme références de tensioactifs cationiques.

Nous avons recherché les performances de deux échantillons d'amides de glycine bétaine en déterminant le pouvoir émulsifiant vis-à-vis de trois huiles utilisées en cosmétique à savoir l'huile d'olive, l'huile de germe de blé et l'huile d'amande douce. La stabilité des émulsions formées a été établie par des analyses photodensitométriques.

Le comportement des tensioactifs de synthèse en relation avec l'étape de purification a été étudié et la concentration optimale de tensioactif dans les formulations a été déterminée. Le tensioactif de synthèse semi purifié a donné des émulsions plus stables dans le temps vis-à-vis de l'huile d'olive et l'huile d'amande douce. Ce dernier a été appliqué dans une formulation de shampoing et la stabilité de cette dernière étudiée.

**Mots clés :** Tensioactif cationique, glycine bétaine, pouvoir émulsifiant, stabilité, photodensitométrie.

---

## **Abstract:**

The objective of this work is to evaluate the emulsifying power of cationic surfactants of glycine betaine amides type which exhibit potential applications in cosmetics. The performances of these compounds were compared with those of two commercial samples, cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) and glucocon215UP.

We investigated the performance of two samples of glycine betaine amides by determining the emulsifying power with three oils used in cosmetics, namely olive oil, wheat germ oil and sweet almond oil. The stability of the emulsions formed was established by photodensitometric.

The behavior of the synthetic surfactants in relation to the purification step was studied and the optimum concentration of surfactant in the formulations was determined. The partly purified synthetic surfactant gave more stable emulsions over time with olive oil and sweet almond oil. The latter was applied in a shampoo formulation and the stability of the latter studied.

Keywords: Cationic surfactant, Glycine Betaine amides, emulsifying power, stability, photodensitometric analysis.