REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En chimie

Spécialité : Chimie Pharmaceutique

Par :

Rami Hadda

Maachou Hadjira

Thème :

Formulation d'une crème émulsion à base huile d'olive par plans d'expériences

Soutenu devant le jury composé de :

FARCH. S	MCB	UYFM	Président
BEKDOUCHE. H	MCB	ENS KOUBA	Examinateur
GHARDAOUI. D	MCA	UYFM	Encadreur
BOUAZZA. F	MAA	UYFM	Co-Encadreur

Année universitaire 2019 /2020

Remerciements

*Nous remercions tout d'abord **Dieu**, le tout puissant pour tous les bienfaits, la santé, la force, le courage et la volonté qu'il nous a accordé durant notre formation ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés pour achever ce modeste travail.*

*Au terme de ce travail nous tenons à exprimer nos remerciements et nos sincères gratitudes à notre promotrice Mme **GARDAOUI Dahbia** qui a dirigé ce travail et nous a fait bénéficier de son expérience et de ses conseils et à remercier notre Co-promotrice Mme **BOUAZZA Fatima**, pour ses efforts et son soutien.*

*Nos remerciements vont également : à Mme **FARCH Sabrina***

*Pour l'honneur qu'elle nous fait de présider notre jury et à Mme **BEKDOUCHE Hafsa** d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

Nous adressons nos remerciements aux ingénieurs du laboratoire de Faculté des sciences qui nous ont aidés à la réalisation de la partie pratique de notre mémoire.

A nous parents pour leurs présences et leurs soutiens durant ces années d'études et les amies

« ASMAA RAMDANI»

Enfin ces remerciements à tous ceux qui nous a aidé de loin ou de près tout au long de ce travail

HADDA/HADJIRA

Dédicace

En premier lieu je remercie **Allah** *le tout puissant de m'avoir donnée la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce modeste travail que je dédie :*

A mes très chère parents, la source de ma joie et soutien ceux qu'il j'ai tant aimé avec beaucoup d'affection et qui m'ont aidé soutenu et encouragé au long de mes étude avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard .Que **DIEU** *vous protège, une longue vie inchallah*

A mes chère sœurs : Rekia, Nassira, Louiza, Karima, Zohra, Sabiha, Dalila

A mes frères : Adel, Abdelheq, Ismail

A mon camarade et binôme **Hadj ira** *qui a partagée avec moi tous les moments difficiles de ce travail*

A tous mes amis surtout ma copine **Asmaa**, *Hafidha, khadidja, Houda, à tous les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail et à toute ma promotion de chimie pharmaceutique.*

A tous les enseignants qui m'ont suivies au long de mon parcours éducatif.

Rami. H

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui a sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, ***à ma mère****...*

À Mon père*, Signe de fierté et d'honneur, mon modèle...*

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour eux, que ***DIEU*** *vous protège, une longue vie inchallah.*

À mes frères: *Amine, Brahim et* ***le petit*** *Mohamed.*

À mes sœurs: *Meriem, Fatiha, Hamida, Zakia, Imene, maroua.*

À mes neveux: *Imad; Yassine, Abdelmalek, Abdelghani* ***et les jumeaux*** *Mohamed* ***et*** *Walid.*

À mes nièces: *Razane, Baraa, Ikram, Maram et Ranim.*

À toute ma famille et mes amis.

À ma binôme *Hadda qui a partagée avec moi les moments difficiles de ce travail et* ***sa famille.***

À tous ceux qui m'ont aidée dans ma carrière d'étude.

Et à notre promotion *2019/2020* ***de chimie pharmaceutique.***

Hadjira

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تحضير كريم تجميلي على شكل مستحلب مائي بسيط ذو اتساق معين يمنحه قبولا جيدا و ملائما للاستخدام. المستحلب عبارة عن مشتت على شكل قطرات يتكون من سائلين على الأقل غير قابلين للامتزاج، إذا يتشكل من طبقتين: محبة للدهون (الطبقة الزيتية) و الأخرى محبة للماء (الطبقة المائية)، أحدهما مشتت في الآخر بمساعدة المؤثر السطحي. استخدام المستحلب يتطلب استقرارا يعتمد على الاختيار الصحيح لطبيعة المؤثر السطحي و نسب المكونات المستعملة. الزيت المستخدم في تحضير هذا المستحلب هو زيت الزيتون و قد تم اختياره لما له من خصائص مهمة فسهولة تحضيره و خلوه من أي مكونات سامة يجعله فاعلا رئيسيا في مختلف مجالات حياتنا اليومية بما في ذلك المجال التجميلي.

من أجل تحسين تشكيل هذا الكريم المستحلب اعتمدنا منهجية الخطط التجريبية، هذه الأخيرة تعمل على تسهيل تفسير النتائج و تقليل عدد التجارب مع الحفاظ على الجودة و تحديد العوامل الأكثر تأثيرا و بالتالي اتخاذ الخيارات الصحيحة لإجراء صياغة جيدة للمستحلب. المعالجة الإحصائية للنتائج الذي تم الحصول عليها تمت باستخدام برنامج (Excel)، الذي يقدم مجموعة واسعة من وضائف التحليل الإحصائي و الأشكال التخطيطية بتقديم نتائج دقيقة.

الكلمات المفتاحية: مستحلب، تحضير، زيت الزيتون، مخططات التجارب.

Résumé

Ce travail concerne de préparer une crème cosmétique qui est une forme d'émulsion aqueuse simple ayant une certaine consistance qui lui confère une bonne acceptabilité et une conformabilité d'utilisation. Une émulsion est une dispersion sous forme des gouttelettes, comportant au moins deux liquides non miscibles, elle est donc constituée de deux phase : lipophile (phase huileuse) et l'autre est hydrophile (phase aqueuse), L'un dispersée dans l'autre à l'aide d'un tensioactif. L'utilisation d'une émulsion exige une stabilité qui dépend du bon choix de la nature du tensioactif employé et des proportions des éléments constitutionnels. L'huile utilisée pour la préparation de cette émulsion est l'huile d'olive et elle a été choisie pour ces nombreuses vertus intéressantes. Facile à préparer et ne présentant aucune toxicité notable, cette huile est présente partout autour de nous et est une actrice majeure de notre vie quotidienne et notamment sur le plan cosmétique.

Pour l'optimisation de la formulation de cette crème d'émulsion on a adopté la méthodologie des plans d'expériences, cette dernière doit faciliter l'interprétation des résultats et minimiser le nombre d'essai tout en gardant la qualité, et identifier les facteurs les plus influents et ainsi de prendre les bon choix pour la conduite d'une bonne formulation. Le traitement statistique des résultats obtenu à l'aide du logiciel Excel qui offre un large éventail de fonctions d'analyse statistique et d'outils graphiques, a permis la présentation résultats précis.

Mots Clés : Emulsion, formulation, huile d'olive, plan expérience.

Abstract

This work deals with preparation of a cosmetic cream which is a simple aqueous emulsion form having a certain consistency which gives it good acceptability and conformability of use. An emulsion is dispersion in the form of droplets comprising at least two immiscible liquids, so it consists of two phases: lipophilic (oily phase) and the other is hydrophilic (aqueous phase), one dispersed in the other using of a surfactant. The use of an emulsion requires a stability which depends on the good choice of the nature of the surfactant employed and the proportions of the constitutional elements. The oil used for the preparation in this emulsion is olive oil and it has been chosen for these many interesting virtues. Easy to prepare and presenting no notable toxicity this oil is present around us and is a major actor of our daily life and especially cosmetically. For the optimization of the formulation in this emulsion cream, the methodology of the design of experiments has been adopted, the latter must facilitate the interpretation of the results and minimize the number of tests while maintaining the quality and identify the factors the most influential and thus take the right choices for the conduct of a good formulation. The statistical processing of the results obtained using Excel software, which offers a wide range of statistical analysis functions and graphical tools allowed the presentation of precise result.

Key words: Emulsion, formulation, olive oil, design of experiments.

Sommaire

Introduction…… 1

Première partie : Etude théorique de la préparation d'une émulsion

I. EMULSION…… 4

I.1.1. Définition ……... 4

I.1.2. Composition d'une émulsion ……. 5

I.1.3. Classification des émulsions……..... 5

I.2. Description des émulsions …… 7

I.2.1. Aspect……. 7

I.2.2. Concentration ……. 8

I.2.3. Granulométrie …… 9

I.2.4. Aire interfaciale…….. 10

I.2.5. Rhéologie ……... 10

I.2.6. Texture ……... 11

I.2.7. Emulsions multiples ……. 11

I.3. Instabilité des émulsions …….. 11

I.3.1. Coalescence …… 13

I.3.2. Crémage et sédimentation …….. 13

I.3.3. Floculation …… 14

I.3.4. Inversion de phase…….. 15

I.3.5. Murissement d'Ostwald ……. 15

I.3.6. Facteurs influençant la stabilité d'une émulsion …… 16

I.3.7 Solutions pour résoudre les problèmes d'instabilité……... 16

I.4. Molécules stabilisant les émulsions ……..... 17

I.4.1. Emulsifiants ……... 17

I.4.1.1. Tensioactifs ……. 17

I.4.2. Additifs de viscosité ……..... 19

I.4.3. Divers effets stabilisateurs ……. 19

I.4.4. Cas des émulsions alimentaires …….. 20

I.5. Contrôle des émulsions …… 21

I.5.1. Sens de l'émulsion ……. 21

I.5.2. Analyse granulométrique des émulsions ……..... 22

I.5.3. Contrôle des propriétés macroscopiques …… 23

I.5.4. Contrôle sensorielle …… 23

I.6. Conception et fabrication des émulsions ……..... 24

I.6.1. Formulation des émulsions ……... 24

I.6.2. Choix d'émulsifiant par la méthode HLB ……..... 24

I.6.3. Utilisation de diagrammes ternaires ……..... 25

I.6.4. Méthodes HLD ……..... 26

I.6.5. Cas particuliers des émulsions multiples……... 27

I.6.6. Emulsions dans le domaine pharmaceutique ……..... 28

I.7. Principe physiques de formation d'une émulsion……. 29

I.7.1. Aspect énergétique …… 29

I.7.2. Formation et rupture des gouttes ……. 29

I.7.3. Effet de l'émulsifiant …… 30

I.8. Procédés d'émulsification…….. 32

I.8.1. Etapes de fabrication ……..... 32

I.8.2 Procédés d'agitation mécanique : disperseur……..... 33

I.8.3. Différents types mobiles d'agitation ……..... 34

I.8.4. Emulsification par agitation mécanique : Homogénéiseur……. 36

I.8.5. Position de l'agitateur …… 37

I.8.6. Vitesse et temps d'agitation ……..... 37

I.8.7. Comparaison des procédés d'émulsification……..... 38

I.8.8. Méthode PIT sélection du procédé industriel …… 38

Conclusion …….. 39

II. Notion de plans d'expériences…… 40

II.1.Introduction……..... 40

II.2. Outils et quelques notions préliminaires……. 40

II.3. Contrainte fondamentale des mélanges…… 45

II.4. Représentation géométrique des mélanges……..... 46

II.4.1 Cas des mélanges binaires……..... 46

II.4.2 Cas des mélanges ternaires……. 46

II.4.3 Cas des mélanges quartenaires……... 47

II.5 Plans des mélanges classiques…… 48

II.5.1 Plans de mélanges en réseaux……. 48

II.5.2 Plans de mélanges centrés……..... 49

II.5.3 Plans des mélanges centrés augmentés…….. 50

II-6 Modèles mathématiques des plans de mélanges……... 51

II.7 Plans de mélanges optimaux……. 51

II.8 Analyse statistique par analyse de la variance…….. 52

II.9 Illustration graphique des résultats……..... 52

II.10 Avantages des plans optimaux…… 53

Conclusion…… 54

Deuxième partie : Partie expérimentale

I.ETUDE DE L'HUILE D'OLIVE…….. 56

I.1. Introduction ……..... 56

I.2 Composition chimique de l'huile d'olive …….. 56

I.3 Caractères chimiques……..... 57

I.3.1 Indice d'acide……..... 57

I.3.2 Indice de saponification……... 58

I.3.3 Indice de peroxyde……..... 60

I.3.4 Indice d'iode…… 62

I.4 Caractère physique……. 63

I.4.1 Densité relative…… 63

I.4.2 Indice de réfraction……. 65

I.4.3 Teneur en eau……. 66

I.4.4 Potentiel d'hydrogène……. 67

Analyse sensoriel…….. 67

Résultats …… 68

Conclusion…… 69

II. Partie pratique……. 70

II.1 Introduction…… 70

II.2 Matériel et méthode……... 70

II.3 Mode opératoire……. 68

II.4 Analyse statistique……. 74

II.5 Résultats……..... 75

Conclusion …….. 86

Conclusion générale……... 87

Références bibliographique

Liste des symboles et des abréviations

Lettres grecques

ϕ	**:**	Fraction volumique
η	**:**	Viscosité de la phase continue [pa.s]
π	**:**	Constante d'Archimède périmètre de l'outil ($\cong 3,14$)
γ	**:**	Tension interfaciale

Lettres latines

a	**:**	Aire interfaciale spécifique [m^{-2}]
A	**:**	Aire interfaciale [m^2]
CMC	**:**	Carboxyméthylcellulose
CMC	**:**	Concentration micellaire critique
CTA	**:**	Co tensioactif
$\mathbf{d_{32}}$	**:**	Diamètre moyen de la distribution en surface [m]
DDL	**:**	Degré de liberté
E/H	**:**	Eau dans huile
$\mathbf{F_d}$	**:**	Force de déformation
HLB	**:**	Hydrophile lipophile balance
HLD	**:**	Différence hydrophile-lipophile
H/E	**:**	Huile dans eau
HO	**:**	Huile d'olive
LBL	**:**	Layer by Layer stabilisation
PIT	**:**	Inversion par température
$\mathbf{S_{tot}}$	**:**	Surface totale des particules [m^2]
VIF	**:**	Facteur d'inflation de la variance

Liste des figures

PARTIE I **CHAPITRE I : Les émulsions**		
Figure I-1	Schéma des émulsions	4
Figure I-2	Représentation d'une émulsion mono-dispersée (gauche) et poly-dispersée (droite).	9
Figure I-3	Types d'émulsion multiple	11
Figure I-4	Schéma des différents phénomènes d'instabilité des émulsions	12
Figure I-5	Schéma d'une coalescence	13
Figure I-6	Schéma d'une crémage et sédimentation	13
Figure I-7	Schéma de floculation	15
Figure I-8	Schéma d'une inversion de phase	15
Figure I-9	Schéma d'une inversion de phase	16
Figure I-10	Représentation d'une émulsion avec émulsifiant	17
Figure I-11	Schéma d'un tensioactif	18
Figure I-12	Utilisation du mécanisme LBL pour la production d'émulsion H/E	20
Figure I-13	Représentation de granulométrie par Laser**.**	23
Figure I-14	Diagramme ternaire	26
Figure I-15	Etapes de fabrication d'une émulsion multiple E/H/E	28
Figure I-16	Mécanisme de formation de goutte.	30
Figure I-17	Processus d'émulsification	32
Figure I-18	Etapes de fabrication des émulsions.	33
Figure I-19	Schéma d'écoulement privilégié en fonction du type de mobile	34
Figure I-20	Schéma de turbines à disques (de Rushton) et turbines sans disque à pales courbée.	35
Figure I-21	Schéma d'écoulement axial	35

Figure I-22	Schéma d'écoulement tangentiel	36
Figure I-23	Schéma de types Rotor-Stator**.**	37
Figure I-24	Influence de la position de l'agitateur sur l'émulsion	37
<u>CHAPITRE II</u> : Notion de plans d'expériences		
Figure II-1	Illustration d'un effet d'un facteur	42
Figure II-2	Illustration d'une interaction	43
Figure II-3	Représentation graphique des limites du domaine d'un facteur	43
Figure II-4	Représentation du domaine d'étude et des meilleurs emplacements des points expérimentaux.	44
Figure II-5	L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude forme la surface de répons	44
Figure II-6	Représentation géométrique d'un mélange binaire.	46
Figure II-7	Représentation géométrique d'un mélange ternaire.	47
Figure II-8	Représentation géométrique d'un mélange quartenaire	48
Figure II-9	Plans de mélanges en réseaux	49
Figure II-10	Plan de mélange centré	50
Figure II-11	Plans des mélanges centrés augmenté	50
Figure II-12	Représentation des courbes iso réponses sur un modèle vérifié	53
<u>PARTIE II</u> <u>II. Partie pratique</u>		
Figure II- 1	Photographie léger de l'Ultra turrax	73
Figure II-2	Effets des facteurs sur le pH et la viscosité.	82
Figure II-3	Valeur résiduelles en fonction de pH et viscosité	83

Liste des tableaux

PARTIE I		
CHAPITRE I : Les émulsions		
Tableau I-1	Symbole descriptifs des émulsions.	5
Tableau I-2	Caractéristiques des différentes catégories d'émulsions.	7
Tableau I-3	Taille des gouttes et aspect des émulsions.	8
Tableau I-4	Différentes fractions volumiques en fonction de type d'émulsion.	9
Tableau I-5	Phénomènes et cause instabilité des émulsions.	12
Tableau I-6	Détermination du sens des émulsions par méthode de coloration.	22
Tableau I-7	Rôle des tensioactifs en fonction de leur HLB.	25
CHAPITRE II : Notion de plans d'expériences		
Tableau II-1	Matrice d'expérience et plan d'expérimentation	45
PARTIE II		
I. Contrôle huile d'olive		
Tableau I.1	Composition chimique de l'huile d'olive	57
Tableau I.2	Matériels et réactifs relatifs à l'indice d'acide	58
Tableau I.3	Matériels et réactifs relatifs à l'indice de saponification	59
Tableau I.4	Matériels et réactifs relatifs à l'indice de peroxyde	61
Tableau I.5	Matériels et les réactifs relatifs à l'indice d'iode	62
Tableau I.6	Résultats des caractéristiques organoleptiques d'huile d'olive	68
Tableau I.7	Résultats des différents indices d'huile d'olive	68
Tableau I.8	Résultat des différents caractères physiques d'huile d'olive	68
Partie Pratique		
Tableau II.1	Proportions choisies pour la préparation des émulsions	72

Tableau II.2	Proportions et matrice choisies pour la préparation des émulsions	74
Tableau II.3	Résultat du plan d'expériences	75
Tableau II.4	Résultat de la multi colinéarité	77
Tableau II.5	Coefficient de corrélation	78
Tableau II.6	Analyse de la variance	79
Tableau II.7	Estimation des coefficients de régression du modèle polynomial	80
Tableau II.8	Coefficients normalisés	82



Introduction

De nos jours, les émulsions constituent 60% des formes utilisées comme des produits de dermopharmacie et cosmétique. Elles sont aussi bien très utilisées dans d'autres industries, notamment l'industrie pharmaceutique, agroalimentaire, les peintures, l'agrochimie et l'industrie pétrolière **[1].** L'étude des émulsions est ainsi complexe mais primordiale dans le domaine industriel pour assurer des produits stables possédant les propriétés attendues par le consommateur. Dans le contexte actuel, le désir des consommateurs d'acheter des produits de plus en plus naturels fait qu'il est nécessaire de rechercher et de formuler des émulsions sans ingrédients d'origine chimique **[2].**

Le but de ce travail est de préparer une crème cosmétique qui est une forme d'émulsion aqueuse simple ayant une certaine consistance qui lui confère une bonne acceptabilité et une confortabilité d'utilisation, rendues ainsi cette forme très utilisable en cosmétique, cette crème est à base huile d'olive, on utilisant les notions de bases sur le plans d'expériences. Pour cela, ce mémoire est porté à traiter deux grandes parties :

- Une partie bibliographique exposée en deux chapitres :

Premier chapitre : est un rapport des données théorique fondamentales du mode des émulsions, leurs compositions, classifications, instabilités, les paramètres de formulation et ces méthodologies ainsi que la fabrication et le contrôle.

Deuxième chapitre : nous représentons les notions de base sur plan expérience et son intérêt dans la formulation des émulsions.

- Une partie expérimentale, nous allons faire l'étude des caractères physico-chimiques et organoleptique dans le but de déterminer les paramètres de qualité d'huile d'olive. Puis, on traitera notre expérience de formulation d'une crème émulsion. Après des études de préformulation et formulation justifiants les choix des composants et du contenant, nous présentons les différentes formulations réalisées et les essais de sélection grâce à laquelle nous pourrons effectuer une première approche de plan d'expérience. Nous terminerons par une interprétation et une discussion de tous les résultats obtenus. Et enfin, nous clôturons par une conclusion générale.

Première partie
Etude théorique de la préparation d'une crème émulsion

I.1. Les émulsions

I.1.1. Définition :

Une émulsion est une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles. Le liquide sous forme de gouttelettes est qualifié de Phase dispersée (phase discontinue) ou (phase interne**)** ; l'autre liquide est appelé phase dispersante (phase continue) ou (phase externe).

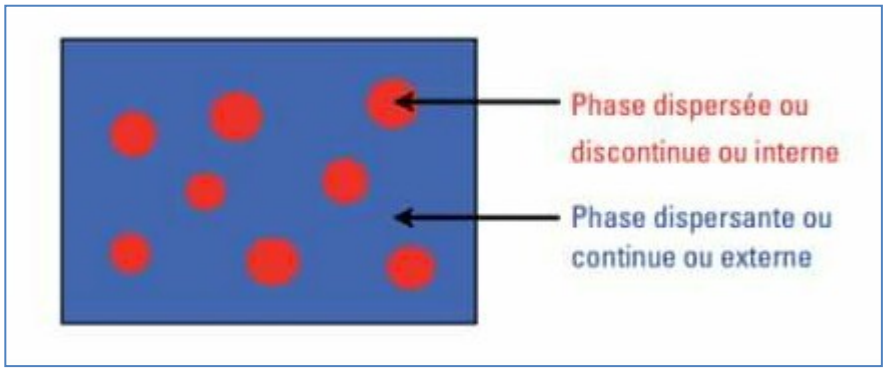


Figure I- 1 : Schéma des émulsions **[3].**

La définition traditionnelle de l'émulsion comme dispersion liquide/liquide a été modifiée par L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) pour y inclure les cristaux liquides (le Cristal liquide désignant un état combinant les propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un Solide cristallisé). Une émulsion est donc une dispersion liquide/liquide ou cristal liquide/liquide. Cette Modification se justifie par le fait que de nombreuses Émulsions commerciales, dans toutes les bio-industries, contiennent de telles structures. Les deux phases non miscibles de l'émulsion n'ont pas La même solubilité. L'une est hydrophobe ou lipophile. On parle couramment de phase huileuse (mais elle n'est pas forcément lipidique). L'autre est hydrophile. On parle aussi de phase aqueuse **[3].**

Tableau I.1 : **Symbole descriptifs des émulsions [3].**

Phase lipophile		Phase hydrophile	
Symbole	**Signification**	**Symbole**	**Signification**
L	**Lipophile**	**H**	**Hydrophile**
H	**Huile**	**E**	**Eau**
O	**Oil**	**W**	**Water**

I.1.2. Composition d'une émulsion :

Phase lipophile et hydrophile :

- **Phase lipophile** appelée également phase grasse, phase huileuse ou phase organique, comporte des huiles, des cires et des graisses (respectivement liquides, solides ou semi-solides à température ambiante) d'origine végétale, animale ou minérale. Des substances synthétiques dérivées ou non de substances naturelles sont aussi utilisées. La phase huileuse d'une émulsion est généralement composée d'un mélange d'ingrédients.

- **Phase hydrophile** ou phase aqueuse contient l'eau et divers composants hydrosolubles. Les solutés de la phase aqueuse sont de nature diverse : ions minéraux, acides, bases, vitamines, glucides, protéines, etc. En fonction du type d'émulsion (alimentaire, cosmétique, pharmaceutique) des substances peuvent être ajoutées à l'une ou l'autre phase pour conférer au produit diverses propriétés (augmentation de la durée de conservation, modification du goût, de la texture, de l'aspect, maintien de l'humidité, etc.). Les additifs utilisés sont très variés. Ils se distribuent entre phase aqueuse et phase grasse suivant leur solubilité. Leur utilisation est soumise à une réglementation qui dépend du secteur industriel considéré. Les produits pharmaceutiques et les produits cosmétiques de soin comportent d'autre part au moins un principe actif (appelé actif ou ingrédient actif pour les cosmétiques) dans l'une ou l'autre phase de l'émulsion **[3].**

I.1.3. Classification des émulsions :

Selon la taille de leurs gouttelettes, les émulsions peuvent être classées en trois types : Macro-émulsions, nano-émulsions et microémulsions.

