REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE Yahia Fares - MEDEA

FACULTE DES SCIENCES



Mémoire de Fin d'Etude

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En **chimie**

Spécialité : Chimie pharmaceutique

Par :

El HADJ DAHMANE Bouchra & MAZARI Wassila

Thème :

Mise au point d'un émulsifiant naturel à base de matière végétale

Soutenue le : ……./07/2021. Devant le jury composé de

Dr. BOUCHERIT N.	MCB	UYFM	Présidente
Dr. BOUAZZA F.	MCB	UYFM	Examinatrice
Dr. ARBIA W.	MCB	UYFM	Promotrice

Année universitaire 2020/2021

REMERCIEMENTS

Ce mémoire est le fruit de cinq ans d'étude et d'un dur travail pendant le projet de fin d'étude en Master.

Nous remercions d'abord et avant tout "ALLAH "qui nous a donné la patience, la force, la confiance en sois et la capacité de surmonter toutes les difficultés et qui a toujours été à nos côtés à chaque pas de notre vie.

Nous tenons également à adresser un grand merci à notre encadreur Mme " ARBIA W. " d'avoir acceptée de nous encadrer, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui nous ont orienté tout au long de la réalisation de ce travail.

Nos vifs remerciement s'adressent également à tous les membres de laboratoire de chimie de l'Université de Médéa, à tous les professeurs qui nous ont fourni les outils nécessaires à la réussite de nos études universitaires, sans oublier le chef du département des sciences de la matière Monsieur " BOUCHACHIA " et sa secrétaire " M^{elle} Soumia ".

Nous remercions également les membres du jury Mme BOUCHERIT N. d'avoir accepté de présider ce jury et Mme BOUAZZA F. qui a accepté d'examiner ce modeste travail.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance en vers les amis et collègues et surtout aux étudiants de la promotion de chimie pharmaceutique 2020- 2021 de l'Université Yahia Fares de Médéa et à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Ce travail a été le fruit d'un grand effort et d'un chemin long et difficile. En fin de compte, je me tiens maintenait. J'exprime mes plus grands, premiers et derniers remerciements à ALLAH sebhano, qui m'a tracé ce chemin ensuite donné force, confiance et patience pour le poursuivre avec plaine satisfaction.

Merci ALLAH.

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents, le secret de mon bonheur et de mon existence, qui m'ont apporté tout le soutien matériel et moral, et qui m'ont fourni tout ce dont j'avais besoin depuis mon enfance, à ma mère **Rabiaa** la pièce prise du paradis, et à mon père héros **Mohamed**, je dédie mon effort, mon travail et tous mes succès.

Mes adorables sœurs morceaux de sucre : **Rafika** et **Roeya**.

Mes chères fières, mes lions : **Aymen et Yasser Abdssamad**.

Mon rythme cardiaque, ma moitié, mon mari **Younes** et ma belle famille spécialement ma belle mère Khadra et mes belles sœurs Zahira, Amina et ma belle ange Amel.

Mon grand-père et ma grand-mère paternelle l'amour éternel **Elhadj** et **Dahbia**, tous mes oncles paternels **Abdelhamid** et sa famille, **Moustafa** et sa famille, **Abdelkrim** et sa femme et surtout mon petit oncle mais mon, frère **M'hamed**, mes tantes : **Sadjia**, **Akila**, **Leila** et ma deuxième mère **Razika** et leurs familles.

Ma belle grand-mère maternelle **Lalahom** et mon cœur, mon seul oncle maternel **Ahmed** et sa famille, mes tantes maternelles **Houria**, **Baya**, **Souad** et son mari **Lkhdar** et spécialement **Noura** la plus aimée de mon cœur.

Mes cousines maternelles, mes deux sœurs : **Soumia**, **Bouchra** et sa fille **miral**.

Ma belle et merveilleuse amie qui a fait ce voyage avec moi avec toutes ses stations, **Bouchra**.

Toute La **promotion chimie pharmaceutique 2020/2021**.

Toutes mes professeures spécialement **Mdm Arbia**, **Mdm Bouchrite** je vous aime.

Mes amies de ma vie : **Wafaa**, **Ahlem**, **Naima**, **Rahil**, **Asma**, **Baya**, **Lynda**, **Sara**, **Fatiha**, **Zahra**, **Nesrine**, **Madiha** et son mari Hicham, **Romaissa**, je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Wassila.

Dédicaces

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ce qui m'est chers et à tous ceux qui m'ont soutenu et ont toujours été à côté de moi ;

A ALLAH, Tout puissant, Qui m'a inspiré, Qui m'a guidé dans le bon chemin, Qui m'a toujours accordé sa grâce Je vous dois ce je suis devenue Louanges et remerciements Pour votre clémence et miséricorde Paix.

A ma très chère mère Maman, je pourrais passer ma vie à chercher les mots qui exprime mes sentiments d'amour, de respect et de gratitude pour la personne qui m'a pris par la main quand j'étais petite et qui m'a guidée sur le chemin du bonheur. Aucun merci ne saurait exprime mon amour, et ma forte reconnaissance .je t'aime maman, qu'ALLAH te protège et te garde pour moi. **A mon très cher père** Aucun mot, aussi expressif qu'il soit, ne saurait remercier à sa juste valeur l'être qui a consacré sa vie à parfaire mon éducation avec un dévouement inégal associé à beaucoup de sacrifice. Qu'ALLAH le tout puissant puisse vous bénir, et vous accorder une longue vie pleine de bonheur et de satisfaction. **A mes très chères sœurs IMANE, SARAH et RANIA** Mille mercis pour votre affection, votre aide et votre soutien qui ont marqué tous les stades de ma vie. Je vous souhaite un avenir florissant et une vie pleine de bonheur avec vos enfants RACIM et TASNIM que dieu vous garde, de santé et de prospérité. **A mon seul cher frère MOHAMED** rouvrez ici les expressions de ma tendresse, mon respect et de mon affection inaltérable. Qu'ALLAH le tout puissant te protège et sauve ton sourire. **A ma meilleure amie SARAH et son mari ANIS** Je te dédie ces mots pour notre amitié des profonds sentiments fraternels qui nous unit et des merveilleux moments avec toi, merci énormément ma belle. Que dieu vous bénisse et vous garde. **A mon cher ami mon professeur 'DIDINO'** et mon point de fort, Je te passe un grand merci par ce mémoire, je te dédié ce travail en témoignage de notre amitié, être un beau souvenir de tous les moments que nous avions vécus entre nous et de vos nobles mœurs.je n'oublierai pas ta présence à mes cotés à chaque pas et à chaque pause et fatigue .je n'oublierai pas tes mots (twatwaa….) qui étaient comme un baume quand j'ai été vaincu. Que dieu te protège et te bénisse. **A mon binôme WASSILA** pour tous les moments de joie et de peine qu'on a passée ensemble, que dieu te garde. Toutes mes professeures spécialement **Mdm Arbia, Mdm Bouchrite** que j'aime et respecte beaucoup. **A tous mes ami(e)s surtout les étudiants de mon promotion Master 2 chimie pharmaceutique LYNDA ,NESRINE,AMIRA ,AICHA,BAYA,ASMA ,MOHAMED,AMINA,ROMAISSA, AHLEM,RAHIL.**

Bouchra.

ملخص
المستحلبات عبارة عن نظام قابل للاستقرار يحتوي على سائلين غير قابلين للامتزاج، احدهما مشتت كقطرات في الآخر باستعمال جزيئات خافظة للتوتر تسمى مستحلبات. الهدف من هذا العمل هو تحضير مستحلبات من اصل طبيعي و هما أوليفات البوتاسيوم و صمغ النحل المتصبن و دراسة خصائصهما الفيزيوكيميائية و قدرتهما على إعطاء كانت الاكثر إستقرارا مع كلا F4 مستحلب مستقر. النتائج المتحصل عليها هي كالآتي: من بين التركيبات المجربة المستحلبين و هي مستحلب من نوع زيت في الماء ذات الاس الهيدروجيني 6 و تركيز 0.3، مستقرة في درجة حرارة 4°م فقط مع أوليفات البوتاسيوم و من 4°م إلى 37°م مع شمع النحل المتصبن. دراسة التصميم التجريبي مكننا من إستنتاج تأثير كل مكون على إستقرار المستحلب حيث بينت النتائج أن لكمية المستحلب و شمع النحل تأثير سلبي على إستقرار المستحلب بينما كان تأثير كمية صمغ الزانثان و الكحول السيتيلي إيجابي مع اوليفات الباتاسيوم. اما في حالة شمع النحل المتصبن فكان تأثير كمية المستحلب سالب بينما كمية الكحول السيتيلي موجب على إستقرار المستحلب. اما بخصوص الكريم المضاد لهب الشباب فقد اكدت التجارب ان الحصول على نتائج إيجابية بدأ يظهر إبتداء ا من اليوم الرابع من إستعماله.
الكلمات المفتاحية : مستحلب، اوليفات البوتاسيوم، شمع النحل، كريم طبيعي، التخطيط التجريبي.