Macro- émulsions :

Sont des systèmes dispersés hors équilibre comportant deux phases liquides non miscibles. Elles sont thermodynamiquement instables, car la séparation des deux phases conduit à une diminution de l'énergie libre. Le diamètre moyen des gouttes de ces émulsions Classiques est supérieur ou égal au micromètre, valeur correspondant à peu près à la dimension minimale accessible par agitation mécanique compte tenu de leur taille, et en fonction de la viscosité de la phase continue, les gouttes des émulsions sédiment (ou crément) sous l'effet de la gravité **[4].**

Micro-émulsions :

Sont des systèmes homogènes, thermodynamiquement stables, transparents et peu visqueux. Elles sont transparentes, parfois bleutées (par effet de Tyndall), En raison de leur faible tailles. Les microémulsions sont des systèmes monophasiques dans lesquels un tensioactif rend possible la coexistence des phases eau et huile **[5].**

Nano/mini émulsions :

Ces deux termes sont utilisés pour nommer des systèmes biphasiques, de taille de gouttes comprises entre 20 et 200 nm. En raison de la taille des gouttes, les nanoémulsions sont transparentes ou translucides à l'œil et sont stables à la sédimentation ou au crémage **[6].**

Tableau I.2 : caractéristiques des différentes catégories d'émulsions [7].

Propriétés :	Macro-émulsion :	Nano-émulsion :	Micro-émulsion :
Apparence	Opaque	Transparent ou légèrement turbide	Transparent ou légèrement turbide
Stabilité	Thermodynamiquement instable	Thermodynamiquement instable mais cinétiquement stable	Thermodynamiquement stable
Durée de vie	Courte	Courte	Longue
Taille gouttelettes	Supérieur à 1µm	Entre 20 et 500 nm	Entre 10 et 100 nm
Energie nécessaire à la formation	Méthode à forte ou faible énergie.	Méthode à forte ou faible énergie.	Méthode à faible énergie (formation spontanée
Cout pour la formation	Peu important.	Important.	Peu important.
Pourcentage de tensioactif	Inférieur à 5 %.	Entre 5 et 10%	Supérieur à 10 %

I.2. Description des émulsions :

I.2.1. Aspect :

L'aspect des émulsions est un caractère organoleptique dépendant de La taille des gouttelettes de la phase dispersée ;

- La concentration de l'émulsion ;
- Le rapport d'indice de réfraction entre les phases.

L'aspect de l'émulsion dépend du rapport entre lumière transmise et lumière diffusée. Plus la taille des gouttelettes est grosse plus la diffusion est importante et plus l'émulsion présentera un aspect opalescent, blanc. Dans le cas des microémulsions, le système est translucide. Le tableau montre l'aspect des émulsions en fonction de la taille des globules **[8].**

Tableau I .3: Taille des gouttes et aspect des émulsions[9]

Taille des gouttelettes	Aspect de l'émulsion
>100µm	**Goutte visibles**
10-100µm	**Blanc laiteux**
0,1-10µm	**Opalescent**
<0,1µm	**Translucide**

I.2.2. Concentration :

Le terme de « concentration de l'émulsion » se rapporte en fait à la concentration de la phase dispersée. Cette concentration est mesurée par la fraction volumique de la phase dispersée appelé également taux de rétention **:**

$$\varphi = \frac{VD}{VD+VC} \qquad \textbf{(I.1)}$$

Avec :

V_D	Volume de la phase dispersée (discontinue)
V_C	Volume de la phase dispersante (continue)

Ce paramètre est déterminé pour la stabilité de l'émulsion, sa fabrication et ses propriétés macroscopiques. En effet, il est représentatif des interactions observées entre gouttelettes. Trois types d'émulsions sont définis par ces paramètres présentent dans le tableau suivantes : **[3].**

Tableau I.4 : Les différentes fractions volumiques en fonction de type d'émulsion [3].

Φ	Type d'mulsion
0 ,02	Emulsion diluée
0,03<φ<0.74	Emulsion concentrée
>0,74	Emulsion très concentrée

I.2.3. Granulométrie :

La granulométrie définit la taille des gouttelettes de la phase dispersée. Distribution de taille et diamètre moyen. Généralement, dans une émulsion, les gouttelettes de phase dispersée n'ont pas une taille unique. Ainsi on caractérise une population des gouttes par une distribution de taille (par exemple : mono dispersées (mêmes tailles des grains) et polydipersées (différentes tailles de grains). La taille des gouttelettes d'une émulsion se distribue de façon continue des plus petites aux plus grosses.

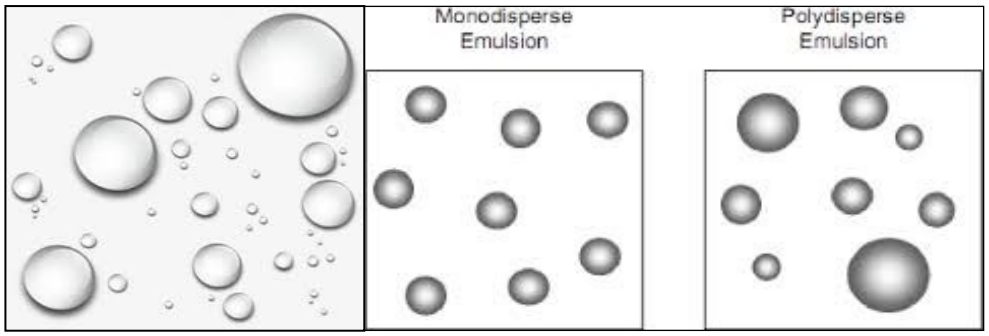


Figure I. 2 : Représentation d'une émulsion mono-dispersée (gauche) et poly-dispersée (droite) **[11].**

Le diamètre moyen des gouttes dans une dispersion est souvent donné par le diamètre moyen de Sauter d_{32} défini par:

$$d32 = 6\frac{Vtot}{Stot} = \frac{\sum i\, ni\, di^2}{\sum i\, ni\, di^2} \qquad \textbf{(I.2)}$$

Le diamètre de Sauter représente le diamètre d'une sphère ayant le même ratio surface/volume que la population entière. Sa valeur dans une émulsion produite en cuve agitée, résulte de l'équilibre entre les phénomènes de rupture, liés à la turbulence locale au voisinage du mobile d'agitation, et les phénomènes de coalescence dans les zones périphériques de turbulence et de cisaillement moyen **[10].**

I.2.4. Aire interfaciale :

L'aire intefaciale (A) correspond à l'aire des particules, calculée à partir du diamètre de Sauter :

$$A=\pi.d^2_{32} \qquad \textbf{(I.3)}$$

Nous définissons également une interfaciale spécifique (a), qui correspond à l'aire interfaciale rapportée à une unité de volume :

$$a= 6\varphi /d_{32} \qquad \textbf{(I.4)}$$

Cette grandeur permet de déterminer la quantité d'émulsifiant et l'énergie à fournir pour l'émulsification .Plus l'aire interfaciale est grand, plus la procédé appliqué est efficace **[12].**

I.2.5. Rhéologie :

La rhéologie de « rhéo- » (couler) et « -logie » (étude) est la science de la matière en écoulement soumis à des contraintes mécaniques. Entre le fluide newtonien (fluide idéale dont la viscosité ne dépend pas du cisaillement) et le solide élastique (solide qui se déforme sous sollicitation, qui reprend sa forme initiale en l'absence de contrainte. mais qui ne s'écoule pas) se situent les fluides viscoélastiques. Les émulsions font partie des fluides au comportement intermédiaire : les fluides viscoélastique .La viscosité la première, la plus répandue et la plus « palpable » des caractéristiques d'un fluide, en matière d'écoulement La viscosité exprime la résistance d'un fluide à entrer en mouvement, lorsque celui-ci est soumis à un écoulement uniforme et sans turbulence. Plus la viscosité d'un fluide est élevé, plus sa capacité à s'écouler diminue. Ainsi, un fluide compris entre deux surfaces planes dont l'une seulement est au repos

(étalement de peinture, de crème, de confiture etc.) sera soumis à un mouvement dit de cisaillement **[13].**

I.2.6. Texture :

La texture, au niveau sensoriel, est définie comme étant l'ensemble des propriétés rhéologiques, mécaniques (à l'exception de la viscosité) et de microstructure (géométrique et de surface) perçues par les mécanorécepteurs tactiles et éventuellement auditifs et visuels [**14**]. Elle décrit l'état du produit selon ces études permettent de définir la caractéristiques sensorielles de la formule. Ses qualités physiques et physico-chimiques au travers de la perception sensorielle **[15].**

I.2.7. Emulsions multiples :

Les émulsions multiples sont généralement composées de trois phases. Il est donc nécessaire de définir des paramètres supplémentaires afin de décrire le système dans sa globalité. Ces paramètres sont notamment le diamètre des gouttelettes internes(H/L),celui des globules d' émulsion secondaire(H/L/H)ou(L/H/L),la fraction volumique des gouttelettes d' eau dans les globules d' huile et la fraction volumique des globules dans la phase externe **[16]**.

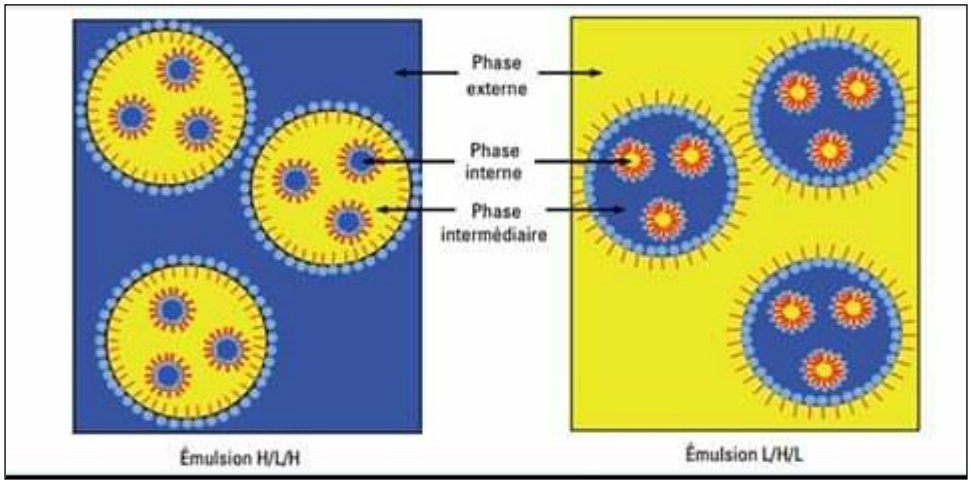


Figure I.3: Les deux types d'émulsion multiple [**3**].

I.3. Instabilité des émulsions :

Les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables. La stabilité des émulsions est donc d'ordre cinétique et est liée à la physico-chimie du système qui peut ralentir voire inhiber les mécanismes physiques qui conduisent à la démixtion des phases.

Les principaux phénomènes responsables de l'instabilité des émulsions sont résumés sur le tableau et également schématisés sur la figure 4. **[17]**

Tableau I.5 : **Phénomènes et cause instabilité des émulsions [18]**

Phénomènes	Causes
Floculation	Répulsion insuffisante entre les gouttelettes
Coalescence	Rapprochement des gouttelettes et rupture du fil interfacial
Crémage et sédimentation	Différence de densité entre deux phases
Murissement d'Ostwald	Solubilité de la phase dispersée dans la phase dispersante

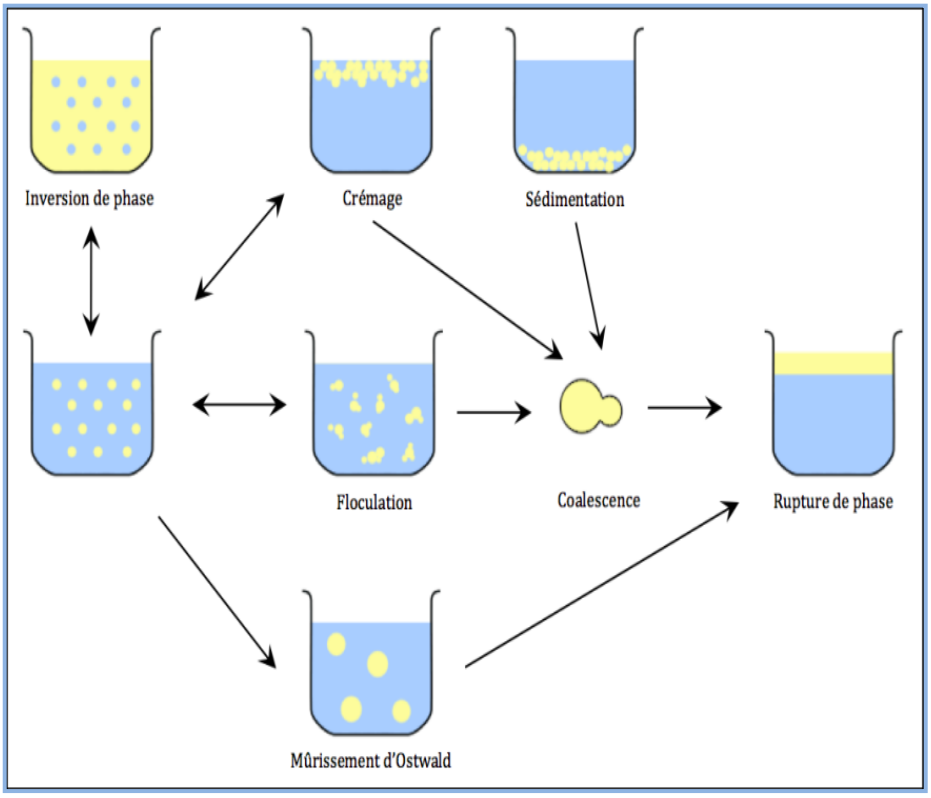


Figure I. 4 : Schéma des différents phénomènes d'instabilité des émulsions **[2].**

I.3.1. Coalescence :

Ce mécanisme, irréversible, résulte de la rupture du film interfaciale entre les gouttes de la phase dispersée. Deux ou plusieurs gouttes fusionnent pour former une goutte plus grosse [**19]**

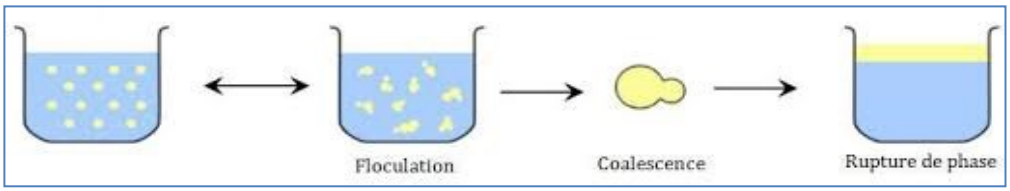


Figure I. 5: Schéma d'une coalescence **[2].**

I.3.2. Crémage et sédimentation :

Le crémage correspond la migration des gouttelettes de la phase dispersée vers le haut tandis que la sédimentation est la migration des gouttelettes vers le bas **[20]**

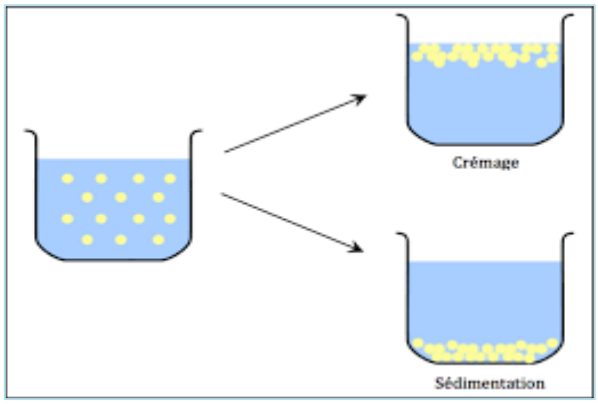


Figure I. 6 : Schéma d'une crémage et sédimentation **[2].**

La force entrainant ces gouttelettes dépend de leur taille, de la différence de densité entre les deux phases ainsi que de la pesanteur. Si la densité est supérieur à celle de la phase dispersante il Ya un crémage. Dans le contraire, il Ya une sédimentation. Ce phénomène de crémage est contrecarré par une force, le Mouvement Brownien, qui résulte de l'agitation thermique des molécules. Le taux de crémage peut être estimé à partir de l'équation de Stokes :

$$V = \frac{2r^2(d1-d2)g}{9\,n} \qquad \textbf{(I.5)}$$

Avec :

v : vitesse de sédimentation ou de crémage

r : rayon de la particule

$\mathbf{d_1}$: densité de la particule

$\mathbf{d_2}$: densité de la phase dispersante

g : accélération de la pesanteur

n : viscosité de la phase dispersante

I.3.3. Floculation :

La floculation résulte de l'agrégation des gouttelettes dispersées dans la phase continue sous l'action d'interactions attractives .Des agrégats ainsi formés sont appelés flocs dans lesquels les gouttelettes conservent leur intégrité et forment des entités séparées .ce phénomène, tout comme le crémage et la sédimentation et non destructif et donc réversible**.**

La vitesse de floculation dépend de la valeur des force de répulsion qui exercent entre les particules qui la ralentissent et de la valeur des forces d'attraction (de type Van Der Waals) qui existent aussi et qui l'accélèrent **[21]**

La loi qui réagit la vitesse de floculation dans une émulsion est la loi de Smoluchowsky, qui s'écrit :

$$\frac{1}{n} = a\,t + \frac{1}{n0} \qquad \textbf{(I.6)}$$

Avec :

n: nombre de particules ou d'agrégats au temps t,

$\mathbf{n_0}$**:** nombre de particules au temps zéro,

a: coefficient qui dépend, entre autres, de l'agitation thermique, des forces de répulsion et des dimensions des particules.

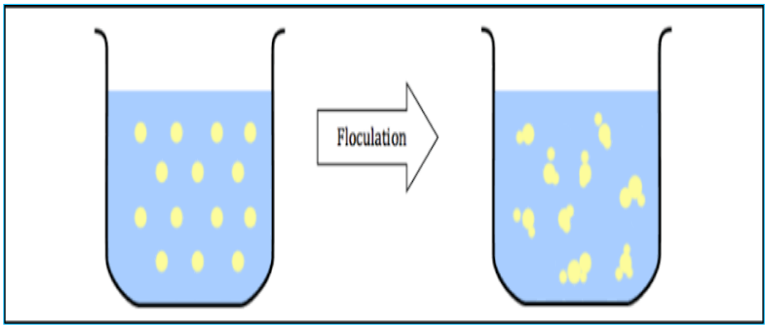


Figure I. 7 : Schéma de floculation **[2].**

I.3.4 Inversion de phase :

Une inversion de phase et le passage d'une émulsion H/E à une émulsion E/H ou inversement.

Ce phénomène peut être provoqué par :

- Un changement de proportion des deux phases .lorsque l'huile est ajoutée à une émulsion H/E, il se produit généralement, à partir d'une certaine concentration en huile inversion de phase et formation d'une émulsion E/H ;
- Une augmentation de la température : une émulsion H/E soumise à une augmentation de température, pour une certaine valeur de celle-ci appelée température inversion de phase(TIP), peut devenir une émulsion E/H.
- La nature, la concentration et le HLB des surfactifs utilisée ainsi que la nature de la phase huileuse **[1]**

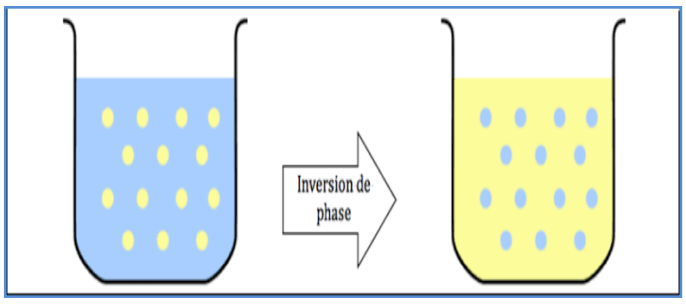


Figure I. 8 : Schéma d'une inversion de phase **[2].**

I.3.5 Murissement d'Ostwald :

Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène irréversible pendant lequel les plus petites gouttelettes en solution dans la phase continue se dissolvent et se déposent sur des gouttelettes plus grosses afin d'atteindre un état thermodynamiquement plus stable dans lequel le rapport surface / surface est minimisé **[22]**

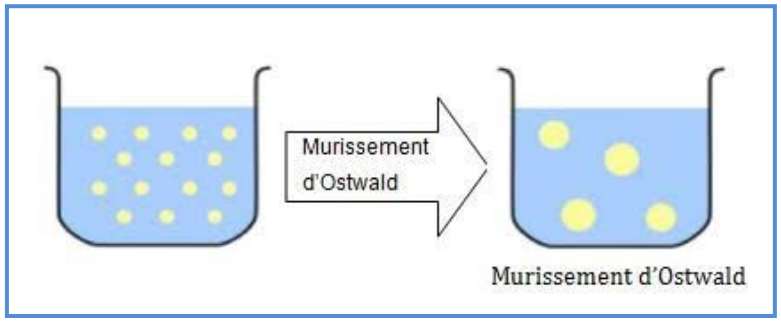


Figure I. 9: Schéma de murissement d'Ostwald **[2].**

I.3.6 Facteurs influençant la stabilité d'une émulsion :

- Le choix de l'émulsifiant.
- La quantité d'émulsifiant.ni trop, ni trop peu, il Ya une concentration optimale.
- La nature des phases, le choix des différents composants.
- Le mode opératoire.
- Le PH **[23]**

I.3.7 Solutions pour résoudre les problèmes d'instabilité :

- En jouant sur la rhéologie=viscosité des émulsions (utilisation d'un gélifiant).
- Par répulsion stérique, c'est-à-dire en dotant les gouttelettes d'une couronne de polymère amphiphile, ou de cristaux liquides c'est là que ça devient intéressant pour nous, de particules solide (talc ; nacre micronisée…).
- En jouant sur la répulsion électrostatique en utilisant un tensio-actif ionique.
- En contrôlant l'élasticité, là c'est compliqué pour nous c'est lié au choix du tensio-actifs.

- Recherche la valeur HLB optimale pour différents types chimiques. Il n'existe malheureusement pas de règles claires (publiées) pour s'orienter notre place à nous, amateurs **[23]**

I.4. Molécules stabilisant les émulsions :

Les émulsions sont par nature des systèmes hors équilibre thermodynamique. Il est donc nécessaire de recourir à des molécules permettant de les stabiliser. Afin d'assurer cette fonction, il est possible d'agir sur l'interface entre les phases à l'aide d'émulsifiants, ou de modifier la viscosité de la phase dispersant grâce aux agents de viscosité **[24]**

I.4.1. Emulsifiants :

Les émulsifiants appelée aussi émulsionnants, formant un film interfaciale ou film mince ou membrane interfaciale autour des globules de phase dispersé. Il s'agit des molécules amphiphiles qui possèdent une extrémité ayant une affinité pour l'eau (hydrophile) et une extrémité ayant une affinité pour l'huile (lipophile).grâce à l'eau, l'eau et l'huile peuvent être finement dispersée l'une dans l'autre pour créer une émulsion stable, homogène et fluide **[25]**

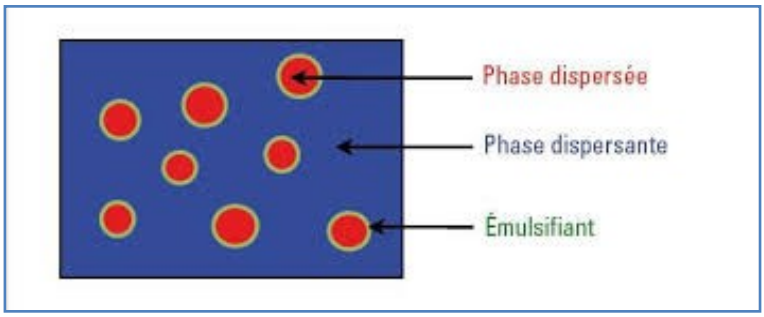


Figure I.10 : Représentation d'une émulsion avec émulsifiant **[3]**

I.4.1.1. Tensioactifs :

Un tensioactif, également appelé agent de surface ou surfactant, sont des substances naturelles ou synthétiques, amphiphiles (c'est-à-dire des corps dont la molécule est formée de deux parties : une partie hydrophile et une partie lipophile). Ont la propriété de s'adsorber aux différentes interfaces gaz-liquide, liquide-liquide ou solide-liquide et selon

leur hydrophile ce sont des tensioactifs, mouillants, détergents, moussants, solubilisant, émulsionnants, bactériostatiques, etc... **[26]**

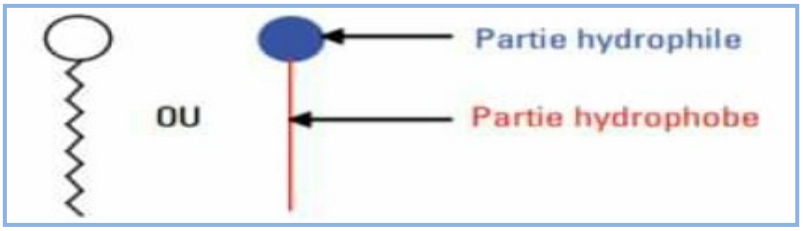


Figure I. 11: Schéma d'un tensioactif [**3]**

Les surfactifs sont généralement classés d'après leur mode d'ionisation dans l'eau. Il est classique de distinguer :

- **Surfactifs anionique :** surfactifs qui s'ionisent dans l'eau et dont l'ion de plus grande dimension, qui est la partie active, est constitué par l'anion.
- **Surfactifs cationiques :** surfactifs qui s'ionisent dans l'eau et dont l'ion de plus grande dimension, qui est la partie active, est constitué par cation.
- **Surfactifs amphotère :** La tête hydrophile porte à la fois une fonction acide et basique. En fonction du pH du milieu, le tensioactif ne libère pas le même ion. En milieu basique, ce tensioactif se comporte comme un anion et en milieu acide comme un cation **[26]**
- **Surfactifs non anionique :** surfactifs qui ne s'ionisent pas dans l'eau ; ils sont les plus employés dans le domaine des émulsions.

Autre émulsifiants :

Il existe beaucoup d'autres émulsifiants tels que :

- Les biopolymères amphiphiles.
- Les protéines.
- Les polyosides.

Cependant ; ils ne seront pas abordés du fait de leur complexité.

I.4.2. Additifs de viscosité :

Appelées également agents de texture, sont des molécules qui stabilisent les émulsions en augmentant la viscosité de la phase dispersante. Il existe des additifs modificateurs de viscosité pour les émulsions de types aqueuse (H/E) et huileuses(E/H) **[27]**

I.4.2.1 Additifs de viscosité pour les émulsions aqueuse (H/E) :

Les agents de texture, stabilisateurs d'émulsion *H/E,* les plus connus sont les épaississants et les gélifiants. En effet, à faible concentration ils ont la faculté d'augmenter la viscosité de la phase hydrophile. Ces additifs de viscosité peuvent provenir de glucides, de protéines ou des molécules synthétiques **[27]**

I.4.2.2 Additifs de viscosité pour les émulsions huileuse(E/H) :

Les additifs de viscosité pour les émulsions huileuses sont, en générale, d'origine synthétique telle que les silices modifiées, les argiles modifiées ou divers polymères organiques. Les agents de texture pour les émulsions huileuses sont beaucoup plus rares étant donné que la viscosité de la phase huileuse est beaucoup plus importe que celle de la phase aqueuse **[27]**

I.4.3. Divers effets stabilisateurs :

La stabilité colloïdale des suspensions (tel que les émulsions) résulte des force attractive de Van der Waals et les forces électrostatiques répulsives. En l'absence de ces forces répulsives opposées aux forces de Van der Waals, les gouttelettes en suspension s'agrègent et Coalescent et l'émulsion est déstabilisée. Ces forces de stabilisation sont de 3 [**28] [29]** types :

- **La stabilisation électrostatique** : par des anions et des cations adsorbés à la surface.
- **La stabilisation stérique** : ajouter de macromolécules de type non ionique, qui s'adsorbent à l'interface des gouttelettes, tels que les polymères amphiphiles. Ces couches macromoléculaires agissent en créant une barrière physique qui augmente la distance entre les gouttes.

- **La stabilisation électrostérique** : combine les effets stériques et électrostatiques. C'est une autre alternative à l'utilisation de surfactants ioniques ou de tensioactifs. Ces molécules possèdent un groupement polaire générant une répulsion électrostatique et une longue chaîne latérale lipophile créant une stabilisation stérique.
- **Stabilisation LBL** : Layer by layer stabilisation (LBL) ou stabilisation couche par couche représente une organisation successive de couches de tensioactifs chargés et de polymères [**30]**.

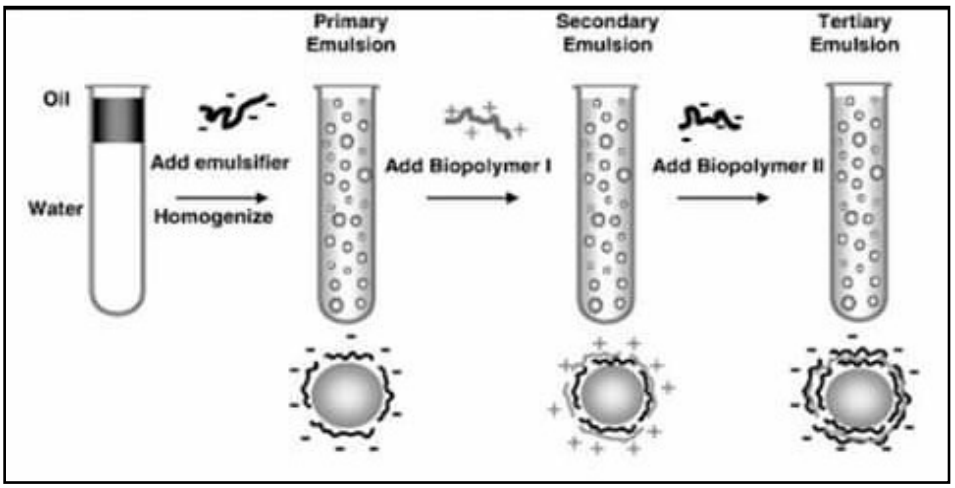


Figure I.12: Utilisation du mécanisme LBL pour la production d'émulsion H/E **[30].**

Actuellement, la stabilisation stérique (par polymère amphiphiles) et électrostérique (tensioactif) sont les deux modes les plus utilisés pour la stabilisation des émulsions.

I.4.4. Cas des émulsions alimentaires :

La plupart des aliments naturels ou traités par des procédés industriels se présentent sous forme d'émulsion, ou étaient dans un état émulsionné pendant leur production. Ces aliments incluent notamment le lait, la crème, les jus de fruit, les potages, les pâtes pour gâteau, les sauces de salade, la mayonnaise, les crèmes liquides, les sauces, le beurre et la margarine. La large diversité des caractéristiques physico-chimiques et organoleptiques exhibée par ces émulsions alimentaires est le résultat des différents types d'ingrédient mis en jeu et des conditions de traitement technologique pour les mettre au point.

En dépit de cette diversité, il y a un certain nombre d'aspects fondamentaux communs à ce groupe de produits qui les rend imposables à une étude par une discipline scientifique connue sous le nom de science d'émulsion.

La science d'émulsion combine des aspects de la physique, de la chimie, de la biologie, et de la technologie. La science d'émulsion a évolué dans l'industrie alimentaire par l'incorporation d'une autre série de disciplines, telle que la physiologie sensorielle, où les chercheurs essayent de corréler les qualités organoleptiques des émulsions alimentaires (tels que le goût, l'odeur, l'effet dans la bouche, et l'aspect) avec leur composition et leur propriété physico-chimique **[31]**

I.5. Contrôle des émulsions :

Comme toute forme galénique, les émulsions sont soumises à certain nombre de contrôles, en l'absence de monographie à la pharmacopée européenne, les contrôles réalisés sur les émulsions sont le sens de l'émulsion, analyse granulométrique, contrôle des propriétés macroscopiques, contrôle sensoriels **[32]**

I.5.1. Sens de l'émulsion :

Le sens de l'émulsion est déterminé par les méthodes suivantes :

A. Méthode par dilution :

Dans cette méthode, nous ajoutons une petite quantité (1g) d'eau distillée à l'émulsion à tester.

- Si l'émulsion reste homogène, l'émulsion est de type H/E.
- Si l'émulsion devient hétérogène, l'émulsion est de type E/H.

Une émulsion H/E peut être diluée avec l'eau, une émulsion E/H avec l'huile [**32]**

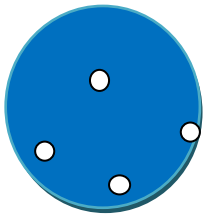
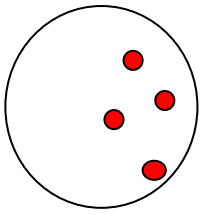
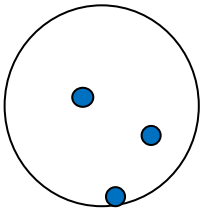
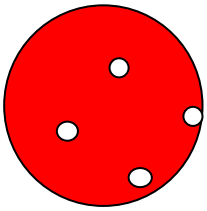
B. Méthode par conductimétrie :

La conductivité électrique de l'émulsion est celle de sa phase aqueuse. Une émulsion du type L/H est plus conductrice que sa phase aqueuse tandis que celle du type H/L est beaucoup moins conductrice. La conductivité de la préparation a été mesurée à température ambiante (environ 25°C) en utilisant un conductimètre et elle est exprimée en microSiemens (µS/cm).

C. Méthode aux colorants :

Le principe de cette méthode repose sur le fait qu'une goutte de colorant hydrophile (bleu de méthylène ou lipophile (comme le rouge soudan) mélangée à une goutte de l'émulsion se dissout ou non dans sa phase externe en colorant de façon homogène ou non cette dernière.

Tableau I-6 : Détermination du sens des émulsions par méthode de coloration [11].

Nombre des cas / Colorants	Bleu de méthylène (aqueux)	Rouge soudant (huileux)	Conclusion
Cas N1			**Gouttelettes lipidiques dispersées dans une solution aqueuse :** **Emulsion de type L /H**
Cas N2			**Gouttelettes aqueuses dispersées dans une solution lipidique :** **Emulsion de type H/L.**

I.5.2. Analyse granulométrique des émulsions : Examen microscopique

L'analyse granulométrique est l'étude de la distribution de la taille des particules présentes au sein d'échantillons secs (poudres, farines, sables…) ou liquides (sirops, émulsions, suspensions…). La technique principale utilisée est la granulométrie **laser**. En général, il est nécessaire de diluer l'échantillon afin d'obtenir un échantillon analysable. Cependant il faut veiller à ne pas descendre en dessous de la concentration micellaire critique (CMC) des tensioactifs pour ne pas déstabiliser l'émulsion et fausser les résultats. L'une des possibilités, notamment utilisée pour les mesures effectuées avec le mastersizer (Malvern) est de diluer l'émulsion dans la phase continue et non dans l'eau distillée**. [33]**

Le principe de cette méthode est simple : les particules passent à travers un rayon laser fixe. Chaque particule diffracte la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille. La lumière diffractée est recueillie par un détecteur multi-éléments. L'image de diffraction obtenue est transformée en utilisant un modèle optique et une procédure mathématique appropriés (théorie de Mie ou théorie de Fraunhofer). Le résultat, illustré sous forme de courbe semi-logarithmique, est une distribution de particules en volume (diamètre d'une sphère de volume équivalent).

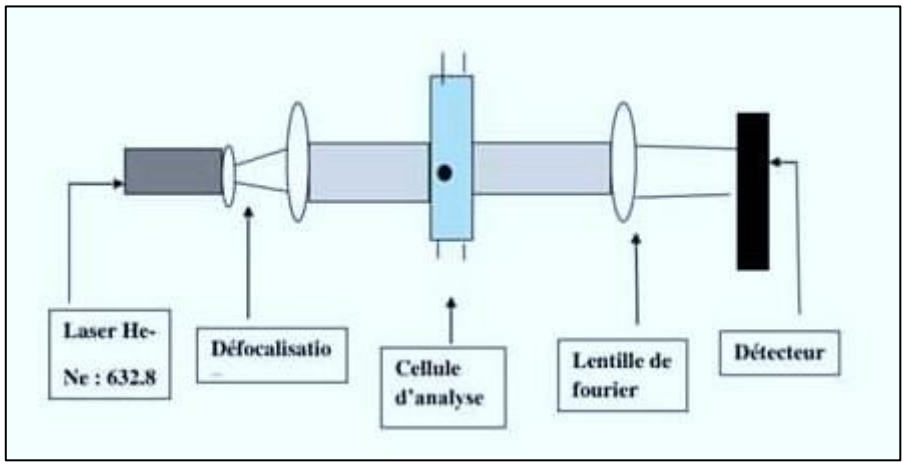


Figure I.13 : Représentation de granulométrie par Laser **[11].**

I.5.3. Contrôle des propriétés macroscopiques : homogénéité

Une propriété macroscopique des émulsions est une ensemble des caractéristiques physico-chimiques qui peut être observée (l'aspect, la couleur, la fluidité…) en l'observant globalement. C'est propriété à grand échelle, par opposition aux propriétés microscopiques qui caractérisent les plus petits constituants des gouttelettes **[33]**

I.5.4. Contrôle sensorielle :

Contrôler la qualité organoleptique des émulsions et leurs stabilité, c'est-à-dire l'ensemble de leurs caractéristique perçues et évaluées par les sens (notamment la vision, l'odeur, le gout, la texture……).

- Guider la conception et le développement, et valider les revendications.
- les tests descriptifs consistent à identifier et quantifier les différentes propriétés sensorielles d'une émulsion.**[34]**

I.6. Conception et fabrication des émulsions :

I.6.1. formulation des émulsions :

Cette partie présente les différentes étapes de fabrication d'une émulsion .En effet, en fonction de la nature de l'émulsion que l'on souhaite obtenir, la fabrication implique une série de choix tel que :

- Le type d'émulsion(E /H ou H/E).
- Les ingrédients (nature des deux phases, tensioactif, émulsifiants, concentration, additif,…).
- Le procédé (ordre d'incorporation des ingrédients, vitesse d'agitation, température d'émulsification et de refroidissement) **[34]**

I.6.2. choix d'émulsifiant par la méthode HLB :

La méthode HLB est basée sur une classification des tensioactifs par hydrophilie croissante. Elle correspond au rapport entre la proportion des groupements hydrophiles, ayant une affinité pour l'eau, et la longueur de la chaîne lipophile, ayant une affinité pour l'huile.

Le HLB des émulsifiants peut être classé selon deux l'échelle :

La première échelle établie par Griffin **[35]** permettait de classer les tensioactifs entre 0 et 20. Une autre échelle, basée sur la contribution des différents pôles, a été ensuite développée par Davies **[36]** Cette échelle s'étend aux tensioactifs ioniques et permet d'obtenir des valeurs de HLB allant jusqu'à 50. Le HLB peut être déterminé selon plusieurs méthodes :

- Par une méthode de contribution de groupes lipophiles et hydrophiles par la formule :

$$\mathbf{HLB = 7 + \Sigma\ HLB\ (groupes\ hydrophiles) - \Sigma\ HLB\ (groupes\ lipophiles)} \qquad \mathbf{(I\ .7)}$$

- L'échelle de Davies est obtenue à partir de la formule de Griffin qui permet d'obtenir la valeur HLB uniquement pour les tensioactifs non ioniques :

$$\mathbf{HLB = 20 \times (Mh/M)} \qquad \mathbf{(I.8)}$$

Avec : $\underline{M_h}$ la masse moléculaire de la partie hydrophile de la molécule, et $\underline{M}$ la masse moléculaire de la molécule entière.

Il existe également une valeur HLB requise (HLBr) qui correspond à la valeur HLB associée à une huile. Dans le cas de la formulation d'une émulsion, il faut toujours choisir un tensioactif ayant une valeur HLB proche de la valeur HLBr de l'huile utilisée afin d'obtenir une émulsion la plus stable possible.

Cette balance permet ainsi de savoir pour quelle application le tensioactif est le mieux adapté. De ce fait, pour savoir quel tensioactif utiliser pour formuler une émulsion, il faut obligatoirement déterminer la HLB de celui-ci afin d'assurer une stabilité optimale de l'émulsion.

Tableau I.7 : Rôle des tensioactifs en fonction de leur HLB [35].

HLB	Fonction	Rôle
3-6	Emulsifiant eau dans huile E/H	facilitent la formation ainsi que la stabilisation d'une émulsion d'où l'intérêt de les utiliser.
7-9	Agent mouillant	étalement d'un liquide sur une surface solide ou augmentation de la vitesse de pénétration dans les corps poreux
8-15	Emulsifiant huile dans eau H/E	facilitent la formation ainsi que la stabilisation d'une émulsion d'où l'intérêt de les utiliser.
12-15	Détergent	facilitent l'élimination, la dispersion dans l'eau de souillures.
15-18	Solubilisant, hydrotrope	

I.6.3. Utilisation de diagrammes ternaires

Les diagrammes ternaires représentent, sous forme de triangle équilatéral, les différents mélanges de trois composés. Chaque côté du triangle est gradué et orienté pour

donner le pourcentage massique d'un des trois composés**.** Le diagramme ternaire nous permet d'obtenir une zone d'émulsion la plus stable dont chaque point correspond à certaines proportions en huile, en eau et en surfactif. Le mélange de ces composants donne une émulsion stable ayant les qualités requises (en traçant les parallèles d'un point de cette zone on obtient les proportions correspondantes).

On peut résumer cette méthode de formulation en trois points :

- Détermination du HLB critique de l'huile à émulsionner;
- Etablissement (en se limitant à la zone habituelle des émulions) de diagrammes ternaires avec des mélanges de surfactifs de HLB égal au HLB critique de l'huile ou proche de celui-ci;
- Recherche, parmi les émulsions obtenues, de celles présentant les caractères souhaités **[37].**

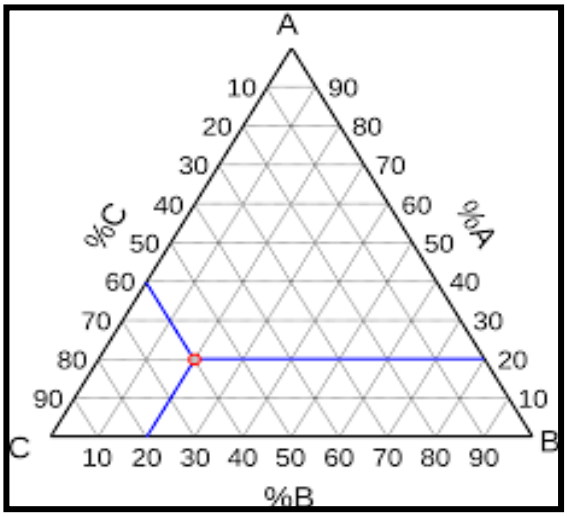


Figure I. 14 : Diagramme ternaire **[38]**

I.6.4. Méthodes HLD :

La notion de HDL (différence hydrophile - lipophile) qui exprime quantitativement l'écart entre une formulation quelconque et la formulation optimale aux différences des concepts classique de formulation (HLB, PIT, R de Winsor) ; le concept de HDL rassemble, sous forme d'une expression numérique la Contribution de toutes les variables de formulation (nature de surfactif et de l'huile, type et quantité d'électrolyte et d'alcool, température) .cet outil de formulation permet :

- De comparer quantitativement les influences relative de chacun des paramètres ;
- D'établir expérimentalement des échelles de classification des huiles ou des surfactifs ;
- De formuler des microémulsions possèdent des propriétés (sur mésure).

Le HDL est un nombre adimensionnel qui, dans le cas simplifié ou la phase aqueuse est une solution de NaCl et l'huile un n-alcane, s'éxprimé selon les relations (9) ou (10) suivant que le tensioactif est ionique ou ionique (éthoxylé) **[5].**

HLD=σ+ ln Sel- k ACN +t ΔT + aA Tensioactif ionique **(I .9)**

HLD=α – EON + b Sel – k ACN + t ΔT + aA Tensioactif non ionique **(I .10)**

Avec :

Sel = salinité de l'eau exprimé en pourcentage massique de NaCl dans la phase aqueuse.

a = constante caractéristique de l'alcool et du type de tensioactif.

b = constante caractéristique du sel éventuellement ajouté.

ACN : nombre d'atome de carbone de la molécule de n-alcane.

EON : nombre de groupe (oxyde d'éthylène) des tensioactif non ionique éthoxylé.

ΔT = différence de température par rapport à la température de référence.

σ, α, k, t paramètres caractéristiques du surfactif considéré.

A : pourcentage pondéral d'alcool éventuellement ajouté.

I.6.5. Cas particuliers des émulsions multiples

La méthode la plus répandue de préparation des émulsions multiples passe par deux étapes successives d'agitation dans des conditions différentes. La figure suivante présente le protocole type d'émulsification en deux étapes

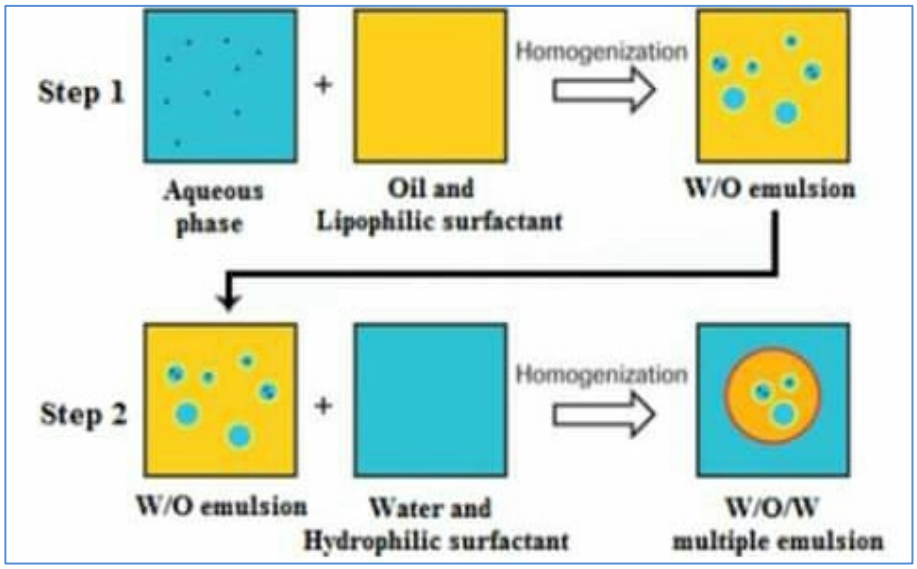


Figure I. 15: étapes de fabrication d'une émulsion multiple E/H/E **[39].**

I.6.6. Emulsions dans le domaine pharmaceutique :

Il s'agit du domaine qui nous intéresse le plus dans le cadre de cette étude, il consiste à augmenter l'absorption des huiles à travers la barrière intestinale, la peau et les tissus.

Les différentes voies d'administration sont:

- **La voie orale** : Elle permet d'améliorer l'appétence des huiles à voie orale
- **La voie intramusculaire** : Assure la libération prolongée du produit administré
- **La voie intraveineuse** : possibilité d'utilisation par voie parentérale dans le double rôle de fournir à l'organisme une source de calories et d'acides gras. La taille du globule (moins de 1µm) permet d'éviter les embolies.
- **La voie rectale** : le traitement chronique de la constipation.
- **La voie locale :**

  • **L'émulsion H/E :** moins graisseuse, facile à laver et présente des caractères plus acceptables d'un point de vue cosmétique**.**

  • **L'émulsion E/H :** Effet hydratant, utilisé pour le ramollissement de la peau sèche ainsi que la prévention des fissures de la peau **[40].**

I.7. Principe physiques de formation d'une émulsion :

I.7.1. Aspect énergétique :

L'agitation mécanique, sont très couteux en énergie. Ceci s'explique notamment par l'énergie fournie par la turbine ainsi que par le cisaillement nécessaire afin de fragmenter les gouttelettes. Cette énergie est transmise par le système de dispersion et répartie en dissipation visqueuse au sein du liquide, en énergie dissipée utilisée pour la fragmentation ainsi qu'en énergie interfaciale. Le cisaillement va dissiper une partie importante de l'énergie fournie par la turbine. L'énergie mécanique va être dissipée sous forme de chaleur, d'où l'importance de refroidir la formulation au cours de l'émulsification afin de contrôler la température. On peut également citer la pression de Laplace, comme l'énergie interfaciale est présente au niveau des interfaces et présente une part d'énergie à apporter à notre système. Il est à préciser que la consommation énergétique d'un mobile est à relier au type d'écoulement qu'il met en œuvre dans la cuve **[41].**

La température est aussi un des paramètres importants car elle va influencer la qualité de l'émulsion. En effet, la température peut jouer sur la viscosité du milieu mais peut aussi modifier l'énergie libre interfaciale **[40].**

I.7.2. Formation et rupture des gouttes :

La formation des gouttelettes se fait au niveau de l'intersection entre la phase dispersée et la phase continue. La phase dispersée va s'étendre sous forme de jet pour ensuite s'amincir et former un « cou » qui va se rompre grâce aux forces exercées sur le fluide afin de donner une gouttelette.