Résumé
Les émulsions sont un système stable contenant deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé sous forme de gouttelettes dans l'autre à l'aide des émulsifiants. L'objectif de ce travail est de préparer des émulsifiants d'origine naturelle, à savoir l'oléate de potassium et la cire d'abeille saponifiée, et d'étudier leurs propriétés physico-chimiques et leur capacité à donner des émulsions stables.
Les résultats obtenus sont les suivants : Parmi les formulations testées, F4 était la plus stable avec les deux émulsifiants, c'est une émulsion huile-dans-eau de pH 6 et de concentration 0,3, stable à 4°C uniquement avec l'oléate de potassium et à partir de 4°C à 37°C avec de la cire d'abeille saponifiée. L'étude du plan d'expérience nous a permis de conclure l'effet de chaque composant sur la stabilité de l'émulsion. Les résultats ont montré que la quantité de l'émulsifiant et de la cire d'abeille avait un effet négatif sur la stabilité de l'émulsion, tandis que l'effet de la quantité de gomme xanthane et d'alcool cétylique était positif avec l'oléate de potassium. Dans le cas de la cire d'abeille saponifiée, l'effet de la quantité d'émulsifiant était négatif, tandis que celui de la quantité de l'alcool cétylique était positif sur la stabilité de l'émulsion.
Quant à la crème anti-acnéique, des essais par une volontaire ont confirmé que l'obtention de résultats positifs commençait à apparaître dès le quatrième jour de son utilisation.
Mots clés : émulsifiant, oléate de potassium, cire d'abeille, crème naturelle, plan d'expérience.

Abstract
Emulsions are a stable system containing two immiscible liquids, one of which is dispersed as droplets in the other with the aid of emulsifiers. The objective of this work is to prepare emulsifiers of natural origin, namely potassium oleate and saponified beeswax, and to study their physicochemical properties and their ability to give stable emulsions.
The results obtained are as follows: Among the formulations tested, F4 was the most stable with the two emulsifiers, it is an oil-in-water emulsion of pH 6 and concentration 0.3, stable at 4 ° C only with l potassium oleate and from 4 ° C to 37 ° C with saponified beeswax. The study of the experimental design allowed us to conclude the effect of each component on the stability of the emulsion. The results showed that the amount of emulsifier and beeswax had a negative effect on the stability of the emulsion, while the effect of the amount of xanthan gum and cetyl alcohol was positive with l potassium oleate. In the case of saponified beeswax, the effect of the amount of emulsifier was negative, while that of the amount of cetyl alcohol was positive on the stability of the emulsion. As for the anti-acne cream, tests by a volunteer confirmed that positive results began to appear from the fourth day of its use.
Keywords: emulsifier, potassium oleate, beeswax, natural cream, experimental design.

SOMMAIRE

Introduction générale

Chapitre I Etude bibliographique

I.1.Définitions d'émulsion……...…… 03
I.2.Classification d'émulsion……... 04
I. 2. 1. Selon la fraction volumique…….....……. 04
I. 2. 2. Selon le type d'émulsions……...……. 04
I.2. 3. Selon la taille des gouttelettes……..……. 05
I. 3. Description d'émulsion……. 06
I. 3. 1. Aspect…….……..…… 06
I. 3.2. Concentration……. 06
I. 3. 3. Granulométrie……..……. 07
I. 3. 4. Aire interfaciale……...……. 07
I.3.5. Rhéologie……...……. 08
I.4. application d'émulsion…….. 08
I. 4. 1. Les émulsions dans le domaine de l'agroalimentaire…….…….. 08
I.4. 2. Les émulsions dans le domaine des cosmétiques…….……. 08
I.4. 3. Les émulsions dans le domaine pharmaceutique…….…….. 09
I. 4. 4. Autres domaines d'application des émulsions…….. 09
I.5. Phénomène de stabilité/instabilité d'émulsion…….……. 09
I. 5. 1. Stabilité d'une émulsion……..……. 09
I. 5. 2. Instabilité physique…….…….. 10
I. 6. Composition d'émulsion …….. 13
I. 6. 1. Phases huileuse et phase aqueuse……. 13
I. 7. Molécules stabilisant les émulsions…….. 14
I. 7. 1. Effets stabilisateurs……... 14
I. 7. 2. Emulsifiants……...……... 15
I. 7. 3. Additifs de viscosité……..……... 17
I.8. Formulation…… 18
I.8. 1. Règles générales de formulation……... 18
I.8. 2. Méthode de formulation d'émulsion …….……... 19

I. 8. 3. Emulsification……...…… 21
I.9. caractérisation d'une émulsion……...……...…… 26
I.9. 1. Sens de l'émulsion…….…… 26
I.9. 2. Analyse granulométrique…….....……. 26
I.9. 3. Stabilité physique……...…… 27
I.9. 4. Propriétés macroscopiques…….……...…… 27
I.9. 5. Sédimentation forcée……..……...…… 27
I.9. 6. Rhéologie……...…… 27
I.9. 7. Texture……...…… 27
I.10.La peau…….……. 27
I.10.1.Définition de la peau……..…… 27
I.10.2.Les rôles de la peau ……...…… 28
I.10.3.Les types de la peau ……..…… 29
I.11.Les huiles……..…… 31
I.11.1.Huile d'argan ……...…… 31
I.11.2.Huile de cannelle……...…… 32
I.11.3.Huile de nigelle ……....…… 32
I.11.4.Huile de soufre…….……..…… 33
I.11.5.Huile essentielle de l'arbre de thé …….…… 34
I.12.l'acné…….…… 35
I.12.1. différents types d'acné……..…… 36

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II. 1. Matériel et produites…….…… 37
II. 1.1. Matériel……..…… 37
II. 1.2. Produits utilisés……...…… 37
II. 2. Les méthodes……...…… 41
II. 2.1. L'extraction des huiles de soufre et de cannelle par macération…….. 41
II. 3. Préparation des émulsifiants…… 41
II. 3.1. Olivate de potassium……..... 41
II. 3.2. La Cire émulsifiante……...……..... 41
II. 3.3. Caractérisation des émulsifiants……...…… 42
II. 4. Préparations et formulation des émulsions …….…… 42

II. 4.1. Les compostions des émulsions……...…… 42
II. 4.2. Formulation des émulsions……...…… 43
II. 4.3. L'émulsification……...…… 45
II. 5. Caractérisation physicochimiques des émulsions préparées ……..... 47
II. 5.1. Propriétés organoleptique……. 47
II. 5.2. L'examen microscopique…….…… 47
II. 5.3. Concentration de l'émulsion…..……..…… 47
II. 5.4. Détermination de pH ……..…….…… 47
II. 5.5. Sens de l'émulsion ……..…… 48
II. 5.6. Contrôle de stabilité……..... 48
II. 6. Indice de crémage……...……. 50
II. 7. Influence de l'air…….…… 50
II. 8. Emulsion optimale ……...…….. 50
II. 8.1. Formulation de l'émulsion…….…….. 50

Chapitre III : Résultat et discussion

III. 1. Caractérisation des émulsifiants préparés ……. 52
III. 1.1. Détermination d'HLB……....…… 52
III. 2. Caractérisation des émulsions obtenues…….…… 52
III. 2.1. Propriétés organoleptiques……..…… 52
III. 2.2. Etude de la stabilité des émulsions obtenues par les émulsifiants préparés…… 54
III. 2.3. Analyse statistique du plan d'expérience…… 55
III. 2.4. Caractérisation physico-chimiques des l'émulsion préparées……..... 59
III. 2.4.1. Détermination du pH……...……. 59
III. 2.4.2. Détermination du sens de l'émulsion…….. 60
III. 2.4.3. Détermination de la conductivité…….…… 61
III. 2.5. Concentration de l'émulsion……..... 62
III. 2.6. Indice de crémage……...…… 62
III. 2.7. Etude de la stabilité thermique…… 62
III. 2.7.1. Etude de stabilité accélérée……..…… 62
III. 2.7.2. Influence de l'air……..…… 63
III. 3. Application : préparation de crème anti-acné……...……. 64
III. 3.1. Contrôle macroscopique…….……...……. 65
III. 3.2. Contrôle microscopique…….……. 65

III. 3.3. Concentration d'émulsion……...…… 65
III. 3.4. Sens d'émulsion……..…… 65
III. 3.5. Examen physico-chimique……..…… 66
III. 3.6. Etude de stabilité thermique…… 66
III. 4. Teste consommateurs……. 66
Conclusion générale
Références

Liste des abréviations

HLB : Balance Hydrophile Lipophile.