La rupture du cou de la gouttelette a pour conséquence la formation d'une gouttelette mais peut aussi aboutir à la formation d'une ou plusieurs gouttelettes plus petites appelées gouttelettes satellites.

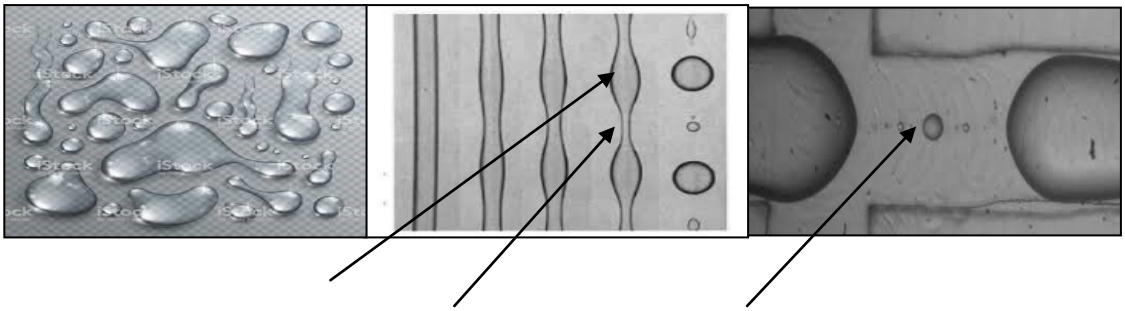


Figure I .16 : Mécanisme de formation de goutte **[18].**

La rupture des gouttelettes en écoulement laminaire ou turbulent est discutée et des corrélations permettant de prédire le diamètre des gouttelettes formées sont données.

Le mode de rupture des gouttes peut être appréhendé à partir de la compétition entre deux types de forces : une force externe induite par l'écoulement, qui tend à déformer la goutte, et une force interne de restitution, qui tend à conserver la forme initiale de la goutte. La rupture a lieu lorsque la force de déformation devient trop importante.

En première approximation, la force interne peut être représentée par le rapport **γ/d** (force de Laplace). La force de déformation **F d** peut être inertielle ou visqueuse et est exercée par la phase continue sur la goutte. Le rapport entre les deux forces, **Fdd/γ**, est très souvent utilisé pour décrire les processus de rupture. En général, il est appelé nombre capillaire quand on est en présence de forces visqueuses, comme nous l'avons vu précédemment, ou nombre de Weber lorsque les forces de déformation sont inertielles. De nombreux auteurs emploient cependant indifféremment l'un ou l'autre terme. Si ce rapport excède une certaine valeur, il y a rupture de la goutte **[42].**

I.7.3. Effet de l'émulsifiant :

En fait, il est pratiquement impossible d'obtenir une émulsion stable à partir de deux liquides purs. Ce n'est qu'à très faible fraction volumique de phase dispersée que des émulsions H/E stables sans additif ont pu être obtenues (par sonication)]. Généralement, seule addition d'un ou de plusieurs émulsifiants permet d'augmenter la stabilité cinétique d'une émulsion de composition donnée **[43].**

I.7.3.1 Abaissement de la tension interfaciale :

Les émulsifiants efficaces abaissent la tension interfaciale γ eau/ huile$\gamma\gamma$ de 30-50 $mJ.m^{-2}$ à quelques $mJ.m^{-2}$ ou même à quelques $\mu J.m^{-2}$, dans des cas particuliers (formulation des microémulsions) en présence d'un Co-tensioactif. Lorsque la quantité de tensioactif est insuffisante pour couvrir l'interface, γ est plus proche de γ_0 (tension interfaciale initiale sans tensioactif). Lors de l'utilisation de mélanges d'émulsifiants ou en présence d'impuretés, la couche adsorbée est enrichie en composés aux propriétés tensioactives les plus fortes. Cependant, lorsque l'aire interfaciale est élevée, les constituants minoritaires sont très vite épuisés **[43].**

I.7.3.2 Taille des gouttelettes :

La valeur effective de la tension interfaciale durant la rupture des gouttelettes, affecte la taille de ces dernières. Une augmentation de la concentration en émulsifiant provoque généralement une diminution de la taille des gouttelettes, mais le paramètre pertinent est la concentration résiduelle en émulsifiant dans la phase continue, rarement déterminée, et non sa concentration totale **[43].**

I.7.3.3 Ralentissement de la coalescence :

Les émulsions relativement stables renferment une quantité de tensioactif bien supérieure à celle nécessaire pour couvrir l'interface. À condition que l'excès de tensioactif soit dissous dans la phase continue, la coalescence des nouvelles gouttes est ralentie grâce à la présence de ce tensioactif (effet Marangoni) qui réagit à la déplétion entre les gouttes. Au contraire, si le tensioactif est dans la phase dispersée, aucun gradient de tension interfaciale n'apparaît et aucun gradient de concentration superficielle de tensioactif ne se forme.

Les tensioactifs favorisent la formation des émulsions en facilitant la déformation des gouttes et donc leur rupture en gouttelettes. Plus l'agitation est forte, plus la quantité de tensioactifs à utiliser est faible et inversement **[43].**

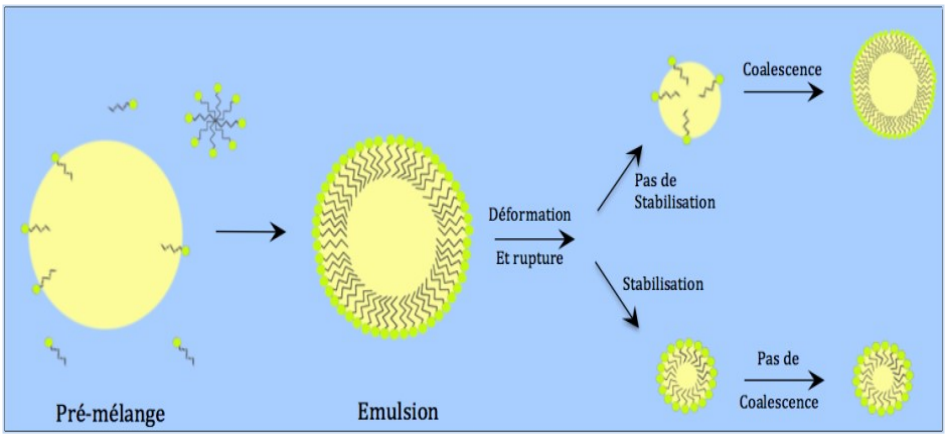


Figure I .17: Processus d'émulsification **[44].**

I.8. Procédés d'émulsification :

Il existe d'autres procédés d'émulsification**.** **[45]** récapitulent les principaux procédés: par agitation mécanique (disperseurs et homogénéiseurs), par des homogénéiseurs à haute pression, par des mélangeurs statiques, par un procédé ultrasonore **[46]** ou des procédés à membranes ou aussi grâce à des techniques mineures (par secousses, par condensation, par jet ou injection, et par dispersion électrique). Pour notre bibliographie, on va s'intéresser à l'émulsification par agitation mécanique dans un réacteur.

I.8.1. étapes de fabrication :

On retrouve 2 grandes étapes successives :

- Une étape de pré-émulsification : il s'agit de la mise en suspension de gouttelettes de la phase dispersée dans la phase continue (étape de dispersion-mélange). Le plus souvent, la phase à disperser est introduite progressivement dans la phase continue où l'on impose une agitation mécanique. Cela va donner des gouttes de taille d'environ 100 µm
- Une étape d'homogénéisation : les gouttes générées à la première étape étant trop grosses, le but est ici de réduire leur taille afin de pouvoir stabiliser l'émulsion **[45].**

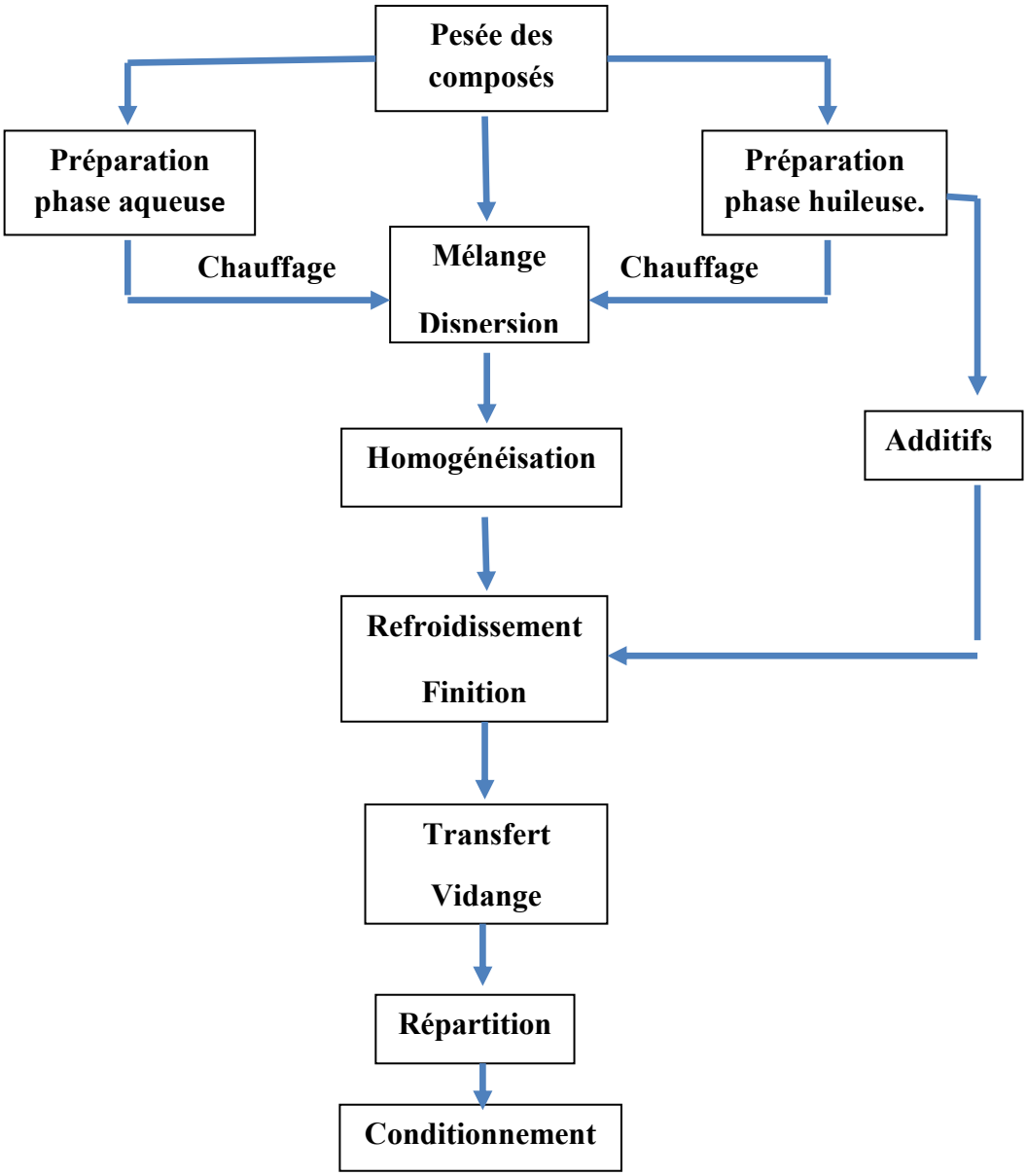


Figure I .18 : Etapes de fabrication des émulsions **[45].**

I.8.2. Procédés d'agitation mécanique : disperseurs

Le but de ces appareils **[47]** est de créer un bon cisaillement pour favoriser la rupture des gouttes ; en ce sens, les mobiles d'agitation radiaux sont bien adaptés. Mais le rôle de l'agitateur ne se limite pas seulement à la formation des gouttelettes en cuve agitée : il doit assurer aussi une bonne recirculation de l'émulsion au sein de la cuve, afin de fournir une distribution de taille assez homogène dans tout le volume du réacteur car,

lorsque les gouttes s'éloignent de l'agitateur, donc de la zone de cisaillement, elles ont tendance à coalescer. Un équilibre rupture-coalescence est donc atteint. En règle générale, plus la dispersion sera difficile à effectuer, plus le cisaillement devra être intense et nécessitera l'ajout d'un homogénéiseur.

I.8.3. Différents types mobiles d'agitation :

Les mobiles d'agitation peuvent être classés en fonction de l'écoulement qu'ils créent.

On distingue trois grandes catégories :

- Les mobiles à écoulement axial
- Les mobiles à écoulement radial
- Les mobiles à écoulement tangentiel

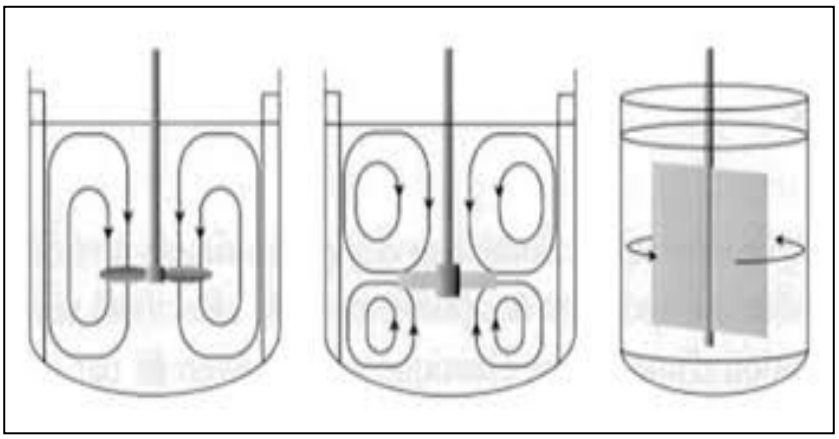


Figure I.19 : Schéma d'écoulement privilégié en fonction du type de mobile **[48].**

I.8.3.1. Mobiles à écoulement radial :

Les mobiles à écoulement radial dont la caractéristique principale est un très fort cisaillement au refoulement et leurs domaines d'utilisation sont essentiellement les suspensions liquide-liquide en vue du transfert de matière (extraction) et de brisure de gouttes (émulsification), les réactions gaz liquide et l'homogénéisation des réacteurs discontinus, semi continus et continus avec injection de réactifs gazeux dans la turbine **[48].**

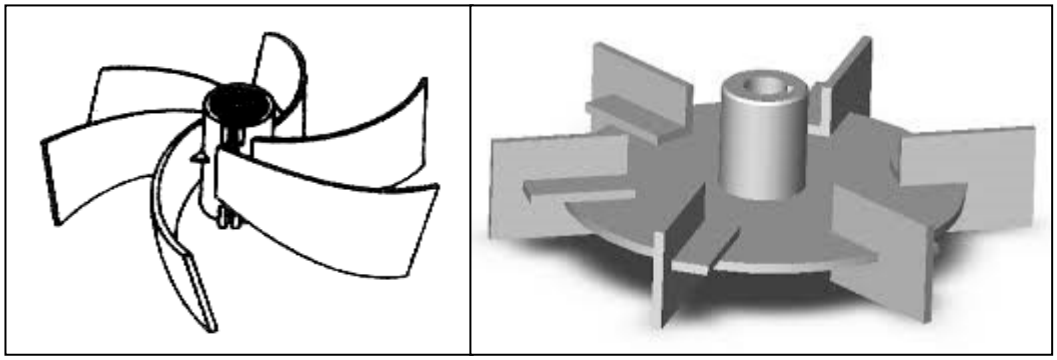


Figure I .20 : Schéma de turbines à disques (de Rushton) et turbines sans disque à pales courbée **[48].**

I.8.3.2 Mobiles à écoulement axial :

Les mobiles à écoulement axial engendrent une forte circulation pour une faible consommation énergétique et un faible cisaillement. Les domaines principaux d'utilisation sont essentiellement l'homogénéisation des réacteurs discontinus et continus, le brassage de gros volumes, les suspensions solide-liquide (dissolution- cristallisation) ainsi que les milieux moyennement visqueux (< 1 Pa.s). L'utilisation des cuves chicanées est recommandée **[49].**

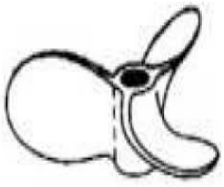
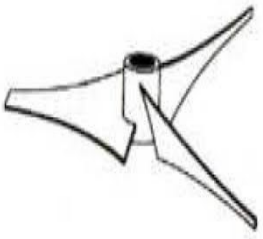
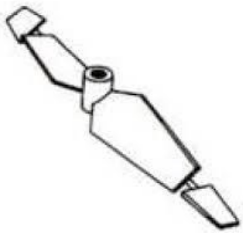
Hélice Classique	Hélice marine	Hélice à pale mince	Hélice à double flux
			

Figure I. 21: Schéma d'écoulement axial **[48].**

I.8.3.3 Mobiles à écoulement tangentiel :

Ces mobiles sont plus communément appelés ancre ou barrière. Leur structure particulière permet de racler les fluides très visqueux aux parois de cuves afin de s'assurer de

la non formation de zones mortes et d'assurer les échanges thermiques pour certains procédés où l'influence de la température est importante **[48].**

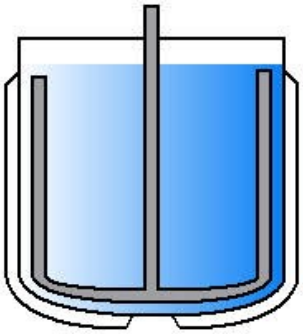
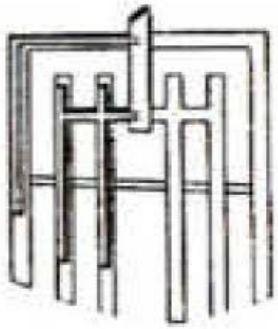
Ancres	Barrières
	

Figure I. 22 : Schéma d'écoulement tangentiel **[48].**

I.8.4 Émulsification par agitation mécanique : homogénéiseur à haute vitesse (Rotor/stator)

L'homogénéisation des dispersions doit permettre de conférer au produit fini la granulométrie et la stabilité requises, au moyen d'outils à très fort taux de cisaillement, la taille des gouttes passant de l'ordre de 10 à 100 µm à une valeur inférieure au micromètre. Le principe de fonctionnement de l'homogénéisateur à haute vitesse est le système rotor-stator qui est le système le plus couramment utilisé. C'est un équipement muni d'un stator percé d'orifices ou de fentes plus ou moins serrées et d'un rotor tournant à grande vitesse. Cet appareil exerce une dispersion/homogénéisation grâce à une vitesse élevée **[50].**

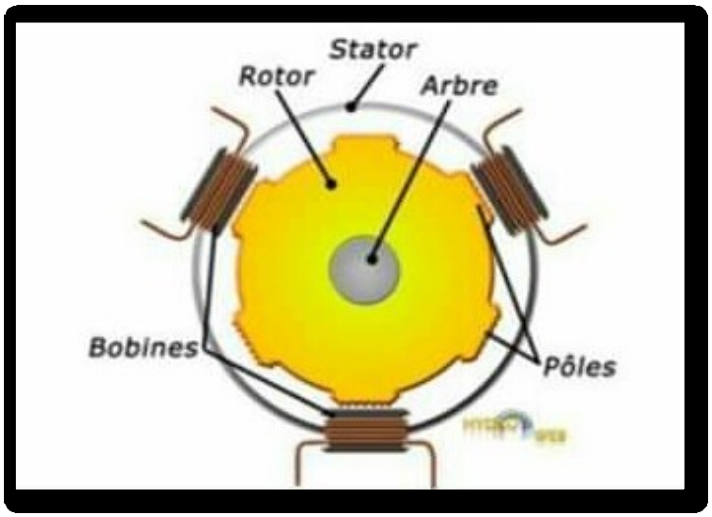


Figure I. 23 : Schéma de types Rotor-Stator **[51].**

I.8.5 Position de l'agitateur :

La position de l'agitateur dans le récipient est un paramètre important .En effet, la hauteur de l'agitateur dans le récipient permet d'obtenir différents types d'émulsions quel que soit l'ordre d'introduction des ingrédients.

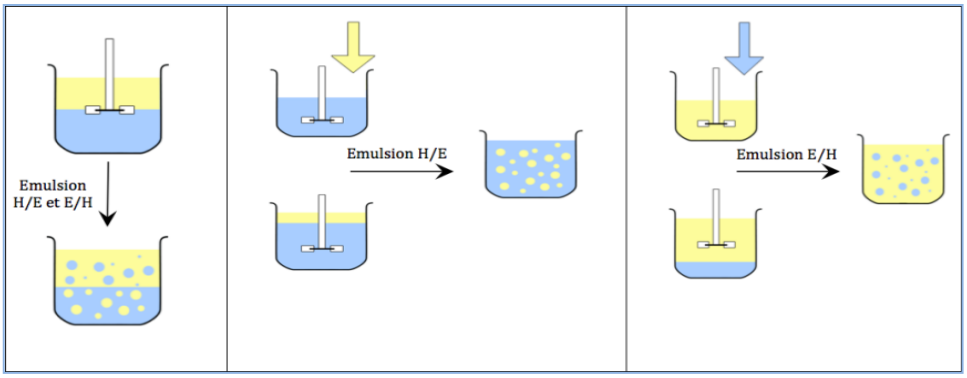


Figure I. 24 : Influence de la position de l'agitateur sur l'émulsion **[48].**

I.8.6 Vitesse et temps d'agitation :

Il est nécessaire de trouver un compromis entre une vitesse assez élevée pour atteindre la granulométrie désirée sans trop consommer d'énergie. Le temps de mélange a une influence sur la granulométrie de l'émulsion et sur la dispersion des deux phases. L'agitation diminue la taille des gouttes au cours du temps jusqu'à atteindre un équilibre

entre rupture et coalescence .Il est également important de noter qu'une agitation prolongée peut provoquer une déstabilisation de l'émulsion (exemple : murissement d'Ostwald). L'estimation du temps se mélange n'est pas définie par des règles .Elle se fait de manière visuelle et à l'aide de l'expérience du formulateur.

I.8.7 Comparaison des procédés d'émulsification :

Pour que l'émulsification soit efficace, le dispositif d'agitation doit développer un cisaillement important et permettre une bonne circulation du fluide**.** Les procédés d'agitation mécanique peuvent être classés en fonction de l'intensité du cisaillement développé et de leur capacité de pompage.

I.8.8. Méthode PIT sélection du procédé industriel :

La température d'inversion de phase (PIT) a été introduite par Shinoda et Arai en 1964, et représente la deuxième tentative, après le HLB, pour quantifier la formulation.la température inversion de phase est la température à laquelle l'affinité d'un surfactif non ionique change de la phase aqueuse vers la phase huileuse, produisant le changement du type d'émulsion par inversion de phase.

La température d'inversion de phase correspond à la condition R=1 de Winsor. Quand la température du système est inférieure à la PIT, l'affinité du tensioactif est plus importante pour la phase aqueuse, et des émulsions E/H sont formées. Si la température est supérieure à la PIT, ce sont des émulsions E/H qui sont obtenues, car le tensioactif a une plus grande affinité pour la phase huileuse. Ce type d'inversion est transitionnel **[52].**

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié en détail les différents aspects d'une émulsion, leur définition, ainsi que les différents paramètres qui la régissent, et les problèmes rencontrait concernant d'instabilité qui nous avons constaté, ainsi que la fabrication et leur contrôle.

Les émulsions sont des systèmes complexes, présentant des propriétés variées qui peuvent être caractérisées par de nombreuses méthodes, instrumentales et sensorielles, à différents échelles et niveaux d'observation. Les propriétés de l'émulsion sont intiment liées à sa composition. Divers études ont été menées sur l'impact de la composition des émulsions sur leurs propriétés sensorielles, rhéologiques, mécaniques et microscopiques de différentes formulations a été effectuée pour obtenir l'émulsion stable.

Enfin, les relations entre la composition, les différents paramètres physico-chimiques et les propriétés entre elles ont été explorées à l'aide d'outils statistiques (le plan d'expérience) ont été utilisé afin d'exploiter les résultats obtenus.

II. Notion de plans d'expériences

II.1.Introduction :

Un plan d'expérience est une planification de l'ensemble des expériences d'un problème multiparamétrique. Ce dernier permet d'obtenir un maximum d'informations avec un minimum d'expérimentations par rapport à l'objectif que l'on s'est fixé **[53].** Les plans d'expériences sont appliqués dans différents domaines des sciences : agronomie, biologie, calcul numérique, chimie, électronique, marketing, mécanique, physique… et cela, à tous les niveaux, depuis la recherche fondamentale jusqu'à la satisfaction du client **[54].**

Cette partie à traité de la théorie sur les plans d'expérience, après avoir montré l'intérêt des plans d'expériences dans la formulation des émulsions. Nous décrivons les outils nécessaires à la formalisation d'un problème. L'objectif principal de cette partie du travail est définir l'influence des différents facteurs, la possibilité d'existence d'interactions entre les uns et les autres et ainsi de prendre le bon choix pour la conduite d'une bonne formulation.

Commençant par la problématique fondamentale des mélanges, qui imposent de faire appel aux plans de mélange. En passant par une étude générale des plans de mélange sous ses différents aspects, pour finir par une illustration graphique des résultats qui permettent de visualiser l'intérêt d'utilisation des plans de mélange **[55]**.

II.2. Outils et quelques notions préliminaires

II.2.1 Variables naturelles (réelles) ou facteurs :

Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu, contrôlable ou non contrôlable. Ces facteurs étudiés sont notés Zj (j = 1 à k, k le nombre de facteurs). Lorsque la variable naturelle Zj prend deux niveaux dans une expérimentation, on convient de désigner par Zj (min) son niveau inférieur et par Zj (max) son niveau supérieur ;

- Les facteurs contrôlés sont effectivement étudiés au cours d'une expérience.

- Les facteurs non contrôlés sont les facteurs difficilement maitrisables et sont la source de variations résiduelles car fréquemment considérés comme aléatoires.
- Les facteurs bruit ont des effets supposés ou réels, et qui ne s'exercent que sur la dispersion ou la qualité des résultats **[56].**

II.2.2 Variables codées :

Le traitement des données, issues des plans d'expériences, exige l'utilisation de variables centrées, réduites et sans dimension, désignées par « variables codées », à la place des« variables réelles ». Pour cela, on associe à chaque variable réelle Zj une variable codée xj, qui prend le niveau (– 1) pour le niveau Zj (min) et le niveau (+ 1) pour le niveau Zj (max) **[55].**

II.2.3 Réponse :

Une réponse expérimentale ou variable dépendante, est une grandeur mesurée ou observée lors de chaque essai d'une expérience, c'est le résultat de chaque combinaison des niveaux des facteurs. Elle peut être quantifiée (mesurée), ou observée **[57].**

II.2.4 Effet d'un facteur :

L'effet d'un facteur [$\mathbf{x_i}$] correspond à la variation de la réponse [**Y**] lorsque **x** passe d'une valeur au niveau **(–1)** à une autre valeur au niveau **(+1)**. Il est caractérisé par une constante notée **(A_i)** qui sera **[58]**:

- **Positive :** si cette variation du facteur est favorable a l'accroissement de la réponse.
- **Négative :** si elle est favorable à la diminution de la valeur de la réponse.
- **Nulle :** si elle est sans influence sur le système.

Cette constante intervient dans le modèle mathématique décrivant cette réponse.

$$Y = A0 + \sum_{i=1}^{k} Ai\ Xi \qquad (\mathbf{II.1})$$

Avec :

Y : Réponse prédite par le modèle.

A_0 : Constante du modèle elle répond à la moyenne des résultats de mesure.

X_i : Facteur i.

A_i : Effet du facteur i.

K : Nombre de facteur étudiés.

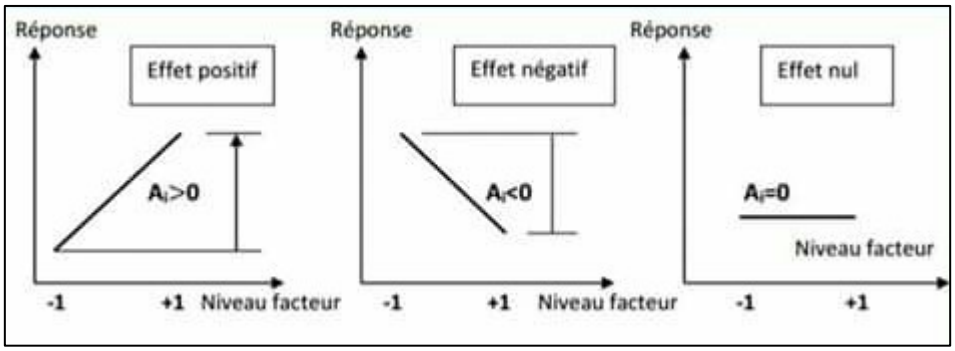


Figure II. 1: Illustration d'un effet d'un facteur

II.2.5 Interaction :

L'effet pour lequel l'influence apparente d'un facteur sur une variable de réponse dépend d'un ou de plusieurs facteurs. L'interaction indique une incohérence de l'effet principal d'un facteur sur la réponse selon le niveau d'un autre facteur **[59].**

Noté Aij l'interaction intervient dans le modèle de la manière suivante :

$$Y = A0 + \sum_{i=1}^{k} Ai\ Xi + \sum_{ij} Aij\ Xi\ Xj \qquad (\text{II. 2})$$

Aij : Effet de l'interaction $X_i X_j$

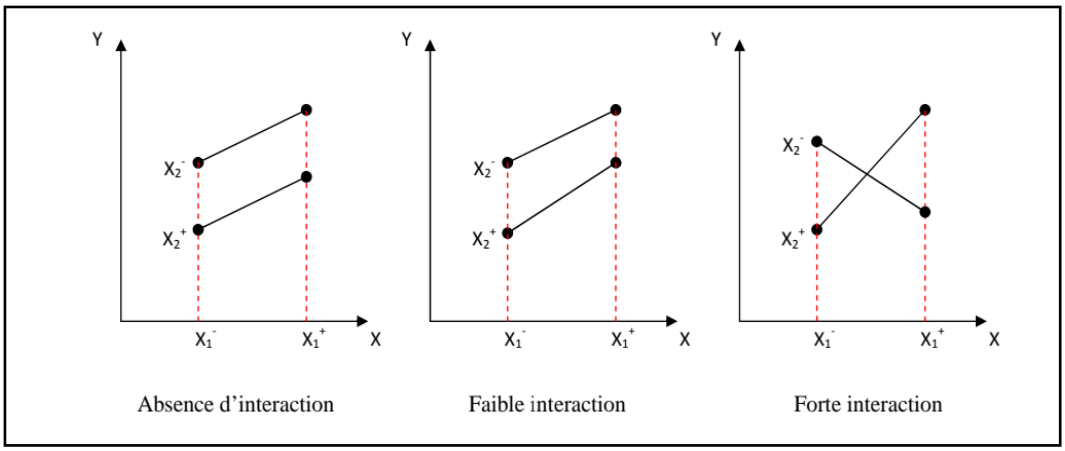


Figure II. 2: Illustration d'une interaction **[55].**

II.2.6 Domaine expérimental et domaine d'étude :

Le domaine expérimental est l'espace défini par la variation des facteurs quantitatifs et/ ou par les combinaisons des modalités des facteurs qualitatifs **[60].**

II.2.7 Domaine d'un facteur :

Un facteur varie généralement entre deux bornes à savoir : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans les plans d'expériences, un facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure notée le plus souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure notée le plus souvent par +1), L'ensemble des valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, est appelé domaine d'un facteur ou bien domaine de variation **[55].**

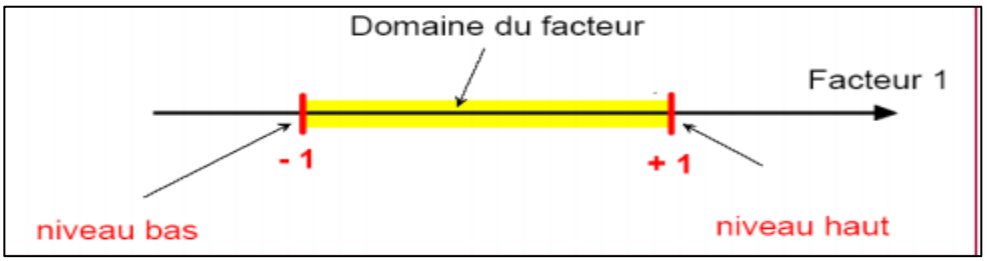


Figure II. 3 : Représentation graphique des limites du domaine d'un facteur **[55].**

II.2.8 Domaine d'étude :

Un domaine d'étude est défini comme l'ensemble de tous les points de la surface de réponse délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur, c'est-à-dire la zone de

L'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais des plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude, dans lequel chaque point représente un "traitement"**[60].**

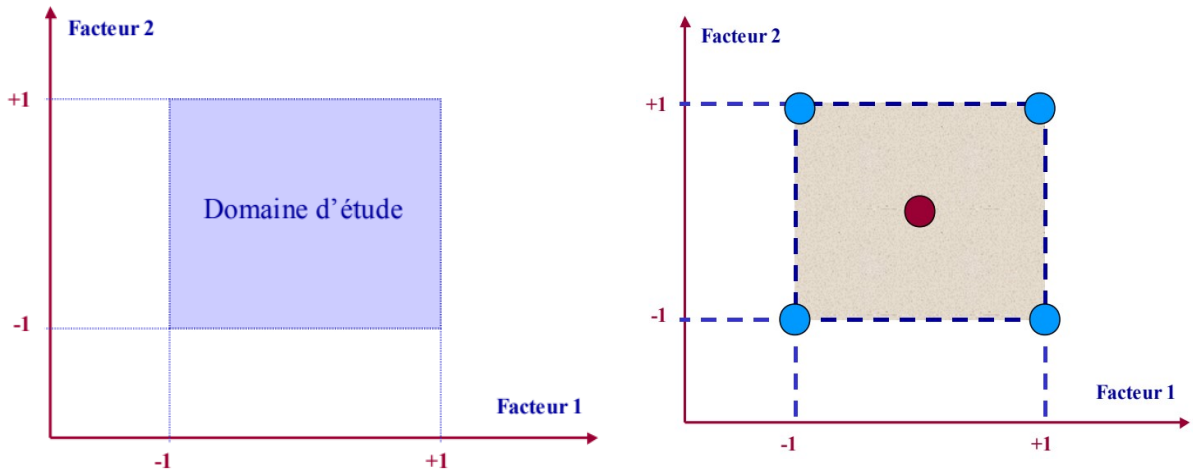


Figure II.4 : Représentation du domaine d'étude et des meilleurs emplacements des points expérimentaux **[55].**

II.2.9 Surface de réponse

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse **[61].**

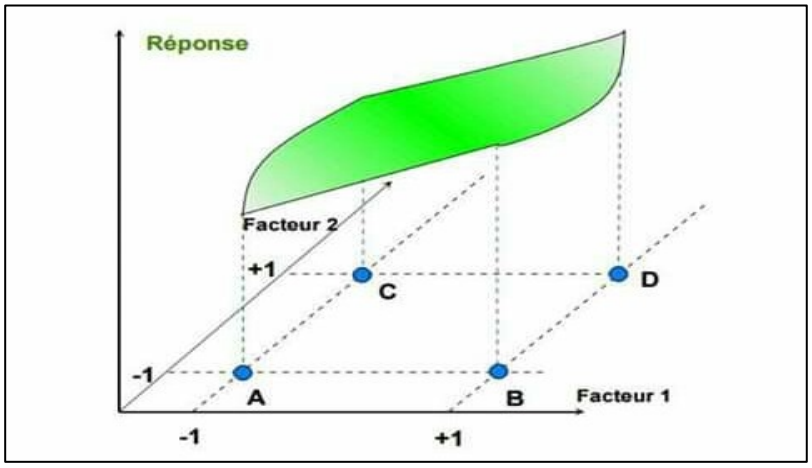


Figure II. 5: L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse **[61].**

II.2.10 Matrice d'expérience :

La matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente, sous forme codée ou non codée, l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau constitué de n lignes correspondant aux n expériences à réaliser et de k colonnes, correspondant aux k variables étudiées. Nous allons illustrer ci-dessous la notion de matrice expérience avec un exemple simple **[62].**

Prenons 2 facteurs U_1 et U_2. U_1 est un facteur quantitatif qui peut prendre par exemple deux niveaux : $A_1 = 100$ et $A_2 = 50$; U_2 est un facteur qualitatif à deux modalités : B1 = bleu et B_2 = rouge. Supposons que la matrice d'expériences choisie soit celle reportée dans le tableau ci-dessous :

Tableaux II.1 : **Matrice d'expérience et Plan d'expérimentation [63].**

	Matrice d'expériences		
Nombre d'essai	U_1	U_2	Y
1	A_1	B_2	Y_1
2	A_2	B_2	Y_2
3	A_1	B_1	Y_3
4	A_2	B_1	Y_4

	Plan d'expérimentation		
Nombre d'essai	X_1	X_2	Y
1	100	Rouge	Y1
2	50	Rouge	Y2
3	100	Bleu	Y3
4	50	Bleu	Y4

II.3. Contrainte fondamentale des mélanges :

Dans les plans d'expériences classiques (plans factoriels, plans pour surfaces de réponse) les facteurs sont indépendants. Cela veut dire que nous pouvons choisir en toute liberté le niveau d'un facteur quelque soient les niveaux déjà attribués aux autres facteurs. Cette liberté n'existe pas lorsque l'on étudie des mélanges car, en général, on étudie les réponses en fonction des proportions des constituants du mélange. Dans ce cas les facteurs d'étude sont les proportions des constituants du mélange. Comme la somme de

ces proportions est toujours égale à 100 %, le pourcentage du dernier constituant est imposé par la somme des pourcentages des premiers composés du mélange. Dans cette situation les facteurs ne sont pas indépendants et cela entraîne des problèmes particuliers **[64].**

II.4. Représentation géométrique des mélanges :

II.4.1 Cas des mélanges binaires :

Soient deux mélanges M1 et M2 constitués chacun de deux produits A et B. La composition de chaque mélange en A et B peut être représentée par la droite suivante : **[9]**

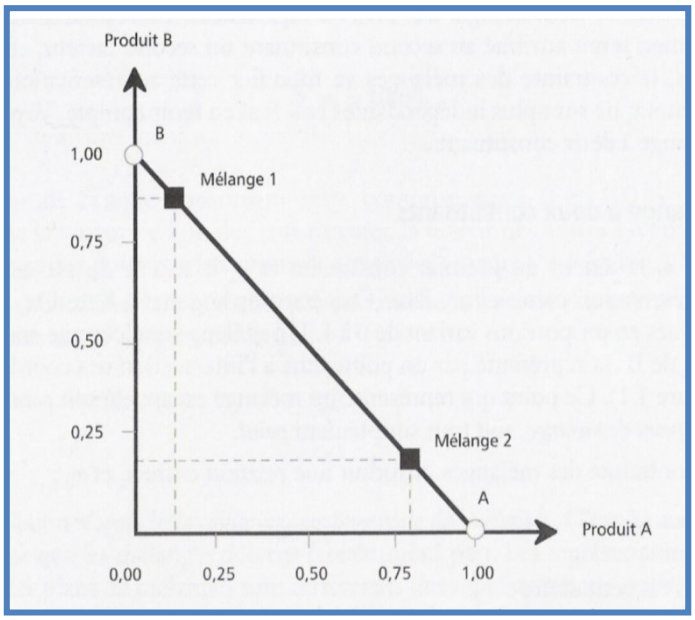


Figure II. 6 : Représentation géométrique d'un mélange binaire **[61].**

II.4.2 Cas des mélanges ternaires :

Dans le cas d'un mélange ternaire, c'est un triangle équilatéral qui représente les mélanges, les produits purs sont aux sommets du triangle. À savoir que même sur ce plan les mélanges à deux constituants sont représentables sur l'un des côtés du triangle.

Par exemple le côté gauche du triangle représente le mélange des deux produits A et B, la composition de chaque produit se lit sur chaque côté du triangle **[61].**

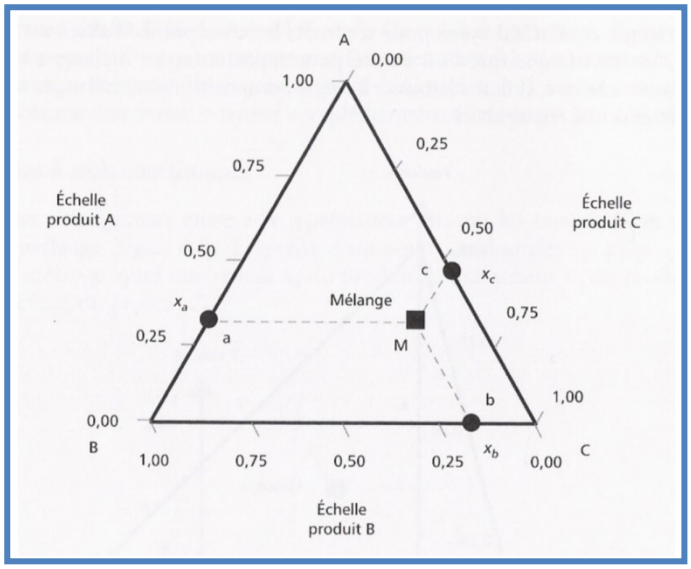


Figure II. 7 : Représentation géométrique d'un mélange ternaire **[61].**

Chaque point dans la surface du triangle présente une possible combinaison du mélange, la propriété géométrique du triangle équilatéral élimine la contrainte fondamentale des mélanges, donc la somme des trois constituants sur n'importe quel point sur la surface du triangle est égale 1 **[61]**.

II.4.3 Cas des mélanges quartenaires :

La représentation des mélanges à quatre constituants est une tétrade régulière. Soient quatre produits A, B, C et D. Le mélange entre ces différents produits peut être schématisé comme suit :

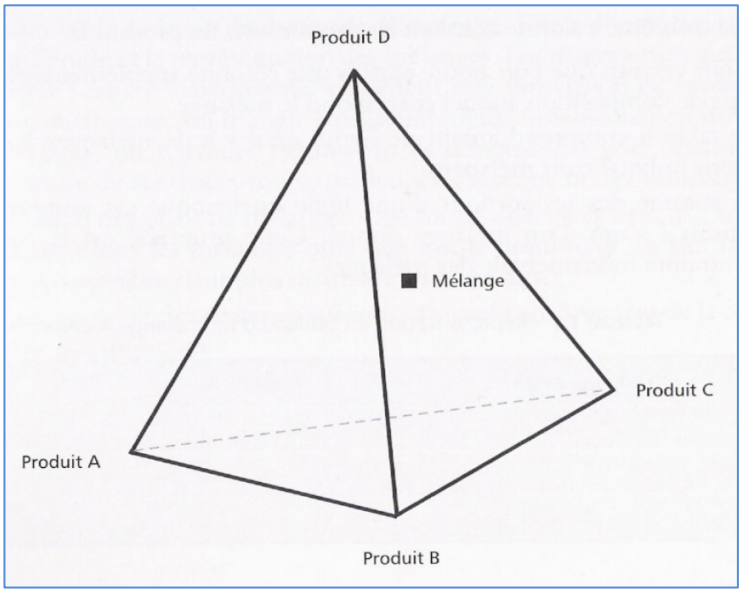


Figure II. 8: Représentation géométrique d'un mélange quartenaire **[61].**

Les produits purs A, B, C et D sont représentés par les quatre sommets du tétraèdre, les mélanges binaires par ses côtés, les mélanges ternaires par ses faces qui sont des triangles équilatéraux. Enfin, le mélange quaternaire est représenté par les points du volume intérieur du tétraèdre.

II.5 Plans des mélanges classiques :

Les plans de mélange sont des plans particuliers adaptés à l'étude des facteurs dépendants. Ils sont principalement utilisés pour l'étude de l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée. L'usage est de classer les principaux types de plans de mélanges suivant l'emplacement des points représentatifs des compositions **[65]** .on distingue :

II.5.1 Plans de mélanges en réseaux :

Les plans en réseaux (simplex Lattice design dans la littérature anglo-saxonne) sont les premiers plans de mélanges qui ont été introduits. Les points de composition sont régulièrement repartis dans l'espace d'étude. Pour les mélanges à trois constituants, le plus simple des plans de mélanges en réseaux ne contient que les trois produits purs **[55].**

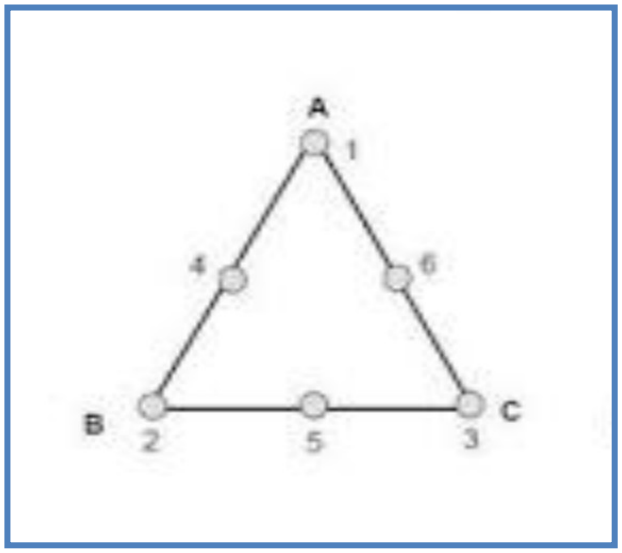


Figure II. 9: Représentation d'un plan de mélanges en réseaux **[55].**

II.5.2 Plans de mélanges centrés :

Les plans de mélange centrés (simplex – centroid designs dans la littérature anglo-saxonne) se distinguent des plans en réseaux par la présence systématique d'un point central, c'est –à- dire d'une composition contenant autant de chacun des constituant du mélange. Le plan centré permettant d'étudier trois constituants comprend :

- les produits purs
- les mélanges moitié-moitié de deux produits purs
- les mélanges contenant un tiers de chaque produit pur (point centrale) **[61].**

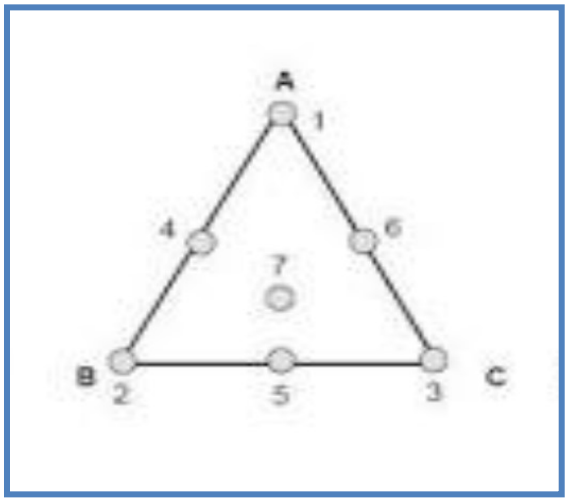


Figure II. 10: Représentation d'un plan de mélanges centré **[55].**

II.5.3 Plans des mélanges centrés augmentés :

Qui sont à l'origine des plans de mélange centré auxquels on a ajoutés des centres gravitaires de chaque simplex unitaire **[55].**

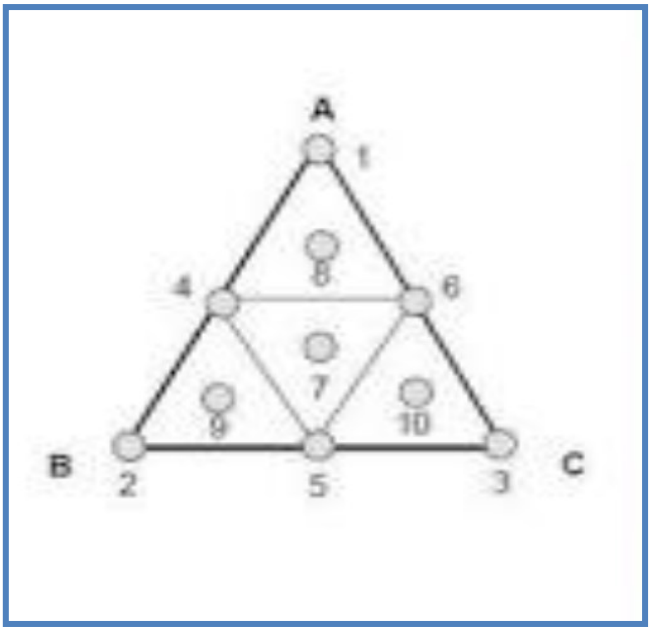


Figure II. 11 : Représentation d'un plan de mélanges centré augmenté **[55].**

II-6 Modèles mathématiques des plans de mélanges :

C'est une relation mathématique qui montre le changement dans une réponse produit par le changement d'un ou plusieurs facteurs. Le but de modéliser la réponse par un modèle mathématique est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé modèle postulé ou à priori **[55]**.