E/H : Emulsion Eau dans Huile.

E/H/E : Emulsion Eau dans Huile dans eau **H/E** Emulsion Huile dans Eau.

H/E/H : Emulsion Huile dans Eau dans huile **Ø** fraction volumique.

H(T) : Hauteur de la couche d'émulsion (totale).

H (aq) : Hauteur de la phase aqueuse (la phase inferieur).

Min : Minute.

IC : Indice de crémage.

E : Phase Aqueuse.

H : Phase Huileuse.

PH : pH-mètre.

PA : Principe actif.

TA : Tensioactif.

T/Min : Tours par minute.

VD : Volume de la phase dispersée.

VC : Volume de la phase continue.

CMC : La concentration micellaire critique.

AGE : Acides gras essentiels.

H : Huiles.

E : Eau.

T : Tension actif.

GX : Gomme xanthane.

OP : Olivate de potassium.

Cab : Cire d'abeille.

BKa : Beure de karité.

AC : Alcool cétylique.

CE : Cire émulsifiante.

Liste des symboles

Lecture	Désignation	Unité
G	gramme	
M	masse	(g)
µS/cm	micro semence/ centimètre	
Mm	Micromètre	
%	Pourcentage	
T	Température	(°C)
V	Volume	(ml)
Ml	millilitre	

Liste des figures

	Chapitre I Etude bibliographique	
Fig. I. 1	Emulsion **:** phase dispersée et phase dispersante	03
Fig. I. 2	Les deux types d'émulsion simple.	05
Fig. I. 3	Les deux types d'émulsion multiples H/L/H et L/H/L	05
Fig. I. 4	Schéma descriptif des phénomènes de crémage et sédimentation	10
Fig. I. 5	Schéma descriptif d'un phénomène de floculation dans une émulsion	10
Fig. I. 6	Schéma descriptif du phénomène de coalescence dans une émulsion	11
Fig. I. 7	schéma descriptif de phénomène de murissement d'Ostwald dans une émulsion	11
Fig. I. 8	Schéma descriptif du phénomène de l'inversion de phase dans une émulsion	12
Fig. I. 9	Les différentes formes d'instabilité d'une émulsion	13
Fig. I. 10	Schématisation classique d'un tensioactif	15
Fig. I. 11	Représentation d'un diagramme de phase ternaire. E : eau - H : huile- T : tensioactif	19
Fig. I. 12	Représentation schématique d'un diagramme de phase ternaire de type eau / huile / émulsionnant	20
Fig. I. 13	Etapes de fabrication d'une émulsion.	22
Fig. I. 14	Rotor stator.	24
Fig. I. 15	Homogénéisateur à ultrason.	25
Fig. I. 16	Emulsification par membranes.	26
Fig. I. 17	Présentation schématique de la peau (El Kaourib, 2015).	28
Fig. I. 18	Le noyau de fruit de l'arganier.	31

Fig. I. 19	Cannelle de Chine.	32
Fig. I. 20	Aspect morphologique de la plante de nigelle.	33
Fig. I. 21	Soufre en poudre.	34
Fig. I. 22	L'arbre de thé.	35
Fig. I. 23	Représentation de l'acné sur la peau de visage.	36
	Chapitre II Matériels et Méthodes	
Fig. II. 1	Propriétés d'émulsifiant en fonction de sa HLB.	42
Fig. II. 2	Organigramme des étapes de préparation des formulations d'une émulsion.	45
Fig. II. 3	Détermination de sens de l'émulsion par la méthode des colorants (Amrouche, 2019).	49
	Chapitre III Résultat et discussion	
Fig. III. 1	Représentation graphique des pourcentages des émulsions stables et instables obtenues par (a) l'olivate de potassium (b) la cire émulsifiante**.**	54
Fig. III. 2	Diagramme de Pareto (a) Olivate de potassium (b) Cire émulsifiante	55
Fig. III. 3	Graphe présentant l'effet de (a) la quantité de la gomme xanthane et la quantité de l'alcool cétylique (b) la quantité de la cire d'abeille et la quantité de l'émulsifiant sur la stabilité des émulsions préparés par l'olivate de potassium.	57
Fig. III. 4	Graphe présentant l'effet négatif de la cire d'abeille sur la stabilité de l'émulsion et l'absence de l'effet du beurre de karité ainsi que l'absence d'interaction entre les deux.	58
Fig. III. 5	Graphe présentant l'effet positif de l'alcool cétylique sur la stabilité de l'émulsion	58
Fig. III. 6	Présentation graphique des valeurs de pH des formules stables préparées à base d'olivate de potassium et cire émulsifiante respectivement	59
Fig. III. 7	Présentation graphique des valeurs de la conductivité des formules stables à base d'olivate de potassium et de la cire émulsifiante, respectivement	61
Fig. III. 8	Présentation graphique des indices de crémage de différentes formules instables préparées par l'olivate de potassium et la cire émulsifiante, respectivement.	62

Liste des photos

	Chapitre II Matériels et Méthodes	
photo II.1	Les extraits huileux de cannelle et du soufre.	41
photo II.2	Chauffage des deux phases de l'émulsion.	46
Photo II.3	Les étapes de préparation d'une émulsion à chaud.	46
Photo II.4	Agitation et refroidissement de l'émulsion.	46
photo II.5	Les compositions de la crème anti acnéique (huile : de cannelle, de soufre, d'argan, de nigelle, huile essentielle d'arbre de thé).	49
Chapitre III Résultat et discussion		
photo III.1	Changement des textures des formules 2 et 7 après l'ajustement de pH dans les émulsions à base de la cire émulsifiante.	60
photo III.2	L'aspect de l'émulsion après dilution dans l'eau.	60
Photo III.3	Le test bleu de méthylène.	61
photo III.4	Observation de l'influence de l'air sur les différents échantillons des émulsions préparées (a) F3 olivate de potassium (b) F4 cire émulsifiante (c) F4 olivate de potassium (24h) (d) F3 cire émulsifiante (24h).	64
photo III.5	L'apparence de la crème anti-acné préparée.	65
photo III.6	L'aspect de la crème après dilution dans l'eau.	65
photo III.7	L'effet de l'utilisation de la crème anti-acné ((a) avant	68

	l'utilisation, (b) après l'utilisation).	

Liste des tableaux

	Chapitre I Etude bibliographique	
Tableau I.1.	Place des émulsions au sein des systèmes dispersés	4
Tableau I. 2	Les deux types d'émulsion simple	4
Tableau I.3	Classification des émulsions selon la taille des gouttelettes	6
Tableau I.4	Aspect des émulsions selon la taille de gouttes	6
Tableau. I.5	Type d'émulsion en fonction de la concentration	7
Tableau. I.6	Exemples d'ingrédients de la phase huileuse	14
Tableau. I.7	Rôle des tensioactifs en fonction de leur HLB	16
Tableau I.8	Caractéristiques de la peau normale.	30
Tableau. I.9	Caractéristiques de la peau grasse	30
Tableau I.10	Caractéristiques de la peau sèche	30
	Chapitre II Matériels et Méthodes	
Tableau II. 1	Matériels utilisé.	37
Tableau II. 2	Les huiles utilisées.	38
Tableau II. 3	Les émulsifiants.	39
Tableau II.4	Autres additifs.	39
Tableau II.5	Les phases et composition des émulsions à préparer.	42
Tableau II. 6	La matrice expérimentale montrant les différentes compositions des émulsions à préparer en utilisant les deux émulsifiants préparés dans notre travail.	44
	Chapitre III Résultat et discussion	
Tableau III.1	caractères organoleptiques de différentes formules	53

	préparées à base d'olivate de potassium et de la cire émulsifiante.	
Tableau III.2	Etude de stabilité, des formules préparées, par centrifugation à 6000 tr/mn	54
Tableau III.3	Concentrations des émulsions préparées.	62
Tableau III.4	Etude de la stabilité à la température de stockage.	63
Tableau III.5	Caractéristiques physicochimiques de la crème anti-acné.	66
Tableau III.6	Résultats d'étude de stabilité accélérée et de pH de la crème anti-acné.	66
Tableau III.7	Résultats et remarques des consommateurs pour l'utilisation de la crème anti-acné préparée.	67

Chapitre I

Etude bibliographique

Les émulsions sont des systèmes qui suscitant aujourd'hui un intérêt considérable dans notre vie quotidienne, c'est une forme largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels, sous forme des produits consommables dans le domaine agroalimentaire (sauces, produits laitiers…), cosmétique (crèmes hydratantes, dentifrice…), pharmaceutique (encapsulation des principes actifs…), génie pétrolier et travaux publics (faciliter l'écoulement de substances intrinsèquement très visqueuses).