II.6.1 Modèle du premier degré, dit linéaire

$$Y=a_0+a_1x_1+a_2x_2+a_3x_3 \qquad \textbf{(II.3)}$$

II.6.2 Modèle du deuxième degré, dit quadratique

Le modèle mathématique du deuxième degré comprend les termes du premier degré, les termes rectangles et les termes carrés.

$$Y=a_0+a_1x_1+ a_2x_2+a_{12}x_1x_2+a_{11}x_1^{\ 2}+a_{22}x_2^{\ 2} \qquad \textbf{(II.4)}$$

II.6.3 Modèle du troisième degré, dit cubique

Le modèle mathématique du troisième degré, particulier aux plans de mélanges, peut s'obtenir à partir d'un polynôme du troisième degré sur lequel on applique la contrainte fondamentale des mélanges.

Il est plus courant d'utiliser le modèle simplifié qui ne comprend que les termes du premier degré, les termes rectangles et le produit des trois constituants. Le modèle simplifié appelé modèle cubique restreint ,correspondant à un mélange de trois constituants est le suivant :

$$Y=a_0+b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3+b_{12}x_1x_2+b_{13}x_1x_3+b_{23}x_2x_3+b_{123}x_1x_2x_3. \qquad \textbf{(II.5)}$$

II.7 Plans de mélanges optimaux :

Un plan optimal, appelé aussi plan sur mesure (en anglais : custom design), est un plan qui fournit les estimations des effets avec la plus grande précision possible et assurent ainsi de réduire les essais prévus dans un plan classique, afin de réduire le budget ou le délai du travail. De nombreuses théories mathématiques ont démontré que cet objectif était atteint

lorsque le déterminant D de la matrice atteignait sa valeur maximale. Nous parlons alors de D-Optimalité **[62]**.

II.8 Analyse statistique par analyse de la variance :

L'analyse de la variance (**ANOVA** ou **AN**alysis **O**f **VA**riance) est un outil essentiel permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus. Le principe de l'analyse de la variance est basé sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures des réponses du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures **[66]**. Dans le cas des réponses calculées, nous pouvons aussi parler de modèle corrigé de la moyenne.

Dans le cadre de la méthode des moindres carrés, la moyenne des réponses mesurées est égale à la moyenne des réponses calculées avec le modèle postulé. La valeur minimale de la variance des écarts qui est généralement adoptée comme étalon de comparaison pour évaluer l'importance d'un coefficient. La variance des coefficients qui sert d'étalon pour tester si un coefficient est significatif ou non.

Les logiciels des plans d'expériences sont aussi programmés pour calculer des réponses dans tous les domaines d'étude, pour effectuer les analyses de variance, pour tracer des courbes d'isoréponses, pour construire les surfaces de réponses et pour déterminer les zones d'intérêt. Cet ensemble de possibilités permet d'effectuer de multiples analyses et de regarder ces données sous tous les angles. On arrive ainsi à extraire, en peu de temps, toute l'information présente dans les résultats d'un plan d'expériences **[67]**.

II.9 Illustration graphique des résultats :

Le modèle obtenu doit être validé pour pouvoir l'utiliser permettant ainsi de tracer les courbes d'iso réponses et permet d'avoir une idée sur les effets du changement des proportions de chaque constituant.

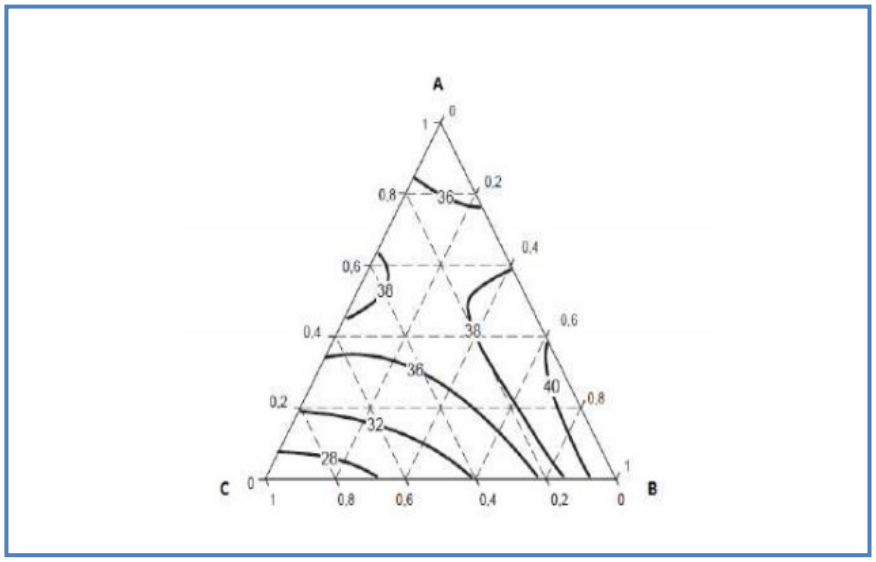


Figure II. 112 : Représentation des courbes iso réponses sur un modèle vérifié **[55].**

II.10 Avantages des plans optimaux :

Les plans optimaux permettent également de traiter des situations difficiles et sont parfois la seule solution aux problèmes posés **[62]** :

- Diminuer le nombre d'essais d'un plan classique pour s'adapter au budget et aux délais imposés ;
- Adapter le plan aux objectifs de l'étude et aux moyens de l'expérimentateur ;
- Traiter en même temps des facteurs de mélanges et de facteurs de procédé ;
- Obtenir une surface de réponse en présence de facteurs discrets ;
- Tenir compte des contraintes qui pèsent sur le domaine d'étude ; toutes les combinaisons de facteurs ne sont pas possibles et le domaine d'étude n'est plus un carré, un cube ou un hypercube ;
- compléter par quelques essais supplémentaires une expérimentation mal conduite afin d'en tirer des conclusions valides (réparation d'expérimentation).

Exemple sur les différents travaux sur les émulsions à base d'huile végétale :

1- Huile d'argan							
Année	Auteur	Pays	Type d'émulsions	Tension actif utilisé	Condition optimal	Logiciel utilisé	Référence
2016	M.Rahmouni Issam	Sud-ouest du Maroc	L/H	Brij 52(%) Brij 56(%)	Brij (52) = 0.1 ml Brij (56) =1.5 ml	Modde 6	**[68]**

2- Huile d'amande							
Année	Auteur	Pays	Type d'émulsion	Tension actif utilisé	Condition optimale	Logiciel utilisé	Référence
2016	Mr. Sami AGDACH	méditerranéens	L/H	Brij (52)% Brij (56)%	Brij (52) =0.143 ml Brij (56) =0.429 ml	Modde 6	**[23]**

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons vu les notions théoriques des plans d'expériences et son intérêt dans la formulation. Ces derniers, simples à utiliser, permettent une économie en temps et en argent dont ne peuvent se passer ces grandes multinationales.

Deuxième partie

Partie expérimentale

I. Contrôle huile d'olive

I.1. Introduction :

L'huile d'olive vierge est l'huile obtenue du fruit de l'olivier uniquement par des procédés mécaniques ou d'autres procédés physiques dans des conditions thermiques, notamment, qui n'entraînent pas son altération, et n'ayant subi aucun traitement que le lavage, la décantation, la centrifugation et la filtration **[69].**

Les huiles d'olive vierges jouent un rôle important dans l'industrie agroalimentaire et son importantes en nutrition humaine pour plusieurs raisons. En premier lieu car les lipides sont la principale source d'énergie pour le corps humain en comparaison de leur masse. De plus l'intérêt pour les huiles d'olive a été accru depuis la découverte de leur richesse en vitamines liposolubles et en polyphénols qui sont des antioxydants **[70].**

L'huile d'olive est largement utilisée comme excipient dans les produits cosmétiques On la retrouve dans nombreux formulations du savon, crèmes, pommades, lait ou huile où elle joue un rôle d'inducteur de pénétration. L'huile d'olive entre aussi dans la composition de lipogels. Les lipogels à base d'huile d'olive contenant la vitamine E permettraient une meilleure libération de principe actif que les hydrogels à la vitamine E **[71].**





I.2 Composition chimique de l'huile d'olive :

L'huile d'olive représente une composition chimique très variable en fonction de la variété **[72]**, des conditions climatiques et des pratiques de culture **[73].**

Les composés peuvent être classés en deux grands groupes :

- Les substances saponifiables (triglycérides, acides gras,) (de 96 à 98% de l'huile)
- Les substances insaponifiables (de 2 à 4% de l'huile).

Tableau I.1: Composition chimique de l'huile d'olive.

Désignation	Composition chimique
Lipide 99%	Acide gras saturé 8 à 25%
	Acide gras monosaturé 55 à 83%
	Acide gras polysaturé 4 à 22%
Composé phénolique	Acide gallique 100 mg/kg
Vitamine E	150 mg/kg
Provitamine A	De 0,5 à 10 mg/kg

I.3 Caractères chimiques

I.3.1 Indice d'acide :

I.3.1.1 Définition :

L'indice d'acide est la masse de potasse en (%) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres dans le corps gras. Il indique le degré d'altération des esters (essentiellement des triglycérides) présents dans le corps gras **[74]**.

I.3.1.2 Principe :

Il s'agit de dissoudre la matière grasse dans de l'éthanol chaud neutralisé, puis titrer les (AGL) présents au moyen d'une solution titrée de KOH en présence de phénolphtaléine comme indicateur**.**

I.3.1.3 Matériels et réactifs utilisés :

Tableau I.2 : **Matériels et réactifs relatifs à l'indice d'acide**.

Matériels	Réactifs
• Balance analytique • Erlenmeyer • Pipettes • Burette	• L'eau distillée • Solution d'éthanol • Solution de phénophtaléine à 1% • Solution d'hydroxyde de sodium

I.3.1.4 Mode opératoire :

➢Peser 2,5 g d'huile d'olive dans un erlenmeyer.

➢ Ajouter 75ml d'éthanol.

➢ Neutraliser en présence de quelques gouttes de phénol phtaléine à 1%.

➢ Agiter et titrer avec la solution d'hydroxyde de potassium (0,1N) jusqu'à l'obtention d'une couleur rose.

I.3.1.5 Méthode de calcul :

L'indice d'acide est calculé par la formule suivante **[75].**

$$\mathbf{I_a = V * 56.1 * N/P \ (en\ mg\ KOH\ /\ g\ d'huile)} \qquad \mathbf{(I.1)}$$

Avec :

V : Volume de KOH (**0 ,1mole /l**) en ml

N : Normalité de la solution de KOH (0 ,1mole /l)

P : Poids de la prise d'essai en g

I.3.2 Indice de saponification :

I.3.2.1 Définition :

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et saponifier les acides gras combinés (esters) présents dans un gramme de corps gras**.**

I.3.2.2 Principe :

Il s'agit de traiter l'ester par de la potasse suffisamment concentrée et chaude, ce qui régénère suivant une réaction totale de l'alcool et le sel de potassium de l'acide en donnant naissance à l'ester.

I.3.2.3 Matériels et réactifs:

Tableau I.3: Matériels et réactifs relatifs à l'indice de saponification.

Matériels	Réactifs
• Balance analytique • Fiole de bouchons • Burette • Pipette jaugée	• Potasse alcoolique de concentration KOH 0,5 mol/1 • Acide chlorhydrique HCL de concentration 0,5 mol/1 • Phénolphtaléine • Oxyde d'éthyle éthylique • Ethanol

I.3.2.4 Mode opératoire :

- Peser 2g d'huile d'olive dans une fiole.
- Ajouter 25 ml de potasse alcoolique de concentration 0,5 mol/L
- Ajouter 50 ml d'éthanol
- Ajouter 50 ml éthyle éthylique.
- Ajouter 2 à 3 gouttes de phénolphtaléine.
- Titrer par l'acide chlorhydrique de concentration 0,5 mol /L en agitant lace le ballon dans un bain marie bouillant pendant 45 à 60 minutes.

- Titrer par l'acide chlorhydrique de concentration 0,5 mol/L en agitant constamment jusqu'au virage à l'incolore de la phénolphtaléine.

I.3.2.5 Méthode de calcul :

L'indice de saponification est calculé la formule suivante **[75]:**

$$IS = V_o - V/P * N * 56.11 \quad \textbf{(I.2)}$$

Avec :

V_o : Volume en ml de HCL utilisé pour l'essai à blanc.

V : Volume en ml de HCL utilisé pour l'échantillon à analyser.

P : prise d'essai en grammes.

I.3.3 Indice de peroxyde :

I.3.3.1 Définition :

L'indice de peroxyde d'un corps gras est le nombre de milli équivalents d'oxygène actif contenu dans 1 kilogramme de produit. L'oxygène actif est l'oxygène existant sous forme de peroxyde, d'hydro peroxyde ou d'époxyde dans une matière grasse. Ce paramètre nous renseigne sur le degré d'oxydation des huiles **[76].**

I.3.3.2 Principe :

C'est une méthode volumétrique qui vise à déterminer par dissolution d'une masse d'huile d'olive dans un mélange d'acide acétique et de chloroforme traité ensuite par une solution saturée d'iodure de potassium. On titre l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré **[77].**

I.3.3.3 Matériels et réactifs:

Tableau I.4 : Matériels et réactifs relatifs à l'indice de peroxyde.

Matériels	Réactifs
• Balance analytique • Burette • Erlenmeyer de 250ml • Pipette	• Eau distillée • Chloroforme • Acide acétique • Empois d'amidon • Solution aqueuse saturée d'iodure de potassium • Solution aqueuse de thiosulfate de sodium (Na2S2O3) 0.01N

I.3.3.4 Mode opératoire :

➢ Peser 2g d'huile d'olive dans un erlenmeyer

➢ Ajouter 10 ml du chloroforme, 15 ml d'acide acétique puis 1 ml de la solution d'iodure de potassium.

➢ Boucher l'erlenmeyer l'agiter et le laisser 5 min à l'abri de la lumière.

➢ Ajouter 75 ml d'eau distillée.

➢ Ajouter 3 à 4 gouttes d'empois d'amidon.

➢ Titrer avec la solution de thiosulfate de sodium en agitant vigoureusement.

I.3.3.5 Méthode de calcul :

$$IP = (V\text{-}V_o) \times C/P \times 100 \qquad \textbf{(I.3)}$$

Avec :

$\mathbf{V_o}$: est le volume de thiosulfate de sodium (ml) nécessaire pour l'essai à blanc

V : est le volume de thiosulfate de sodium (ml) nécessaire pour la détermination

C : est la concentration exacte, en mole par litre, de la solution titrée de thiosulfate de sodium utilisée.

I.3.4.4 Indice d'iode :

I.3.4.1 Définition :

L'indice d'iode, appelé aussi indice de **Hubl**, est la masse en gramme d'iode fixé sur les doubles liaisons présentes dans 100 g de corps gras.

La méthode **Wijs** est certainement la plus utilisée du fait que le réactif, prêt à l'emploi, est disponible dans le commerce).

I.3.4.2 Principe :

Il s'agit d'additionner, à une prise d'essai, une solution de mono-chlorure d'iode dans un mélange formé d'acide acétique et de tétrachlorure de carbone. Après un temps donné de réaction, réduire l'excès de mono-chlorure d'iode par addition d'une solution d'iodure de potassium et d'eau puis titrer avec du thiosulfate de potassium.

I.3.4.3 Matériels et réactifs utilisée :

Tableau I.5 : Matériels et les réactifs relatifs à l'indice d'iode.

Matériels	Réactifs
• Balance analytique • Erlenmeyer • Pipettes • Burette	• L'eau distillée • Solution d'éthanol • Réactifs de Wijs • Solution d'empois d'amidon • Solution d'iodure de potassium • Solution de thiosulfate de potassium (0.1N)

I.3.4.4 Mode opératoire :

- Introduire 0,2g de prise d'essai dans un erlenmeyer.
- Ajouter 25ml de tétrachlorure de carbone pour dissoudre l'échantillon.
- Ajouter 25ml de réactif de Wijs.

- Boucher et agiter et placer à l'abri de la lumière pendant une heure.
- Ajouter 20ml d'iodure de potassium et environ 150ml d'eau distillée, agiter le mélange.
- Titrer avec le thiosulfate de soduim 0,1N jusqu'à la disparition du couleur jaune.
- Ajouter trois à quatre gouttes d'empois d'amidon et continuer à titrer jusqu'à la décoloration.
- Réaliser un essai à blanc dans les mêmes conditions sans la matiére grasse.

I.3.4.5 Méthode de calcul :

L'indice d'iode est donné par la formule établie ci-dessous **[75]**

$$I_2 = V_o - V/P*126.9*N \qquad \textbf{(I.4)}$$

Avec :

V_o : Volume en (ml) thiosulfate de sodium à (0,1N) nécessaire pour titrer l'essai à blanc.

V : Volume en (ml) thiosulfate de sodium à (0,1N) nécessaire pour titrer l'échantillon.

P : Prise d'essai (g) de l'échantillon.

N : Normalité de la solution de thiosulfate de sodium à (0,1N).

I.4 Caractères physiques

I.4.1 Densité relative :

I.4.1.1 Définition :

C'est le rapport de la masse d'un certain volume d'huile à 20°C, et la masse d'un volume égal d'eau distillée à la même température **[78].**

I.4.1.2 Principe :

A l'aide d'une balance analytique, on effectue des pesées successives de volume égal d'huile et d'eau à la température de 20°C .

I.4.1.3 Matériel :



- Balance analytique.
- Pycnomètre.
- Etuve.
- Pipettes.

I.4.1.4 Mode opératoire :

- Nettoyer le pycnomètre, sécher dans l'étuve pendant une heure.
- Déterminer la masse du pycnomètre vide.
- A l'aide d'une pipette remplir le pycnomètre par l'eau distillée et déterminer la masse de pycnomètre rempli d'eau distillé.
- Nettoyer, sécher le pycnomètre dans l'étuve pendant une heure.
- A l'aide d'une pipette remplir le pycnomètre par l'huile d'olive et déterminer la masse de pycnomètre rempli de l'huile d'olive.

I.4.1.5 Méthode de calcul :

La densité relative est donnée par la formule si –dissous **[75]** :

$$D = m_2 - m_0 / m_1 - m_0 \qquad \textbf{(I.5)}$$

Avec :

m_0 : Masse (g) de pycnomètre vide.

m_1 : Masse (g) de pycnomètre rempli d'eau.

m_2 : Masse (g) de pycnomètre rempli d'huile d'olive.

I.4.2 Indice de réfraction

I.4.2.1 Définition :

L'indice de réfraction d'une huile est le rapport du sinus de l'angle d'incidence et du sinus le l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée passant de l'air dans l'huile à température constante **[78].**

Cet indice varie en fonction des insaturations. Il croit avec le degré d'insaturation des acides gras contenus dans les matières grasses **[79].**

Cependant, il autorise le suivi des opérations d'hydrogénation et de fractionnement des corps gras **[80].**

I.4.2.2 Principe :

A l'aide d'un réfractomètre, on mesure directement l'angle de réfraction que l'on observe à la limite de réfraction totale, l'huile étant maintenue dans des conditions d'isotropisme et de transparence.



I.4.2.3 Matériel :

➢Réfractomètre

I.4.2.4 Mode opératoire :

➢ Etalonner l'appareil par l'eau distillée.

➢ Nettoyer la lame du réfractomére en utilisant le papier de joseph.

➢ Désposer quelques gouttes de l'huile d'olive dans la lame et régler la cercle de chambre sombre et claire dans la moitié.

➢ Effectuer la lécture en prenant compte la température (20°c)

I.4.2.5 Méthode de calcul :

L'indice de réfraction est calculé comme suit **[75]** :

$$n^{20}_{d} = n^{t}_{d} + 0.00035\ (t - 20) \qquad \textbf{(I.6)}$$

Avec :

n^{t}_{d} : Valeur de lecteur à la température t à laquelle a été effectuée la détermination.

$\mathbf{n^{20}_d}$: L'indice de réfraction à la température 20°C.

t : Température à laquelle a été effectuée la détermination.

I.4.3 Teneur en eau

I.4.3.1 Définition :

C'est la perte en masse subite par l'échantillon après chauffage. Elle est exprimée en pourcentage de masse.

I.4.3.2 Principe :

Il consiste à provoquer le départ d'eau par chauffage d'une quantité connue d'huile jusqu'à élimination complète de l'eau **[81].**

I.4.3.3 Matériels :

- Balance analytique.
- Dessiccateur.
- Etuve.
- Boites de pétri.

I.4.3.4 Mode opératoire :

- Sécher une boite de pétri dans l'étuve à 103°C pendant deux heure puis laisser refroidir dans un dessiccateur et peser (m0).
- Peser 20g d'huile d'olive dans la boite de pétri préalablement taré (ml).
- Mettre la boite de pétri contenant l'huile d'olive dans une étuve pendant une heure à 103°C.
- Laisser ensuite refroidir dans un dessiccateur, puis peser (m2).
- Répéter la même opération dans les mêmes conditions jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

I.4.3.5 Méthode de calcul :

La teneur en eau en pourcent en masse de l'échantillon est égale à :

$$H\ \% = (m_1 - m_2/m_1 - m_0)*100 \qquad \textbf{(I.7)}$$

Avec :

$\mathbf{m_0}$: Masse (g) de la boite de pétri vide.

$\mathbf{m_1}$: Masse (g) de la boite de pétri avec la prise d'essai avant le chauffage à l'étuve.

$\mathbf{m_2}$: Masse (g) de la boite de pétri avec la prise d'essai après le chauffage à l'étuve.



I.4.4 Le potentiel d'hydrogène (pH)

I.4.4.1 Définition :

Un pH-mètre est muni d'un boîtier relié à une sonde. Le boîtier est un millivoltmètre qui mesure une tension entre les deux électrodes de la sonde, qui sera convertie en pH par un calculateur. Cette tension est due à un échange limité entre les ions sodium du verre de l'électrode et les ions $H3O^+$ de la solution.

I.4.4.2 Principe :

Le pH donne une indication sur l'acidité ou l'alcalinité du milieu, il est déterminé à partir de la quantité d'ions d'hydrogènes libres (H) contenue dans l'huile d'olive

I.4.4.3 Mode opératoire :

- Régler la température du pH mètre sur le milieu ambiant, rincer toujours la sonde à l'aide d'eau distillée, puis on l'essuie.
- Prendre 100ml d'huile d'olive à analyser dans un bécher,
- Plonger la sonde dans la solution et lire le pH

Analyse sensoriel

L'étude de l'analyse sensorielle fait par l'examen des propriétés organoleptiques de l'huile d'olive, à savoir : sa couleur, son odeur, sa saveur et son gout par les organes des sens. Les résultats de cette analyse sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.6 : Résultats des caractéristiques organoleptiques d'huile d'olive.

Caractère	Huile d'olive
Aspect	Clair
Couleur	Jaune
Saveur	Bon
Odeur	Bon
Gout	Très bon



I.5 Résultats et Discussions

Caractères chimiques

Tableau I.7 : Résultats des différents indices d'huile d'olive.