Les émulsions sont des formulations thermodynamiquement instables. L'étude de leur stabilité présente un intérêt fondamental.

Dans cette partie de notre travail, nous présenterons l'étude bibliographique qui regroupe les notions générales sur les émulsions, les principales caractéristiques, les différents mécanismes d'instabilités, les émulsifiants, la formulation et ses principales contrôles.

Définitions d'émulsion

Une émulsion est un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre, sous une forme plus ou moins stable (figure I.1) (Doumeix, 2011). Est une dispersion d'un liquide non miscible en petites gouttelettes appelé phase dispersée, dans un autre liquide non miscible appelé phase continue (Chadli, 2019).

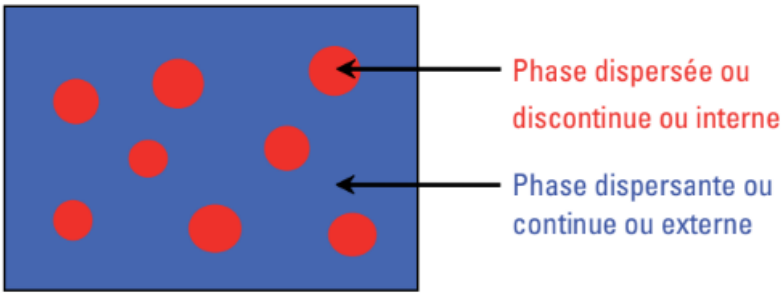


Fig. I.1. Représentation d'une émulsion phase dispersée et phase dispersante (Doumeix, 2011).

Pour que l'émulsion soit durable, il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant ou émulsifiant. Son rôle est de stabiliser le système dispersé en inhibant les phénomènes de dégradation (Rahmouni, 2016).

La dispersion d'une phase dite interne dans une autre dite externe ne donne pas toujours une émulsion sa dépend de l'état physique de ces deux phases le (tableau I.1) montre le résultat de cette dispersion.

Tableau. I.1. Place des émulsions au sein des systèmes dispersés (Doumeix, 2011).

Etat physique de la phase dispersée	Etat physique de la phase dispersante	Résultat de la dispersion
Liquide	Liquide	Emulsion
Solide	Liquide	Suspension
Liquide	Gaz	Aérosol
Solide	Gaz	
Gaz	Liquide	Mousse

I.2. Classification d'émulsion

I. 2. 1. Selon la fraction volumique

Les émulsions sont classées selon la fraction volumique de phase dispersée (Φ) : les émulsions sont considérées comme diluées si la fraction volumique (Φ) est inférieure à 5%, et comme concentrées lorsqu'elle est supérieure ou égale à 74%, cette valeur correspond à la fraction volumique de l'empilement compacte de sphères indéformables de même taille. Ces émulsions peuvent atteindre des valeurs de 99%, c'est Pourquoi elles sont dénommées émulsions très concentrées (Benmeziane, 2013).

I.2. 2. Selon le type d'émulsions

I. 2.2.1. Émulsion simple : elle est définie comme étant un liquide monophasique dispersé dans un autre liquide (figure I.2 et tableau I.2) (Rahmouni, 2016).

Tableau I. 2. Les deux types d'émulsion simple (Rahmouni, .2016).

Phase dispersante	Phase dispersée	Sens de l'émulsion
• Emulsion huile dans eau (Emulsion de type aqueux ou Emulsion à eau externe).	Hydrophile	Lipophile
• Emulsion eau dans huile (Emulsion de type huileux ou Emulsion à huile externe).	Lipophile	Hydrophile

- Émulsion simple : Il s'agit de gouttes d'eau dispersées dans l'huile (E/H);
- Emulsion inverse : Il s'agit de gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau (H/E).

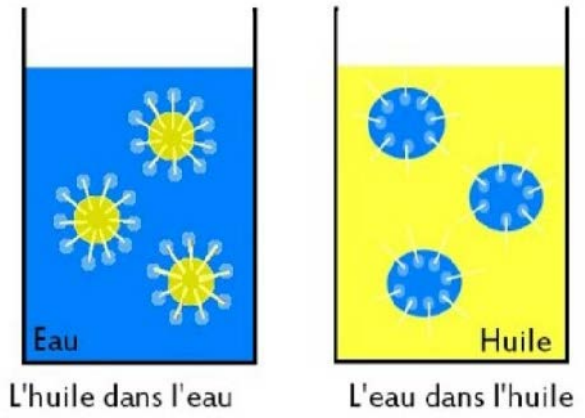
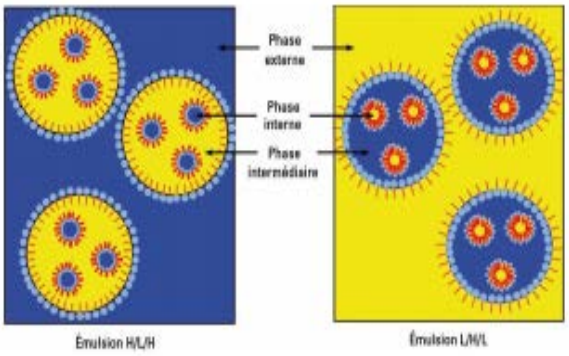


Fig. I. 2. Types d'une émulsion simple (https://sites.google.com/site/tpelescosmetiquescdg/home/composition-des-soins-hydratants).

.

I.2. 2. 2. Emulsion multiple : Il s'agit de l'émulsion d'émulsions ou dispersion d'émulsion (figure I.3) (Rahmouni, .2016)**.**

- Emulsion L/H/L : c'est la dispersion d'une émulsion H/E dans une phase aqueuse.
- Emulsion H/L/H : c'est la dispersion d'une émulsion E/H dans une phase huileuse (Doumeix, 2011).



- **Fig. I. 3. Types d'émulsions multiples : H/L/H et L/H/L (Rahmouni, 2016).**

I.2. 3. Selon la taille des gouttelettes

Les émulsions sont classées en fonction de la taille des goulettes de la phase dispersée en 3 principaux types (tableau I.3) (Rahmouni, 2016) :

- ✓ Macro émulsion ;
- ✓ Mini émulsions ou nano émulsions ;

- ✓ Micro émulsion.

Tableau I.3. Classification des émulsions selon la taille des gouttelettes (Rahmouni, 2016).

Type	Taille des gouttelettes	Caractéristiques
Macro émulsion	1 à 10 µm	Un liquide immiscible dispersé dans un autre liquide sous forme de gouttes, une émulsion grossière à aspect blanc laiteux.
Mini émulsions ou nano émulsions	0.1 à 1 µm	Emulsion blanche dont le diamètre varie entre 0.5-1 µm. Emulsion graisse dans le diamètre entre 0.1-0.5 µm
Micro émulsion	≤0.1 µm	La dispersion est dotée d'une thermodynamique stable, transparente à semi-transparente

.

I.3. Description d'émulsion

I. 3. 1. Aspect, l'aspect des émulsions dépend de trois paramètres :

- La taille des gouttelettes de la phase dispersée ;
- La concentration de l'émulsion ;
- Le rapport d'indice de réfraction entre la phase dispersante et la phase dispersée.

L'aspect des émulsions dépend du rapport entre la lumière transmise et la lumière diffusée. Plus les gouttelettes sont grosses, Plus la diffusion est importante et plus l'émulsion présentera un aspect opalescent, blanc. Dans le cas des microémulsions, le système est translucide (tableau I.4) (Stauffer, 2014).

Tableau I. 4. Aspect des émulsions selon la taille de gouttes (Stauffer, 2014).

Taille des goutteles	Aspect d'émulsion
> 100 µm	Gouttes visibles
10-100 µm	Blanc laiteux
0.1-10 µm	Opalescent
<0.1 µm	Translucide

I.3. 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 phase dispersée ou taux de rétention.

$$\Phi = VD/VD+VC$$

VD : Le volume de la phase dispersée.
VC: Le volume de la phase continue.

Ce paramètre est déterminant par la stabilité de l'émulsion, sa fabrication et ses propriétés macroscopique. En effet, il est présentatif des interactions observées entre gouttelettes. Trois types d'émulsions sont définis par ce paramètre (tableau I.5) (Belhadj et al, 2014).

Tableau. I.5. Type d'émulsion en fonction de la concentration (Belhadj et al, 2014).

	Type de l'émulsion
< 0.2	Emulsion diluée
0.74<Φ<0.3	Emulsion concentrée
>0.74	concentrée Emulsion très

I.3. 3. Granulométrie

La granulométrie définit la taille des gouttelettes de la phase dispersée. On définit une distribution de taille et un diamètre moyen (Belhadj et al, 2014).

On peut distinguer deux types d'émulsions : les émulsions monodisperses et polydisperses. Une émulsion monodisperses contient une seule population de gouttelettes de même taille alors qu'une émulsion polydisperse contient plusieurs populations de tailles différentes (Cuallet et al, 2017).

L'une des notions importantes pour définir la granulométrie de l'émulsion est le diamètre moyen. Il est le plus sensible à la présence des grosses particules. Le suivi de ce paramètre permet de mettre en évidence les phénomènes de floculation ou de crémage. Il permet donc de vérifier la stabilité de l'émulsion (Stauffer, 2014).

I. 3. 4. Aire interfaciale

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

$$A=\pi.d_{32}^2$$ (Belhadj, 2014).

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

a=6Φ.d_{32}(Doumeix, 2011).

Cette grandeur conditionne la quantité d'émulsifiant et l'énergie à fournir pour l'émulsification. Plus l'aire interfaciale est élevée, plus le procédé a été efficace (Doumeix, 2011).

I.3. 4. Rhéologie

La rhéologie étudie l'écoulement des matériaux soumis à des contraintes mécaniques. Les deux comportements extrêmes sont celui du solide purement élastique qui ne s'écoule pas et celui du fluide idéal dit newtonien.

Les émulsions ont un comportement intermédiaire ; elles présentent une résistance à l'écoulement donc elles sont visqueuses et peuvent subir des déformations réversibles donc elles sont élastiques : elles sont dites viscoélastiques.

La viscosité d'une émulsion détermine son conditionnement, sa facilité d'utilisation et certaines de ses propriétés sensorielles. C'est donc un paramètre clé, déterminé par la composition et la structure de l'émulsion (Doumeix, 2011).

La rhéologie des émulsions est une caractéristique très importante qui d'une manière générale, est tributaire des propriétés suivantes :

- La fraction volumique de la phase dispersée ;
- La nature et la concentration de l'agent émulsifiant ;
- La taille moyenne des particules et leur distribution granulométrique ;
- La viscosité de la phase continue et, à un degré moindre, celle de la phase dispersée ;
- La tension interfaciale eau/huile (Ferarsa et al. 2011).

I. 4. Application d'émulsion

I. 4. 1. Les émulsions dans le domaine de l'agroalimentaire

Les émulsions directes sont utilisées pour l'encapsulation de composés lipophiles. De même, les émulsions multiples ont également, de nombreuses potentialités d'application pour encapsuler et protéger des composés hydrophiles, comme des parfums volatils, pour améliorer la sensorialité de certains aliments, ainsi que pour masquer le goût désagréable de certaines molécules. Elles peuvent aussi être utilisées pour l'élaboration de produits allégés en matières grasses, l'eau interne permettant de réduire la quantité d'huile utilisée tout en préservant la texture (Protat, 2016).

I. 4. 2. Les émulsions dans le domaine des cosmétiques

La forme émulsion présente plusieurs avantages pour un produit cosmétique, principalement :

- Possibilité d'appliquer simultanément des ingrédients liposolubles et hydrosolubles ;
- Facilité l'utilisation ;
- Contact avec la peau agréable et efficace (facilité d'étalement) (Doumeix, 2011)

I. 4. 3. Les émulsions 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 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 (Stauffer, 2014).

I.4. 4. Autres domaines d'application des émulsions

Dans le domaine pétrolier, les émulsions stimulables sont très étudiées pour la récupération assistée du pétrole. En effet, l'injection sous haute pression d'une solution aqueuse contenant un émulsifiant permet de récupérer l'huile bloquée dans les porosités de la roche sous forme d'une émulsion directe. L'utilisation d'émulsifiants stimulables, permet ensuite de casser cette émulsion afin de récupérer le pétrole. Dans le secteur du bâtiment et des revêtements routiers, les émulsions sont utilisées pour manipuler plus facilement des fluides très visqueux comme le bitume. En agriculture, les émulsions sont utilisées pour formuler des substances actives telles que des pesticides ou des herbicides (Protat, 2016).

I.5. Phénomène de stabilité/instabilité d'émulsion

I. 5. 1. Stabilité d'une émulsion

Les émulsions sont thermodynamiquement instables à cause de leur décomposition résultante d'une diminution d'énergie libre (égalité des potentiels chimique entre deux phases). Sa stabilité revêt plusieurs aspects, physique, chimique et microbiologique.

I. 5. 1. 1. Stabilité chimique : implique que la coexistence des ingrédients de la formulation n'interagit pas entre eux pour affecter la qualité d'émulsion (Amrouche, 2019).

I. 5. 1. 2. Stabilité microbiologique : l'émulsion ne doit pas être un milieu de culture de levures, moisissures et germes bactriens.

I. 5. 1. 3. Stabilité physique : peut être stable physiquement, l'émulsion ne montre pas une séparation de phases qui représente des différents types d'instabilité physique (Chadli, 2019).

I. 5. 2. Instabilité physique

I. 5. 2. 1. Phénomène de crémage et de sédimentation

Ce mécanisme résulte de la différence de densité entre la phase dispersée et la phase continue. On parle de crémage quand il s'agit d'une ascension de la phase dispersée et de sédimentation quand la phase dispersée chute. C'est un phénomène réversible (Adali et al, 2015), (figure I.4) (Cuallet et al, 2017).

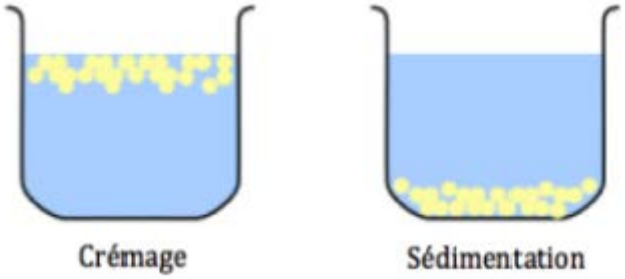


Fig. I. 4. Schéma descriptif des phénomènes de crémage et sédimentation (Cuallet et al, 2017).

On peut éliminer le phénomène de crémage par l'augmentation de la viscosité et la diminution de la différence de la masse volumique et de rayon moyen des gouttelettes (Chadli, 2019).

I. 5. 2. 2. Phénomène de floculation

Ce phénomène se produit en raison de l'agrégation de gouttelettes résultant d'interactions attractives, comme il est indiqué dans la (figure I.5) (Cuallet et al, 2017).

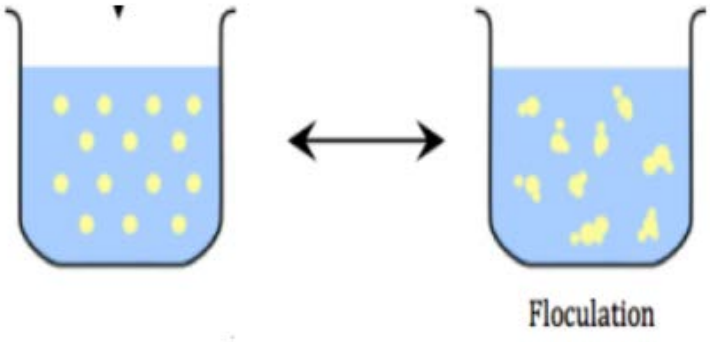


Fig. I. 5. Schéma descriptif d'un phénomène de floculation dans une émulsion (Cuallet et al, 2017).

La floculation se produit lorsque les forces de répulsion sont insuffisantes pour garder les gouttes loin à des distances ou les forces d'attraction de Van Der Waal sont dominantes. La floculation peut être « forte » ou « faible », selon l'ampleur de l'énergie attrayante (Chadli, 2019).

I. 5. 2. 3. Phénomène de coalescence

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

Les forces hydrodynamiques sont responsables de l'écoulement du liquide entre les gouttelettes et de la déformation de ces dernières. Les forces de surface peuvent soit s'opposer à ces phénomènes lorsqu'elles sont assez fortes soit les favoriser lorsqu'elles sont plus faibles (Kara et al, 2017), (figure I.6) (Dupont, 2017).