Caractères chimiques	Indice d'acide(Ia)	Indice d'iode(Ii)	Indice de saponification(Is)	Indice de peroxyde(IP)
Huile d'olive	1.6 %	77 %	182 %	17 %

Caractères physiques

Tableau I.8 : Résultat des différents caractères physiques d'huile d'olive.

Caractère physique	L'indice de réfraction	Densité	Teneur en eau	Potentiel d'hydrogène
Huile d'olive	71.2%	0.4	0.16	4.72

Conclusion :

Dans la présente étude, l'intérêt est donné au huile d'olive en étudiant d'une part, leurs caractéristiques physicochimiques et d'autre part, leurs caractéristiques organoleptiques. Ceci dans le but de déterminer la conformité de l'huile d'olive.

Selon le norme C. A (Codex alimentaire) nous pouvons dire que, l'huile d'olive est de bonne qualité pour l'utiliser dans la formulation d'une crème émulsion.

II. Partie pratique

II.1 Introduction :

Après avoir effectué une étude théorique des émulsions, nous allons procéder dans cette partie à la préparation proprement dite d'une crème émulsion à base d'huile d'olive. Pour faciliter notre tâche et maximiser nos chances d'obtenir une émulsion stable tout en effectuant un nombre minimal d'essais, nous allons utiliser, comme nous l'avons évoqué précédemment, un plan d'expérience.

L'objectif de ce travail est d'expérimenter cette technique assez récente, d'en faire une première approche ainsi que de l'exploiter afin d'obtenir des résultats satisfaisants à savoir des émulsions stable moins cher, le plus tôt possible.

II.2 Matériel et méthode :

II.2.1 Matières premières :

Acide ascorbique, eau distillée, glycérol, acide benzoïque, huile d'olive, Tween 80, Carboxyméthylcellulose (CMC).

II.2.2 Matériel utilisé :

Les équipements qu'on a utilisés :

1. Bain marie
2. Centrifugeuse
3. pH mètres
4. Balance électronique
5. Viscosimètre
6. Microscope optique
7. Thermomètre
8. Agitateur à turbine (l'Ultra Turrax)

Verrerie et autres petits matériels: béchers, spatules, verres de montre, baguettes en verre, lames et lamelles.

Quelque définition :

Tween 80 :

Le Tween 80 est un tensioactif de nature hydrophile Se disperse dans l'eau, l'éthanol anhydre, l'acétate d'éthyle et dans le méthanol, pratiquement insoluble dans les huiles grasses et la paraffine liquide, incolore ou jaune brunâtre, clair ou liquide légèrement opalescente. La valeur HLB du Tween 80 est de 15,0. Ils sont utilisés pour des émulsifications H/E, dispersions ou solubilisations d'huiles, et mouillages **[82].**

Carboxyméthylcellulose (CMC) :

La Carboxyméthylcellulose-ou carmellose – est un gel d'origine synthétique. C'est un éther de cellulose très hygroscopique. Elle est souvent utilisée sous la forme de son sel de sodium, ils sont utilisée comme un émulsifiant dans la formulation d'une crème émulsion, utilisés pour des émulsifications E/H **[83].**

Acide Ascorbique (Vitamine C) :

La vitamine C ou acide ascorbique C'est une Poudre cristalline, blanche ou sensiblement blanche, ou cristaux incolores se colorant par exposition à l'air et à l'humidité. Soluble dans **:** Eau, Éthanol et insoluble dans : Éther d'éthylique, benzène, chloroforme, éther de pétrole. L'utilisation de la vitamine C comme antioxydant ou anti radicalaire dans les formulations cosmétiques. Les deux principaux composants de la vitamine C sont l'ascorbate et l'acide déhydroascorbique (DHA) **[84].**

Glycérol :

Le glycérol est dérivé des matières premières naturelles et pétrochimiques. Le nom de glycérine est dérivé du mot grec glykys «sweet». Le glycérol est l'une des substances chimiques les plus polyvalentes et les plus précieuses connues de l'homme. Son aspect liquide sirupeux, onctueux au toucher, incolore ou sensiblement incolore, limpide, très hygroscopique. Produit humectant, de retenir l'humidité et de rendre douce. Le glycérol

attire l'eau de son entourage et produit une chaleur. Il est utilisé dans des préparations cosmétiques **[85].**

Acide benzoïque :

Acide carboxylique aromatique dérive de benzène, utilisé comme conservateur antimicrobien dans les formulations cosmétiques, pour les raisons suivantes : Très utilisé et le plus disponible; Hydrosoluble pour protéger la phase aqueuse ; C'est un conservateur acide, il est donc actif à un pH inférieur à 5 ; Présente une tolérance cutanée **[86].**

II.3 Mode opératoire :

Avant de commencer la préparation proprement dite, il est nécessaire de déterminer les paramètres optimale, l'optimisation est réalisé par un plan à surface de réponse à trois facteurs (X_1, X_2, X_3), et à trois niveaux (-1, 0, +1), qui est appliqué pour étudié l'influence de ces paramètres sur la formulation d'une crème émulsion. Les niveaux bas, moyen et haut de chaque variable sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Proportions choisies pour la préparation des émulsions

Facteurs	Symbol	Niveaux			Unité
		-1	0	+1	
Huile d'olive	HO	5	10	15	%
Tensioactif (Tween 80)	TA	0	2.5	5	%
Co tensioactif Carboxyméthylcellulose	CTA	0	0.5	1	%

- La première étape est la pesée des différents ingrédients à l'aide d'une balance électrique ;
- Ensuite le chauffage des deux phases huileuse et aqueuse au bain marie jusqu'à atteindre la température 70°C ;

- A ce moment on rajoute les autres ingrédients chacun dans sa phase dont il est soluble:

  La phase aqueuse externe (Eau distillée) est additionnée de Tween80, glycérol, et la phase huileuse (huile d'olive) est additionnée de carboxyméthylecellelouse;

- Mélange des deux phases dans un tube à essai en plastique. l'acide ascorbique et l'acide benzoïque sont additionnée à ce moment sous agitation magnétique et à température ambiante ;

- La dernière étape est l'homogénéisation de la préparation en utilisant l'agitateur à turbine (l'Ultra-turrax) pendant environ 20 min à une vitesse de 10000 tours/min ;

Utilisation de l'Ultra Turrax :

L'Ultra Turrax est un outil scientifique qui a pour rôle de cisailler une émulsion et ainsi de former des gouttelettes de diamètre d'environ un micromètre **[87].** Pour cela, le fluide est aspiré automatiquement dans la tête du disperseur dans le sens axial, puis il est comprimé dans le sens radial au niveau des fentes du système rotor/stator. Pour finir entre le rotor et le stator, une zone de turbulences permet l'homogénéisation optimale de la suspension. Cet appareil est soumis à des hautes forces de cisaillement et de poussée**.**



Figure II.1: Photographie léger de de l'Ultra Turrax

II.4 Analyse statistique :

L'estimation d'un modèle mathématique est souvent gérée à l'aide d'un outil informatique (**Excel stat**), le choix du plan d'expériences à mettre en œuvre dépend du problème posé est les plans d'optimisation ou plan à surface de réponse qui permettent à partir du modèle mathématique polynomial, de déterminer les valeurs des facteurs influents correspondant à une réponse particulière du système.

Dans cette partie, nous allons faire 27 essais pour la formulation et on mesurer le pH et la viscosité de chaque tube à essai, pour terminer la stabilité des émulsions,

Tableau II.2 : Proportions choisies pour la préparation des émulsions

N^0 d'essai	Valeurs codées			Valeurs réelles (%)			pH	viscosité	Stabilité
	X1 (HO)	X2 (TA)	X3(CTA)	X1	X2	X3			
1	-1	-1	-1	5	0	0		m Pas	+-
2	0	-1	-1	10	0	0		m Pas	+-
3	+1	-1	-1	15	0	0		m Pas	+-
4	-1	0	-1	5	2,5	0		m Pas	+-
5	0	0	-1	10	2,5	0		m Pas	+-
6	+1	0	-1	15	2,5	0		m Pas	+-
7	-1	+1	-1	5	5	0		m Pas	+-
8	0	+1	-1	10	5	0		m Pas	+-
9	+1	+1	-1	15	5	0		m Pas	+-
10	-1	-1	0	5	0	0,5		m Pas	+-
11	0	-1	0	10	0	0,5		m Pas	+-
12	+1	-1	0	15	0	0,5		m Pas	+-
13	-1	0	0	5	2,5	0,5		m Pas	+-
14	0	0	0	10	2,5	0,5		m Pas	+-
15	+1	0	0	15	2,5	0,5		m Pas	+-
16	-1	+1	0	5	5	0,5		m Pas	+-
17	0	+1	0	10	5	0,5		m Pas	+-
18	+1	+1	0	15	5	0,5		m Pas	+-
19	-1	-1	+1	5	0	1		m Pas	+-
20	0	-1	+1	10	0	1		m Pas	+-
21	+1	-1	+1	15	0	1		m Pas	+-
22	-1	0	+1	5	2,5	1		m Pas	+-
23	0	0	+1	10	2,5	1		m Pas	+-

24	+1	0	+1	15	2,5	1		m Pas	+-
25	-1	+1	+1	5	5	1		m Pas	+-
26	0	+1	+1	10	5	1		m Pas	+-
27	+1	+1	+1	15	5	1		m Pas	+-

Après avoir la manipulation de détermination les proportions de différentes constituantes de chaque tubes à essais, on obtient les résultats suivantes :

Tableau II.3 : Résultats du plan d'expérience

N⁰ d'essai	Valeurs codées			Valeurs réelles (%)			Réponse		Stabilité
	X_1 (HO)	X2 (TA)	X3 (CTA)	X1	X2	X3	pH	viscosité	
1	-1	-1	-1	5	0	0	5.04	81.24	NS
2	0	-1	-1	10	0	0	5.01	86.54	NS
3	+1	-1	-1	15	0	0	4.98	91.85	NS
4	-1	0	-1	5	2,5	0	5.06	90.84	NS
5	0	0	-1	10	2,5	0	5.04	96.15	NS
6	+1	0	-1	15	2,5	0	5.03	100.44	NS
7	-1	+1	-1	5	5	0	5.34	101.23	NS
8	0	+1	-1	10	5	0	5.22	105.62	NS
9	+1	+1	-1	15	5	0	5.09	11.04	NS
10	-1	-1	0	5	0	0,5	5.05	91.25	NS
11	0	-1	0	10	0	0,5	5.03	96.55	NS
12	+1	-1	0	15	0	0,5	5	101.86	NS
13	-1	0	0	5	2,5	0,5	5.29	100.83	NS
14	0	0	0	10	2,5	0,5	5.11	106.13	NS
15	+1	0	0	15	2,5	0,5	5.07	111.44	NS
16	-1	+1	0	5	5	0,5	5.4	110.47	NS
17	0	+1	0	10	5	0,5	5.38	115.71	NS
18	+1	+1	0	15	5	0,5	5.11	121.03	S
19	-1	-1	+1	5	0	1	5.08	101.22	NS
20	0	-1	+1	10	0	1	5.02	106.56	NS
21	+1	-1	+1	15	0	1	5.01	111.83	NS
22	-1	0	+1	5	2,5	1	5.2	110.81	NS
23	0	0	+1	10	2,5	1	5.16	116.1	NS
24	+1	0	+1	15	2,5	1	5.1	121.53	S
25	-1	+1	+1	5	5	1	5.47	120.41	NS
26	0	+1	+1	10	5	1	5.33	125.75	S

27	+1	+1	+1	15	5	1	5.17	131.14	S

NS : non stable**,** Séparation de phase ; **S** : Stable, pas de séparation de phase

Le tableau montre que les émulsions : 18, 24, 26 et 27 sont, seulement, stables à une vitesse de centrifugation de 2000 trs/min. Ceci peut être dû au fait que la phase aqueuse plus importante par rapport à la phase huileuse, et l'émulsifiante qui a un HLB de 15 qui favorise émulsion H/E.

Tandis que, les formules : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9, sont instables à cause de l'absence de Co tensioactif (CMC) de la phase huileuse, qui joue un rôle important dans la stabilité des émulsions. Les formules : 10 jusqu'un 25, sont instables aussi à cause de la phase aqueuse très importante et la faible quantité de l'émulsifiant.

Etude de la multi colinéarité :

Pour détecter les multicolinéarités et identifier les variables impliquées dans des multicolénéarités, on effectue des régressions linéaires de chacune des variables en fonction des autres. On calcule ensuite : R^2 (coefficient de corrélation), la tolérance et le facteur d'inflation de la variance(Le VIF).

Tolérance :

C'est un indice qui donne des informations sur les liaisons (la colinéarité) entre toutes les variables explicatives. La tolérance est $1-R^2$, est un nombre compris entre 0 et 1.

- Si elle est ´égale à 0 cela signifie, que le coefficient de détermination R^2 vaut 1. Donc que la variable devant laquelle se trouve le paramètre dont on examine la tolérance, est liée de façon déterminé aux autres variables explicatives.
- Si la tolérance vaut 1, cela signifie, que la variable devant laquelle se trouve le paramètre dont on examine la tolérance n'est pas linéairement liée aux autres variables, on peut regarder sans crainte le résultat du test sur le paramètre.

Le VIF (variance inflation factor) signifie facteur d'inflation de la variance. Au cours de l'analyse de régression, VIF évalue si les facteurs sont corrélés les uns aux autres (multi-colinéarité), ce qui pourrait influencer les autres facteurs et réduire la fiabilité du modèle.

- Si un VIF est supérieur à 10, aura une multi-colinéarité élevée comme les résultats présentent dans le tableau II.4: la variation semblera plus grand et le facteur apparaitra plus influencent qu'il ne l'est.
- Si VIF est plus proche de 1, alors le modèle est beaucoup plus robuste, car les facteurs ne sont pas influencés par la corrélation avec d'autres facteurs.

Tableau II.4 : Résultats de la multi colinéarité.

Statistique	H0	TA	CTA	H0*TA	H0*CTA	TA*CTA	H0*TA*CTA
Tolérance	0,160	0,057	0,057	0,047	0,047	0,036	0,033
VIF	6,250	17,500	17,500	21,250	21,250	28,000	30,250

Le tableau montre que la multi colinéarité entre les facteurs très élevée, cela veut dire que ces facteurs influencé par la corrélation avec autre facteurs.

Régression de la variable :

Pour une régression linéaire simple, on calcule le coefficient R nommé coefficient de corrélation. Dans le cas d'une régression multilinéaire, on peut aussi calculer R (coefficient de corrélation multiple) mais pour juger la qualité de la régression, on détermine R^2 qui est le coefficient de détermination ou même plutôt R^2ajusté.

Tableau II.5 : Coefficient de corrélation

	pH	Viscosité
SM	**27**	**27**
DDL	**19**	**19**
R^2	**0.917**	**1**
$R^2_{ajusté}$	**0.886**	**1**

Coefficients de corrélation R^2 :

Selon **Goupy, (2006)** le R^2 est un paramètre qui nous indique la validité du modèle étudié, le coefficient de détermination de ce modèle est égale à 0.971 (R^2 = 0.971) et la valeur du coefficient de détermination ajustée est de R^2ajustée = 0.866. Les résultats obtenus confirment que le Coefficients d'ajustement du modèle est meilleur.

Analyse de la variance :

La statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance est la valeur de P. Cette valeur peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0.05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0.01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif.

Rappel sur le ddl : Le nombre de degré de liberté du modèle est la somme des actions qu'il comporte. Le degré de liberté d'une action représente le nombre de coefficients indépendants que la régression permettra d'estimer **[63].**

On a donc : $\mathbf{ddl_{SCRES} = ddl_{SCE1} + ddl_{SCE2}}$

Avec :

ddl_{SCRES} : Le degré de liberté de la somme des carrés des résidus.

ddl_{SCE1} : Le degré de liberté de l'erreur due au manque d'ajustement du modèle, appelé aussi le biais ou encore le Lack of Fit.

ddl_{SCE2} : Le degré de liberté de l'erreur pure ou naturelle encore appelé Pure Error.

Tableau II.6 : Analyse de la variance.

Source	pH					Viscosité				
	DDL	**SC**	**MC**	**F**	**P_r**	**DDL**	**SC**	**MC**	**F**	**P_r**
Modèle	7	0.468	0.067	29.834	0.0001	7	3970.308	567.187	11106.220	0.0001
Erreur	19	0.043	0.002	/	/	19	0.970	0.051		
Total corrigé	26	0.510	/	/	/	26	3971.278			

Les résultats de la présente étude montrent après analyse statistiques, que le modèle est significatif avec ($P < 0.05$), et par cela la validité du modèle est confirmée.

Effet des facteurs :

L'effet des facteurs est représenté par les coefficients de régression dans le tableau suivant :

Tableau II.7 : Estimation des coefficients de régression du modèle polynomial.

	Source	Estimation	Erreur standard	Rapport t	P
pH	**Constante**	5.023	0.060	83.366	0.0001
	Linéarité				
	X_1	-0.003	0.006	-0.548	0.590
	X_2	0.083	0.019	4.40	0.000*
	X_3	0.064	0.093	0.690	0.498
	Interactions				
	X_1X_2	-0.004	0.002	-2.314	0.032
	X_1X_3	-0.002	0.009	-0.270	0.790
	X_2X_3	0.024	0.029	0.830	0.417
	$X_1X_2X_3$	-0.001	0.003	-0.299	0.768
Viscosité					
	Source	**Estimation**	**Erreur standard**	**Rapport t**	**P**
	Constante	75.983	0.288	264.137	0.0001
	Linéarité				
	X_1	1.044	0.027	39.202	0.0001*
	X_2	4.015	0.089	45.049	0.0001*
	X_3	19.919	0.446	44.698	0.0001*
	Interactions				
	X_1X_2	-0.014	0.008	-1.705	0.105
	X_1X_3	0.022	0.041	0.533	0.600
	X_2X_3	-0.222	0.138	-1.608	0.124
	$X_1X_2X_3$	0.018	0.013	1.439	0.166

Effet linéaire :

Les résultats obtenus, montrent que les trois facteurs possèdent une influence significative sur la stabilité des émulsions. Ces résultats montrent également que le facteur

X2 présente le P-value le plus faible (<0.000), ce qui met en évidence le grand impact et l'influence que possède ce facteur sur la formulation des émulsions, et très fortement significatif.

L'équation de la régression multilinéaire s'écrit comme suit:

$\mathbf{Y} = a_0 + a_1.x_1 + a_2.x_2 + a_3.x_3 + a_{12}.x_1.x_2 + a_{13}.x_1.x_3 + a_{23}.x_2.x_3 + a_{123}.x_1.x_2.x_3$

On obtient pour les deux réponses :

pH

Y = 5.02315-0.00306*H0+0.08289*TA+0.06444*CTA-0.00400*H0*TA-0.00233*H0*CTA+0.02400*TA*CTA-0.00080*H0*TA*CTA

viscosité

Y = 75.98306+1.04406*H0+4.01522*TA+19.91944*CTA 0.01407*H0*TA+0.02200*H0*CTA- 22200*TA*CTA+0.01840*H0*TA*CTA

Test de la normalité

Les tests de normalité permettent de vérifier si des données réelles suivent une loi normale ou non. Pour compléter l'analyse statistique du modèle on peut étudier l'analyse des valeurs résiduelles. Un autre intérêt des techniques d'analyse de la variance est d'obtenir une estimation de la dispersion inconnue des résidus. L'analyse des résidus complète l'analyse statistique.

Tableau II.8 : Coefficients normalisés

	pH				Viscosité			
Source	Valeur	Erreur standard	T	Pr	Valeur	Erreur standard	T	Pr
HO (X1)	-0.091	0.166	-0.548	0.590	0.351	0.009	39.202	0.0001
TA (X2)	1.230	0.277	4.440	0.000	0.676	0.015	45.049	0.0001
CTA (X3)	0.191	0.277	0.690	0.498	0.671	0.015	44.698	0.0001
HO*TA	-0.707	0.305	-2.314	0.032	-0.028	0.017	-1.705	0.105
HO*CTA	-0.082	0.305	-0.270	0.790	0.009	0.017	0.533	0.600
TA*CTA	0.291	0.351	0.830	0.417	-0.031	0.019	-1.608	0.124
HO*TA*CTA	-0.109	0.364	-0.299	0.768	0.028	0.020	1.439	0.166

D'après le tableau 11, l'effet de facteur (TA) très fortement significatif, (P=0,000).

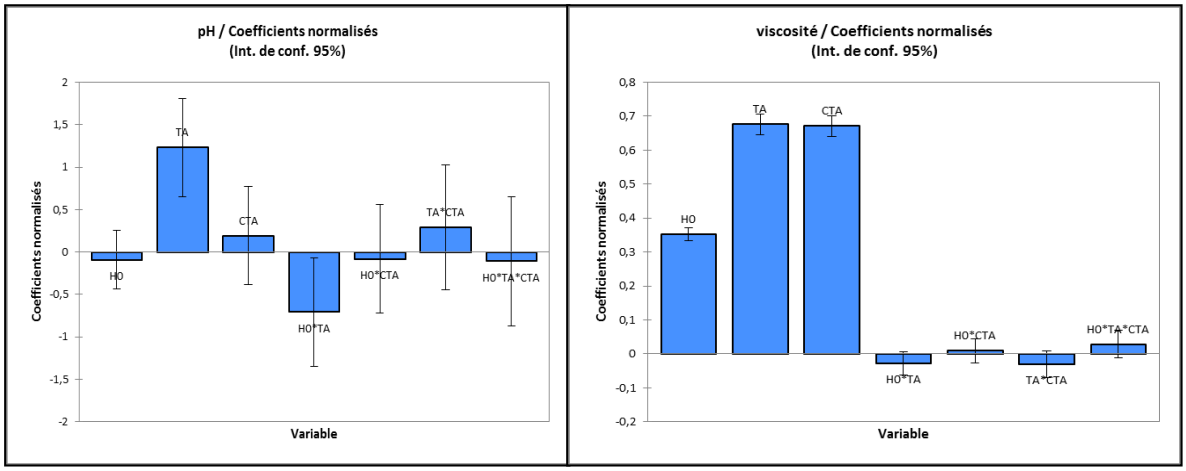


Figure II.2 : Effets des facteurs sur le pH et la viscosité.

D'après la figure II.2, qui représente la variation de la valeur résiduelle en fonction de pH et viscosité. On n'observe que les facteurs, qui à une valeur maximale entraîne une réponse plus élevée.

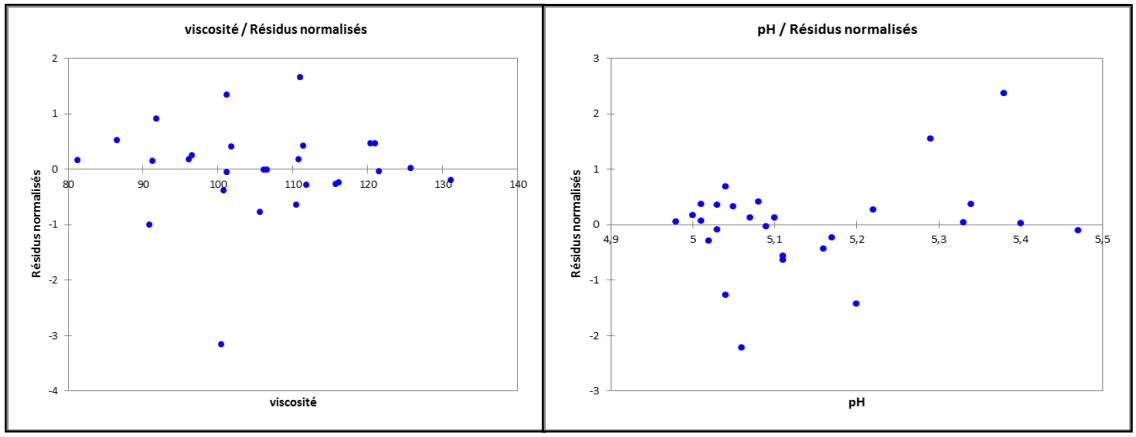


Figure II.3 : Valeurs Résiduelles en fonction de pH et viscosité.

D'après la figure II.3 qui représente la variation des valeurs résiduelles normalisés en fonction de pH et on observe que les valeurs résiduelles normalisées > -2.3 et < 2.3 sont généralement considérées comme importantes. Sur la base de la figure II.3, on remarque que les valeurs résiduelles sont éparpillées autour du zéro.

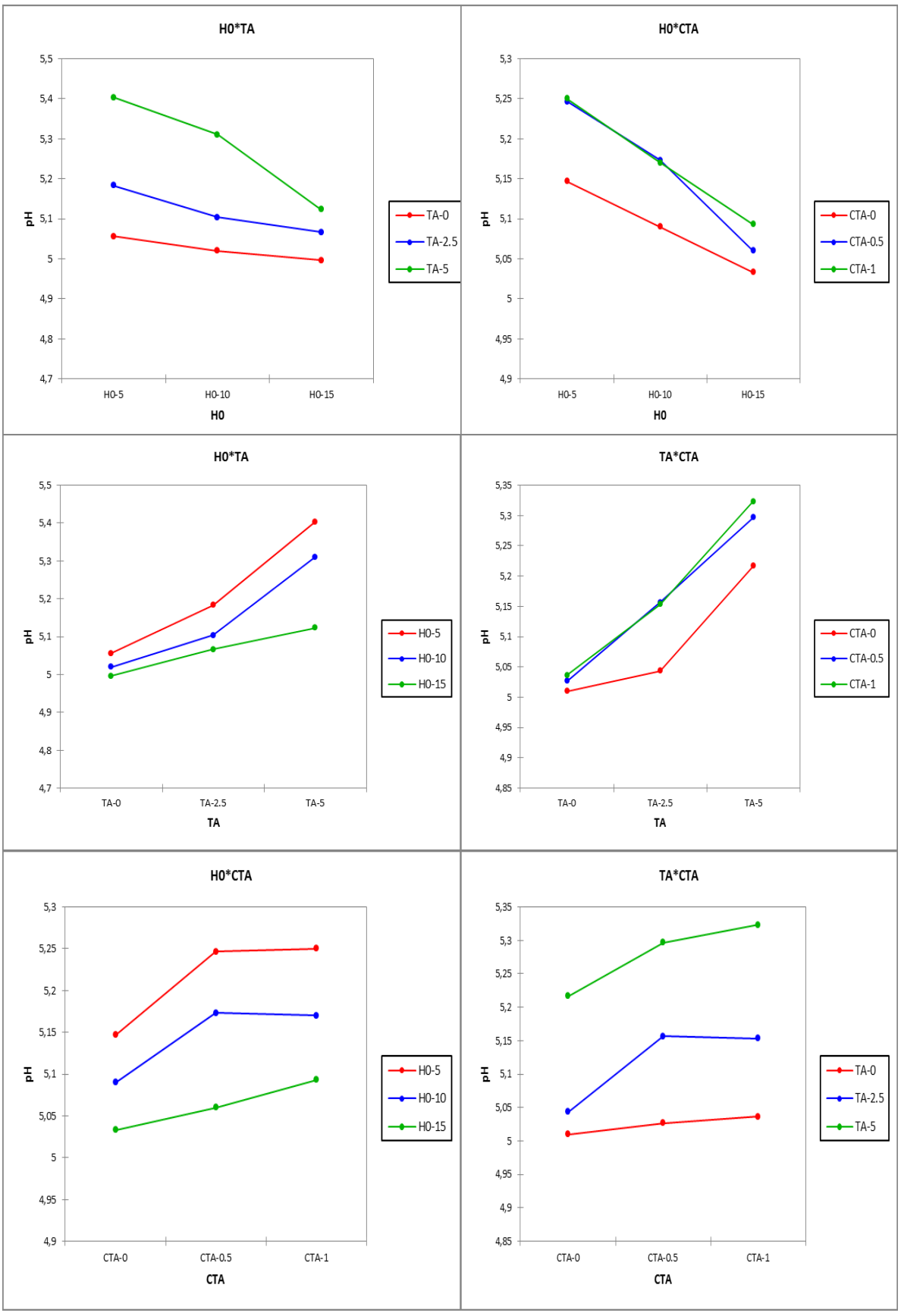
D'après la figure II.3 qui représente la variation des valeurs résiduelles normalisés en fonction de la viscosité et, on observe que Les valeurs résiduelles normalisées > -3.2 et < 1.8 sont généralement considérées comme importantes. Sur la base de la figure II.3, on remarque que les valeurs résiduelles sont éparpillées autour du zéro.

Diagramme des effets d'interactions des facteurs sur le pH et la viscosité :

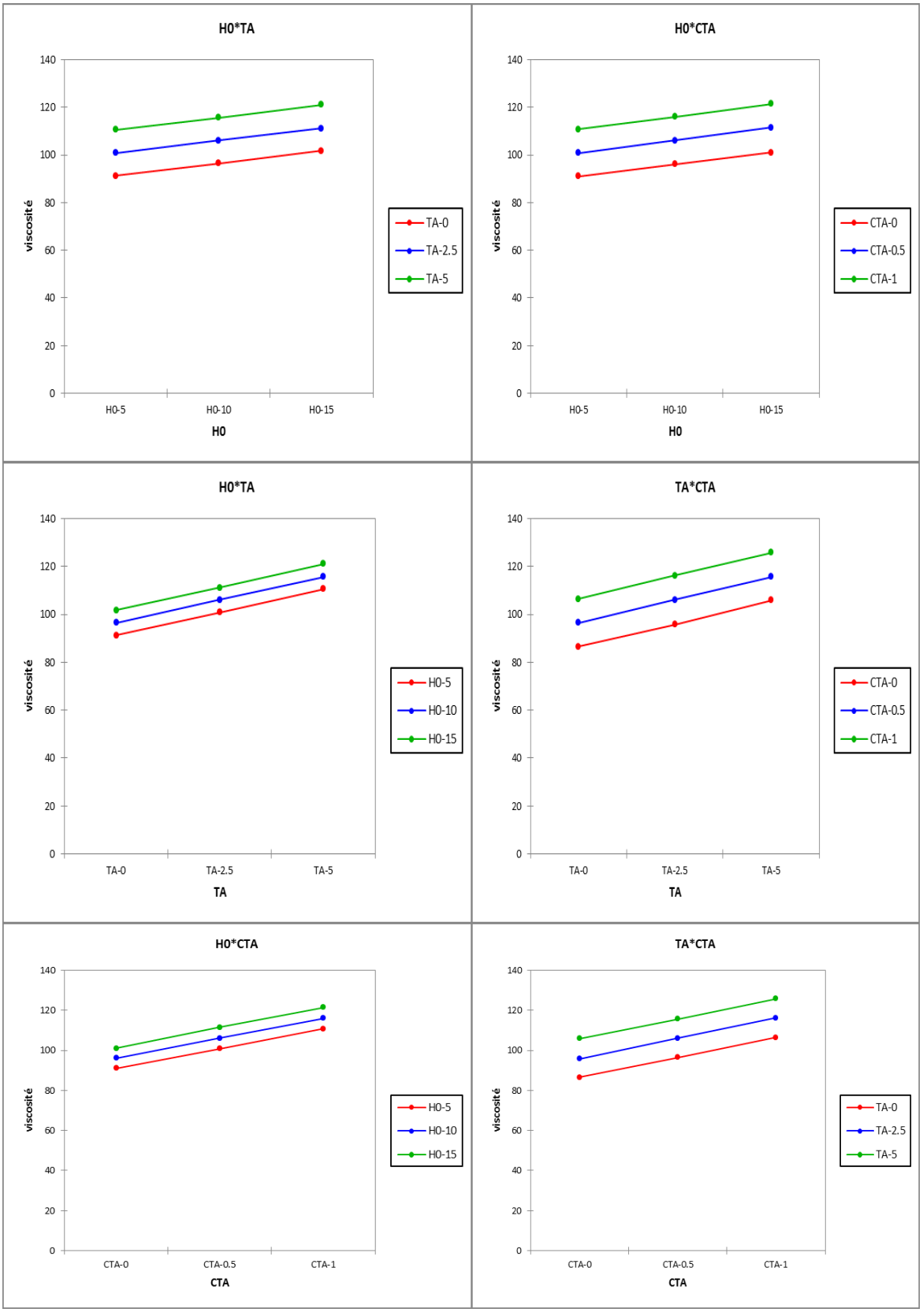
Les diagrammes des interactions sont généralement utilisés pour visualiser les interactions pendant une **ANOVA**, dans laquelle l'effet d'un facteur dépend du niveau d'un autre facteur.

Le diagramme suivant montre que les droites parallèles indiquent l'absence d'interactions. Plus la différence de pente est grande entre les lignes, plus le degré d'interaction est élevé.

Pour le pH


H0*TA
pH
H0
H0-5
H0-10
H0-15
TA-0
TA-2.5
TA-5
H0*CTA
CTA-0
CTA-0.5
CTA-1
H0*TA
TA
TA*CTA
H0*CTA
CTA
TA*CTA

Pour la viscosité



L'interprétation du résultat :

D'après les diagrammes au-dessus qui représente l'influence des effets d'interaction des facteurs entre elle, on observe une forte interaction et surtout entre tween (TA) et le Co tensioactif (CTA), et donc une bonne corrélation.

Conclusion :

Cette étude a montré qu'un modèle polynomial d'ordre un semble modéliser correctement le phénomène étudié ici. Il apparait que les conditions expérimentales optimales, c'est-à-dire celles permettant de maximiser la réponse, ici la formulation des émulsions stable, sont obtenues pour les niveaux hauts des facteurs. Ces variables sont, l'huile d'olive, le tensioactif Tween et le Co tensioactif (CTA). D'après l'étude statistique nous pouvons conclure que :

- Le modèle obtenu est statiquement significatif P = 0,0001 (< 0,05).
- Il existe une corrélation satisfaisante entre les valeurs mesurées et les valeurs ajustées, R^2 =91,7% et R^2_{ajus}= 88,6%.
- La région du point optimal pour une valeur élevée de la formulation est obtenue lorsque les trois facteurs sont fixés au niveau haut.

Conclusion générale :

Ce travail de mémoire avait pour but de formuler une crème d'émulsion suffisamment stable, parfaitement caractérisés, maitrisés et reproductibles par la méthode de plan expérience.

À partir de cette étude, on conclure que les émulsions sont des systèmes instable qui peuvent se déstabiliser suivant plusieurs mécanisme réversible ou non influencé par des différents facteurs. Pour lutter contre ce phénomène et ainsi améliorer leur stabilité en ajoutant un tensioactif. Le choix de la nature du tensioactif employé et des proportions des éléments constitutionnels réalisé à l'aide de la méthodologie des plans expériences.

Le traitement statistique de nos résultats expérimentaux qui a été traité par logiciel nous permet de sélectionner les facteurs les plus influents et les conditions optimales dans notre formulation. Enfin, nous pouvons donc dire que la méthodologie des plans expériences est une méthode rigoureuse en vue d'un objectif précis et ceci avec un minimum d'essais, sera de plus en plus étudie et utilisée dans nombreux domaines.

Références bibliographique:

[1] Magdassi, S. (1997) Delivery systems in cosmetics, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 123, 671-679

[2] Laurine, C., Alexandra, D. S., Geoffry, K., Margaux, R et Marie, S. (2017- 2018). Les émulsions alimentaires et cosmétiques. Projet professionnel. Laboratoire d'ingénierie des biomolécules. Université de lorraine.

[3] Domeix Oliver 2011. Opération unitaire en génie biologique.les émulsion.

[**4**] **Becher, P**. **1977.** Emulsions. Theory and practice. (R. E. Krieger Pub. Co., **1977**).

[5] Salager, J.-L., R. Anton, et al. (2001). "Formulation des microémulsions par la méthode du HLD " Techniques de l'Ingénieur- Génie des Procédés J2(157): 1–20.

[6] Solans , C. , Izquierdo, P., Nolla, J., Azerma, N., Garcia-Celma , M.J. **2005** , Nano-emulsions, Current Opinion in Colloid & Interface Science, P 10,102-110

[7] Danielsson, I. Lindman, B. **1981.** The definition of microemulsion, Colloids and Surfaces, Volume 3, Pages 391 à 392.

[8] Stauffer.F.2014. Préparation d'émulsion double par un système microfluidique.Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France.

[9] Essofi, S. **(2003).** Les émulsion : données théoriques et apport des diagrammes ternaires à leur formulation. Rabat: Thèse pour l'obtention d'un doctorat en pharmacie.

[10] NISHIKAWA, M. Et al **(1987)** J. Chem. Eng. Of Japan Vol 20 Nº1 pp 82-88 10

[11] Sami, A. 2016. La formulation d'une émulsion en utilisant un plan d'expérience

[12] TSOURIS C. Et L.L. TAVLARIDES (**1994**) A.I.Ch.E. Journal Vol 40 Nº 3. p 395-406.

[13] Sherman p.**1968**. Emulsion science, chap 4.Academic press London

[14] Szczesniak, A.S. (1963). Classification of Textural Characteristics. J Food Sci. 28, 385–389

[15] Tranchant, J.-F., and Pouget, T. **(2005).** Maîtrise de la texture : de la physico-chimie au procédé. Cah. Formul. 12, 127–136.

[16] Garti, N., **1997**. Double émulsions - scope, limitations and new achievments. Colloid Surf. A, Volume 123, pp. 233-246

[17] Brochette, P. **1999.** Emulsification - Elaboration et étude des émulsions. Techniques de l'ingénieur, p 1-18.

[18] Julie, D. 2017. Procédés micro fluidiques d'émulsification : Potentiel pour la pharmacie

[19] Scheludko, A. **1967**. Thin liquid films. Advances in Colloid and Interface Science, p. 391.

[20] Tharwat F. Tadros. **2009**. Emulsion Science and Technology. Industrial Applications of Emulsions: A General Introduction. p. 2-3.

[21] Israelachvili, J.N. 1992, Inter molecular and surface forces. 2nd ed., London: Academic Press, Inc. p. 213-259

[22] RONDON VILLATE Céline, Thèse: Étude des mécanismes de libération d'actifs nanodisperses : Application au traitement de puits, décembre **2010.** Université de Bordeaux I Disponible sur : http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2010/RONDON_CELINE_2010.pdf

[23] Agdach S.2016. La formulation d'une Emulsion en utilisant un plan d'expériences : Université Mohamed V-Rabat : Faculté de médecine et de pharmacie-Rabat-, pp.33-34.

[**24**] **Sjoblom, J**. (**2005**). Emulsions and Emulsion Stability: Surfactant Science Series, CRC Press

[25] Larpent C (1999): Tensioactif*,* Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des Procédés, K342.

[26] BOURGAULT, M., **CHEYMOL, N., JOZ, D**., et al. Sciences-physiques Académie de Montpellier[enligne].Disponiblesur<http://sciencesphysiques.acmontpellier.fr/ABCDORGA/ Famille/TENSIOACTIFS.html >.

[27] Florence, A. & **Whitehill, D**., **1982**. The formulation and stability of multiple emulsions. Int J Pharm., Volume 11, pp. 277-308.

[28] Rodrigues Rojas, M. P. (2007). Emulsification en Cuve Agitée : Rôle du Protocole Opératoire sur l'Inversion de Phase Catastrophique, Institut national polytechnique de toulouse Doctorat: 190.

[29] Sanhes, D. (2008). Nouveaux ligands dihydroanthracène vers la formation de nanoparticules et de complexes de palladium. Etudes de leur comportement catalytique dans différents milieux. France, Institut national polytechnique de toulouse doctorat: 258

[30] Guzey, D. And D. J. McClements (2006). "Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry." Advances in Colloid and Interface Science 128-130(0): 227-248

[31] Jack Legrand .2013. Emulsion alimentaires et foisonnement.Génie des procédés.

[32] Lycée Saint-Paul IV, **(2012**).Détermination du sens de l'émulsion. Réunion

[33] Salager, J., 2000. Emulsions properties and related know-how to attain them. Dans: Pharmaceutical Emulsions and Suspensions,. New York: Marcel Dekker, pp. 72-125.

[34] Salager J.L. (2000), Formulation concepts for the emulsion maker, Pharmaceutical Emulsions and Suspensions, Nielloud F. and Marti-Mestres G. Eds, Marcel Dekker, N Y

[35] Griffin, C., **1949**. Classification of surface-active agents by "HLB". J. Soc. Cos. Chem., Volume 1, pp. 311-326.

[36] Davies, J., **1957**. A quantitative kinetic theory of emulsion type. I. Physical chemistry of the emulsifying agent. London, Gas/liquid and liquidi/liquid interfaces, pp. 426-438

[37] LE HIR A. 2009. Pharmacie Galénique. Bonne pratique de fabrication des médicaments. 9e édition. Paris : Masson. P.151

[38] Vangelis, A. 2016. Formulation,. 43. http://eduscol.education.fr/physique-chimie/

[39] Agrawal, A. 2015. Recent advancement and application of multiple émulsions. School of studies in pharmaceutical science, jiwaji university, Gwalior, Madhya pradesh, Indéa, vol. 4, p.96

[40] Laurier L. Schramm. 2005. Emulsions, foams, and suspensions. Weinheim: s.n.,

[41] Brochette P. (2013). Émulsification – Élaboration et étude des émulsions, Techniques de l'ingénieur, réf : J2150 V2

[42] Hinze, **J.O**. **(1955).** Fundamentals of the Hydrodynamic Mechanism of Splitting in Dispersion Processes. Am. Inst. Chem. Eng. J., **1**,289 sq.**]**

[43] Reddy S.R. & Fogler H.S. Emulsion stability of acoustically formed emulsions. Journal of physical chemistry (**1980**) **84**: pp. 1570-1575

[44] http://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/2-2.html.

[45] Poux M. Et Cancelier J.P. (2004). Procédés d'émulsification - Techniques et appareillage, Techniques de l'ingénieur, réf J2153 V1

[46] Abismaïl, B. 1999. Comparaison de procédés d'émulsification par agitation mécanique et par ultrasons de puissance : granulométrie et stabilité. Institut national polytechnique de Toulouse, France.

[47] Canselier J.P. & Poux M. (2004). Procédés d'émulsification: Mécanismes de formation des émulsions. Techniques de l'ingénieur **(2004) J 2152**

[48] Djebbar. M. 2019. Les émulsions. Faculté de médecine : département de pharmacie, p.34-36

[49] Klein J.P. (2004) Cours «Agitation mécanique»- 2ème année IUT

[50] Maa, Y.F. & Hsu C. Liquid-liquid emulsification by rotor/stator homogenization. Journal of controlled Release (**1996**) **38(2-3)**: pp. 219-228

[51] François, B. A. 2016. Technique du mélange et traitement des émulsions. Disponible sur http: // agimal. Fr/ WP- content / uploads / 2016/02/article-melange. Pdf.

[52] Shinoda, K., **Arai, H**.., the correlation between phase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier. The journal of physical chemistry, **1964**, 68(12), 3485-3490

[53] Dagnelie. **P**.**2008.** Le plan d'expérience évolue, Revue MODULAD, N° 38

[54] Pierre. C. 2005. Les plans d'expériences partie 1: Principes généraux, Revue : Contrôle-Essais-Mesures, p 69-72

[55] J. GOUPY, **2006.** Les plans d'expériences, in Revue MODULAD. P.74-116

[56] J.J. Rousselle, **2003.** Thèse de doctorat. Les contours actifs, une méthode de segmentation application à l'imagerie médicale. Université Françoi**s** Robelais,

[57] J.J. Droesbeke J. Fine G. Saporta, **1997.** "Plan d'expériences – Application à l'entreprise", Ed. Technip,

[58] GOUPY, J. **2005.** Les phases de construction d'un plan d'expériences, in Pratiquer les plans d'expériences. DUNOD: Paris. p. 11-28

[59] Karam, S. 2004. Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. Thèse de Doctorat de Electronique des hautes fréquences et optoélectroniques, faculté de des Sciences et Techniques. p 14

[60] Goupy. **J**. **1998.** Plans d'expériences, Techniques de l'Ingénieur, Analyse et Caractérisation. p 1-28.

[61] Goupy, J., Creighton, L. 2006. Introduction aux Plans d'expériences. 3e édition, DUNOD, Paris.

[62] Goupy, J. 1999. Plans d'expériences pour surfaces de réponse. Edition : DUNOD. Paris : 13-15.

[63] Benoist. D., Tourbier. Y., Germain-Tourbier. S. 1994. Plans d'expériences : Construction et analyse, Technique & documentation-Lavoisier, Edition. Paris.

[64] Rahali, Y. **2015.** Nouvelle forme d'incorporation des lipides en nutrition artificielle.

[65] Goupy. J. **2005.** Pratiquer les plans d'expériences. Edition DUNOD,

[66] H. Angellier, **2005.**Thèse doctorat. Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications aux composites. Université Grenoble 1**.**

[67] Goupy. J. Modélisation par les plans d'expériences, Techniques de l'ingénieur, mesures et contrôle. R 275,1-23

[68] M.Rahmouni Issam.2016. Formulation d'une émulsion à base huile d'argan en utilisant un plan de mélange.

[69] Conseil Oléicole International. 2015. Normes commerciale Internationale applicable aux huiles d'olives et aux huiles de grignons d'olive. T15/NC n°2.Rév.9.L'huile d'olive vierge (norme COI/T.15/NC nº 3/ Rév. 8 février 2015.

[70] SEBASTIEN V., (2010). Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive: Entre Tradition et Innovation (UNIVERSITE D'AVIGNON ET DES PAYS DE VAUCLUSE).

[71] Gallardo V, Munoz M, Ruiz M.A .2005. Formulation of hydrogels and lipogels with vitamin E.J. cosmet. Dermatol; 4: 187-192.

[72] Salvador M.D., Aranda F., Gomez Alonso S., et Fregapane G. 2000. Quality characterization of Virgin Olive Oil. Oil Chem.V1.PP.31-38**.**

[73] Civantos L. 1986. Agronomic factorsin fluencing olive oil qualité Séminaire International sur la technologie de l'huile d'olive et la valorisation des sous-produits

[74] Boublenza I, 2009. Contribution à l'étude de l'analyse de l'huile de citrulluscolocyn This (coloquinte) et de son pouvoir antimicrobien. Mémoire de magister de biologie ; Université abou-bekrbelkaid, Tlemcen. 2-3

[75] Wolff, 1968. Manuel d'analyse des corps gras. Edition Azoulay – Paris, p.245.

[76] BENRACHOU N. (2013). Etude des caractéristiques physicochimiques et de la composition biochimique d'huiles d'olive issues de trois cultivars de l'Est algérien. (Université Badji Mokhtar Annaba).

[77] SEKOUR B., (2012). Phytoprotection de l'huile d'olive vierge par ajout des plantes végétales Université MHAMED BOUGARA BOUMERDES.

[78] Lion, 1995. Travaux pratiques de chimie organique. Ed. Dunod, Paris.

[79] Ollé M., 2002. Analyse des corps gras. Bases document : technique d'analyse ; référence P3325 ; Ed. Techniques de l'ingénieur. Http://www.techniques-ingenieur.fr.

[80] Adrian et *al*, 1998. Introduction à l'analyse nutritionnelle des denrées alimentaires. Techniques et documentation- Lavoisier : P47-53.

[81] Benosman et Mamchaoui, 2005. Contribution au contrôle de qualité physicochimique d'échantillons d'huiles d'olives. Mém. Ing. Bio. Université de Tlemcen, p103.

[82] Site Internet : Additifs alimentaires (Informations Tween 80 et tensioactif chimiques)

Disponible sur : http://www.additifs-alimentaires.net/E433.php

[83] Kemba. A., Ratisbonne.Z.2013.Formulation d'un adjuvant phytosanitaire sous forme d'émulsion et optimisation de la pulvérisation: Génie des procédés industriels et développement durable : Université de Technologie Compiègne, P. 15

[84] Mandl J, Szarka A, Bánhegyi G. 2009. Vitamin C: update on physiology and pharmacology**.** British Journal of Pharmacology, 157:1097-1110.

[85] Bonnardeaux. J, Glycerin Overview. November **2006**. Report for the Western ustralia Department of Agriculture and Food.

[86] Raymond C Rowe, Paul J Sheskey and Marian E Quinn. 2009. HandBook of Pharmaceutical Excipients. 6 eme édition. Benzoic Acid. P 61.

[87] Imlab, Matériel scientifique et de laboratoire, [en ligne], mise à jour 01/09/2015. Disponible sur : http://www.imlab.com/ika/fhomog.htm.