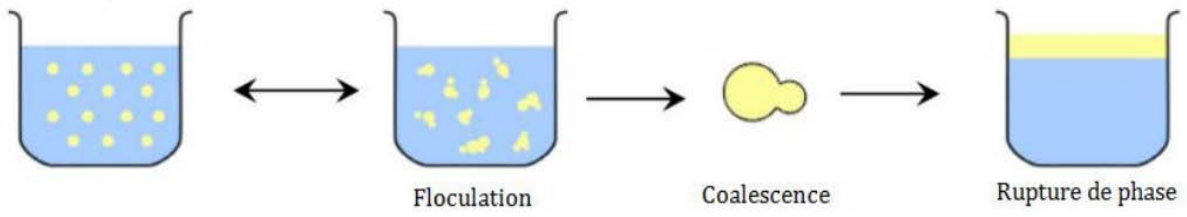


Fig. I. 6. Schéma descriptif du phénomène de coalescence dans une émulsion (Dupont, 2017).

I. 5. 2. 4. Murissement d'Ostwald ou diffusion moléculaire

On parle ici de murissement car lors de ce phénomène, les gouttelettes les plus petites diffusent dans les plus grosses, au travers de la phase continue (figure I.7) (Dupont, 2017).

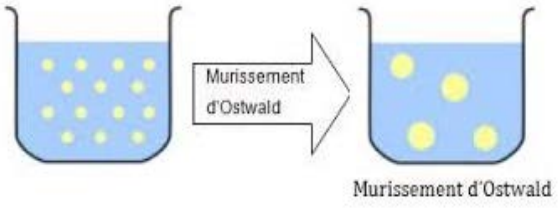


Fig. I.7.Schéma descriptif de phénomène de murissement d'Ostwald dans une émulsion (Dupont, 2017).

Ce phénomène est dû à la différence de pression à l'intérieur des gouttes et plus particulièrement à la pression de Laplace s'exerçant à l'interface de la goutte. Il peut être maitrisé grâce à :

- Une homogénéisation de la taille des gouttelettes ;
- Il peut être retardé ou interrompu par l'addition de composants qui sont pauvres ou insolubles dans la phase continue (Dupont, 2017).

I. 5. 2. 5. Phénomène d'inversion de phase

L'inversion de phase est la transformation de l'émulsion H/E à l'émulsion E/H, ou l'inverse. Ce phénomène d'inversion de phase (figure I.8) (Dupont, 2017).

Peut modifier les propriétés physico-chimiques de l'émulsion. Cette dernière peut être maitrisée en contrôlant la concentration de l'émulsion, la température, le type et la concentration de l'émulsifiant (Chadli, 2019).

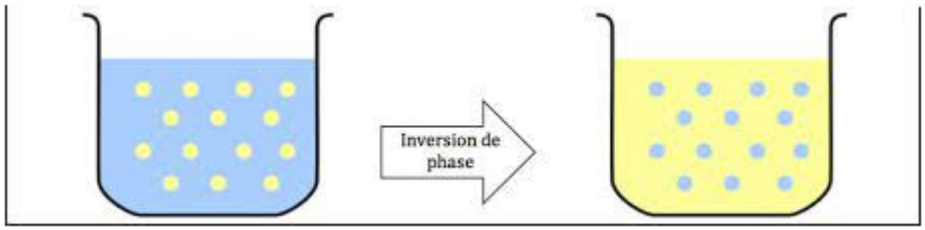


Fig. I.8. Schéma descriptif du phénomène de l'inversion de phase dans une émulsion (Dupont, 2017).

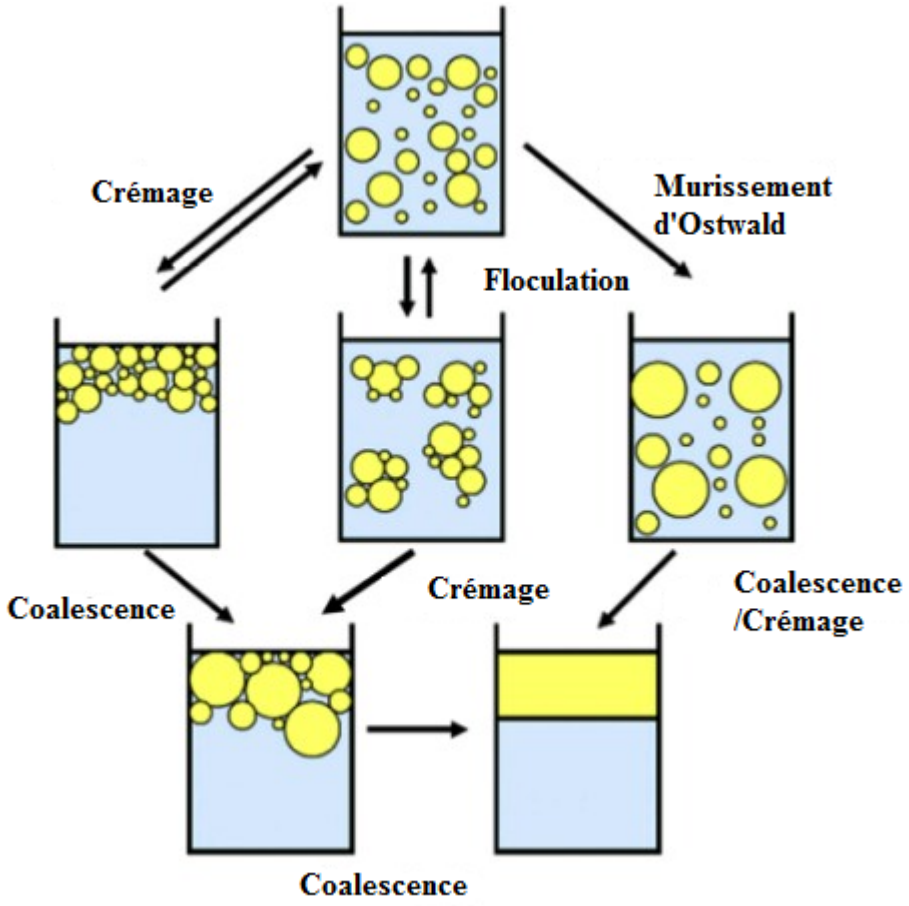


Fig. I.9.Les différentes formes d'instabilité d'une émulsion (Yamashita et al, 2017).

I. 6. Composition d'émulsion

I. 6. 1. Phases huileuse

Appelée également phase grasse, phase lipophile ou phase organique, est généralement constituée d'un mélange d'ingrédients d'origine variées (Adali et al, 2015). Elle peut être composée d'huiles, de graisses et/ou de cires qui, à température ambiante, se trouvent respectivement sous forme liquide, semi-solide et solide. Des substances synthétiques peuvent être Utilisées (tableau I.6) (Dupasquier et al, 2015).

Tableau.6. Exemples d'ingrédients de la phase huileuse (Dupasquier et al., 2015)

Origine	Cires	graisses	Huiles
Animale	Cire d'abeille Blanc de baleine	Lanoline	Huile de baleine, de foie de requin
Végétale	Cire de carnauba	Beure de cacao Beure de karité	huile d'arachide, d'olive, d'amande, de soja…
Végétale	Paraffine	Vaseline	Vaseline Paraffine
Synthétique	Esters gras	Esters gras	Esters et alcools gras huiles de silicone

I. 6. 2. Phase aqueuse

Appelée phase hydrophile contient l'eau et divers composants hydrosolubles (Adali et al, 2015). Selon le domaine d'application (alimentaire, cosmétique, ou pharmaceutique) et le type d'émulsion, différents substances peuvent ajoutées dans la phase lipophile ou hydrophile afin de conférer au produit diverses propriétés. Ces différents ingrédients ce distribuent entre les deux phases en fonction de leur solubilité.

I. 7. Molécules stabilisant les émulsions

I. 7. 1. Stabilisateurs

Les agents stabilisants jouent un rôle essentiel dans la formation et la conservation des émulsions. Nous présentons ici quelques notions des stabilisants qu'il est utile de connaître pour bien aborder l'émulsification :

- Agent émulsifiant : Substances ajoutées à l'émulsion, constituées d'agents tensioactifs favorisant la formation de mélanges intimes entre des liquides non miscibles (exemple : propylène glycol myristate) ;
- Agent absorbant : Substances ajoutées à l'émulsion pour absorber des substances hydrosolubles et/ou liposolubles, qui seraient dissoutes ou finement dispersées (exemple : magnésium aluminium silicate) ;
- Agent de contrôle de viscosité : Substances ajoutées aux produits afin d'augmenter ou de diminuer la viscosité du produit fini (exemple : carbomer) ;
- Liants : Substances ajoutées pour conférer une cohésion accrue au produit (exemple : methylcellulose) ;
- Opacifiants : Substances ajoutées à l'émulsion transparentes ou translucides afin de la rendre plus résistantes à la pénétration de la lumière visible et du rayonnement proche de celle-ci (exemple : magnésium aluminium silicate, calcium carbonate) ;
- Agent antistatique : Substances ajoutées à l'émulsion pour réduire l'électricité statique en neutralisant la charge électrique présente sur une surface donnée (exemple : hydroxypropyl gaur) (Belhadj et al, 2014).

I. 7. 2. Emulsifiants

I. 7. 2. 1. Définition

Les émulsions conventionnelles sont des systèmes thermodynamiquement instables qui se séparent plus ou moins rapidement en deux phases. On parle de systèmes hors équilibre. En raison de cette instabilité, les émulsions industrielles comportent toujours des émulsifiants, formant un film interfaciale, ou film mince, autour des globules de phase dispersée. Il s'agit le

plus souvent de petites molécules amphiphiles appelées tensioactifs, surfactifs ou agents de surface (Doumeix, 2011).

I. 7. 2. 2. Tensioactifs

Les tensioactifs sont ses molécules organiques amphiphiles, comportant deux parties bien distinctes : une tête polaire hydrophile, qui présente une forte affinité pour les molécules d'eau et une queue apolaire hydrophobe (lipophile) (figure I.10)(Doumeix, 2011), que les molécules d'eau ont plutôt tendance à fuir. La tête hydrophile est généralement constituée d'un ion ou d'un groupement possédant un moment dipolaire et la queue hydrophobe d'une ou de plusieurs chaines aliphatiques (Adali et al, 2015).

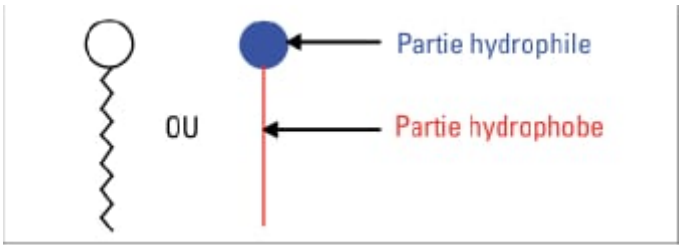


Fig. I.10. Schématisation classique d'un tensioactif (Doumeix, 2011).

Remarque :

Tous les tensioactifs (TA) ne sont pas utilisés comme émulsifiants par exemple comme les TA amphotères.

I. 7. 2. 2. 1. Classification chimique des tensioactifs

- ✓ **Les tensioactifs ioniques**

La charge des groupements ionisables dépend du pH. Les tensioactifs ioniques ne sont donc utilisables que dans certaines conditions, ce qui rend leur utilisation moins courante que les tensioactifs non ioniques (Stauffer, 2014).

Les tensioactifs anioniques et cationiques :

- Sont incompatibles (si on les mélange, ils forment un complexe insoluble) ;
- Ne sont actifs qu'à certain pH (alcalin pour les anionique, acide pour les cationique) (Doumeix, 2011).

- ✓ **Les tensioactifs non ioniques**

Les tensioactifs non ioniques, dont la forme est indépendante du pH, sont les plus utilisés. Ils sont généralement classés en fonction de la nature de la liaison qui unit le pole hydrophile au pôle hydrophobe (Belhadj et al, 2014). Se sont donc d'excellents candidats

pour les formulations complexes. Les tensioactifs non ioniques sont émulsionnants, solubilisant et mouillants (Benmeziane, 2013).

L'un des motifs les plus répandus parmi les tensioactifs non ioniques

I. 7. 2. 2. 2. Classification physico-chimique des tensioactifs :

Les tensioactifs peuvent également être classés en fonction de leurs propriétés physicochimiques. Ces propriétés sont exprimées au travers d'un nombre adimensionnel : le HLB (Balance hydrophile lipophile) (Stauffer, 2014). Il permet de choisir le surfactant en fonction du sens de l'émulsion choisi et d'estimer le rapport hydrophile/hydrophobe, il à été développé par Griffin en 1949 (Chadli, 2019).

Les rôles qui peuvent être joués par les tensioactifs en fonction de leur HLB sont déterminés par une échelle de 1 à 20. Lorsque la valeur de HLB est élevée (≥8), la fraction hydrophile est prédominante, dans ce cas le tensioactif joue un rôle d'émulsifiant H/E. Par contre s'il est faible (≤8) la molécule est plus lipophile qu'hydrophile et son rôle dans ce cas est émulsifiant E/H (Chadli, 2019), (tableau I.7) (Belhadj et al., 2014).

Tableau I.7. Rôle des tensioactifs en fonction de leur HLB (Belhadj et al., 2014).

	Rôle
3-6	Emulsifiant E/H
7-9	Mouillant
8-18	Emulsifiant H/E
15-18	Solubilisant

- **Polyosides**

La majorité des polyosides naturels sont hydrophiles. Les polyosides émulsifiants sont obtenus par greffe sur des polymères hydrophiles de groupements hydrophobes. C'est le cas de certains amidons ou celluloses modifiés. L'activité interfaciale de ces molécules restant faible, elles doivent être utilisées à forte concentration pour produire des émulsions stables (Doumeix, 2011).

- **Cristaux liquides**

Il peut être intéressant de recourir à des cristaux liquides pour stabiliser les émulsions. Cette stabilisation est aussi une stabilisation d'origine entropique (stérique), des cristaux liquides se formant à l'interface et créant une barrière qui inhibe de manière importante le phénomène de coalescence (Belhadj et al., 2014).

- **Solide finement divisées**

Des solides pulvérulents, insolubles dans les deux phases, peuvent agir comme émulsifiants en se positionnant sur la membrane impliquée dans la coalescence. On parle parfois de raidisseurs d'interface. Les émulsions dépourvues et stabilisées par des particules solides sont appelées émulsion de Pickering. Les substances utilisées sont généralement d'origine minérale comme talc (Doumeix, 2011).

I. 7. 2. 3. Rôle d'émulsifiant

Généralement l'émulsifiant peut agir sur la stabilité d'une émulsion de trois façons:

1. Soit en diminuant la tension interfaciale entre les deux liquides. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification.
2. Soit en augmentant la viscosité de la préparation, cas d'une gomme par exemple.
3. Soit en agissant à la fois sur la tension interfaciale et sur la viscosité, c'est ce qui se produit lorsqu'on met un surfactif non-ionique en grosse excès; une partie agit à l'interface, pour baisser la surface interfaciale et l'autre augmente la viscosité de la phase aqueuse dispersante (Benmeziane, 2013).

I. 7. 3. Additifs de viscosité

Les additifs de viscosité sont des molécules qui stabilisent les émulsions par augmentation de la viscosité de la phase continue (Doumeix, 2011). Les additifs E/H les plus employés sont les hydro colloïdes, ils permettent de stabiliser la phase aqueuse à faible concentration grâce à leurs propriétés épaississantes ou gélifiantes. La plupart sont des glucides (gomme arabique, agar, amidon, mais il existe également des protéines (gélatine) ou des molécules de synthèse (polymères carboxyvinyliques) pouvant remplir ce rôle. Les additifs H/E sont majoritairement synthétiques ou semi-synthétiques (silices colloïdales). Ils sont moins employés que les additifs E/H car les phases huileuses ont une viscosité plus élevée que l'eau et il est souvent plus facile de modifier la composition de la phase grasse plutôt que d'ajouter des additifs de viscosité (Belhadj et al, 2014).

I. 8. Formulation

En fonction de la nature de l'émulsion que l'on souhaite obtenir, la fabrication implique une série de choix tels que :

- Le type d'émulsion (E/H ou H/E) ;
- Les ingrédients (nature des 2 phases, émulsifiants, additifs, etc.) ;
- Le procédé.

I. 8. 1. Règles générales de formulation

I. 8. 1. 1. Choix de la phase huileuse

La sélection des ingrédients de la phase huileuse est la première étape, la phase hydrophile est toujours aqueuse. Elle dépend de facteurs :

- Physico-chimique (propriété des ingrédients déterminant les propriétés de l'émulsion : viscosité, solubilité, point de fusion, etc.) ;
- Réglementaires (ingrédients autorisés ou interdits dans tel secteur) ;
- Economiques (coût des matières premières) ;
- Marketing.

Une fois les ingrédients de base choisis, la formulation consiste à sélectionner les tensioactifs les plus efficaces, c'est-à-dire aboutissant à une forme de stabilité optimale. L'aboutissement du travail du formulateur est la formule de l'émulsion, qui en donne la composition complète (Doumeix, 2011).

I. 8. 1. 2. Choix de tensioactifs

Le choix des tensioactifs est très important car ils assurent la formation et la stabilité de l'émulsion dans le temps, d'un autre côté l'utilisation d'un seul tensioactif n'assure pas toujours une stabilité optimale. Un couple de tensioactif, l'un hydrophile (HLB $\geq$ 10), l'autre hydrophobe (HLB $\leq$ 10), est toujours plus efficace qu'un tensioactif unique, l'un des deux tensioactifs est parfois appelé Co-tensioactif.

L'efficacité des tensioactifs comme émulsifiants est principalement liée à leur action inhibitrice vis-à-vis de la floculation et de la coalescence. Lorsque deux tensioactifs sont utilisés, l'un assure la stabilité de l'interface par diminution de la tension interfaciale, l'autre prévient la floculation par effet électrostatique et/ou stérique. Cependant de nombreuses émulsions commerciales ne comportent qu'un seul tensioactif. De ce fait, l'utilisation de paires de tensioactifs est surtout importante pour la stabilisation des émulsions fines et indispensable pour les microémulsions (Doumeix, 2011).

I. 8. 2. Méthode de formulation d'émulsion

I. 8. 2. 1. Représentation d'un diagramme ternaire ou quaternaire :

Dans les systèmes à 3 constituants, l'eau E, le tensioactif T, l'hydrocarbure (ou huile) H, le mélange sera représenté par un point M situé dans le triangle équilatéral THE (figure I.11) (Guering, 1985) ; les compositions en T, H et E au point M sont données respectivement par MT, Mh et M03B5. Le long de la droite MH, par exemple, le rapport quantité d'eau sur quantité de tensioactif sera constant. Dans les mélanges quaternaires, on doit utiliser un tétraèdre régulier E, T, H et A (alcool). On peut se ramener à une représentation plane en

s'intéressant à des coupes du tétraèdre par des plans, cette représentation est appelée pseudo ternaire (Guering, 1985).

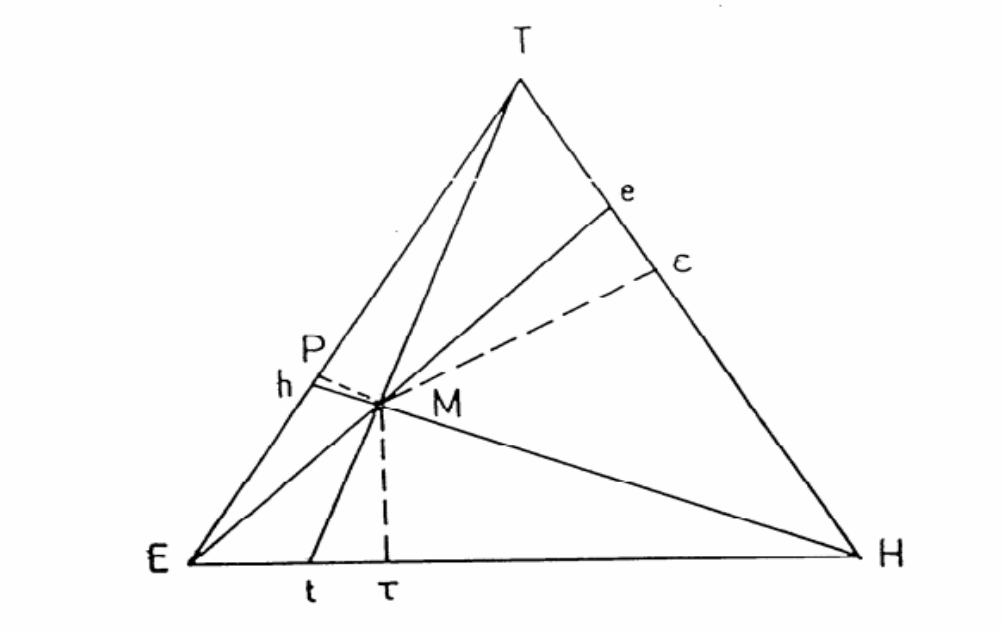


Fig. I.11.Représentation d'un diagramme de phase ternaire. E : eau - H : huile- T : tensioactif (Guering, 1985).

- **Exemple de diagramme ternaire :** ce procédé, parfois compliqué, nécessite la préparation de trois solutions initiales voir la (figure I.12) :

-un isotrope aqueux ;

-un isotrope huileux ;

-une mésophase cristalline.

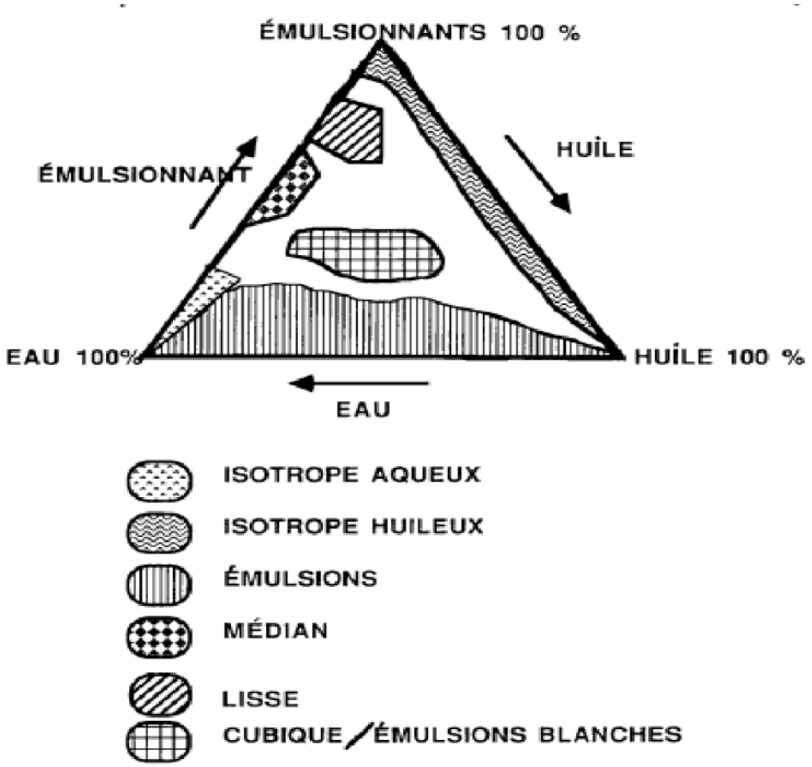


Fig. I.12. Représentation schématique d'un diagramme de phase ternaire de type eau / huile / émulsionnant (https://www.google.com. Représentation schématique d'un diagramme de phase ternaire de type eau/huile émulsionnant)

I. 8. 2. 2. Méthode HLB

Pour formuler des émulsions stables, la méthode HLB est très utilisée. Elle ne prend en compte que l'importance relative du pôle hydrophile et du pôle hydrophobe. La méthode HLB est basée sur la classification des tensioactifs hydrophile croissante et sur l'utilisation de règles simples de calcul des propriétés des mélanges de tensioactifs .Le principal avantage du HLB est son additivité, très utile lorsque deux tensioactifs doivent être utilisés en mélange pour obtenir une formulation stable. En effet, il existe un HLB requis par la phase hydrophobe pour une stabilité optimale (les émulsions pharmaceutique). Cependant, cette méthode néglige beaucoup de paramètres comme la température, la force ionique ou la stabilité de l'interface. De plus, l'efficacité du procédé n'est pas prise en compte non plus. Il est donc indispensable de réaliser des essais de formulation (Stauffer, 2014).

I.8. 2. 3. Méthode HLD

La défiance hydrophile-lipophile (HLD), est un nombre sans dimension qui traduit l'écart d'une formulation donnée à la formulation optimale. Les temps qui augmentent la valeur

HLD accroissent l'affinité du surfactif pour l'huile, tandis que les termes qui la diminuent, augmentent l'affinité du surfactif pour l'eau .Le HLD est un concept global qui prend en compte toutes les contributions physico-chimiques de la formulation, comme la nature des phases, la température du système ou le type de surfactif utilisé. De plus, le HLD est une expression numérique qui permet de faire des calculs et de prédire les compensations entre les différentes variables. Les valeurs numériques des paramètres nécessaires dans les équations sont données dans la littérature (Belhadj et al, 2015).

I.8. 3. Emulsification

Généralement, l'émulsification se décompose en deux étapes successives : d'abord une étape de dispersion-mélange, que l'on appelle pré-émulsification et qui va conduire à une simple mise en suspension des gouttelettes de la phase dispersée vers la phase continue (gouttes de l'ordre de 100 μm), puis une étape dite d'homogénéisation dont le but est de réduire la taille des gouttes de façon à conférer à l'émulsion les propriétés requises et une stabilisation (Pierat, 2010). La préparation d'une émulsion nécessite un travail bien précis pour réduire la phase en petites gouttelettes et les disperser dans l'ensemble de cette phase. L'addition d'agents émulsifiants non seulement réduit ce travail, mais stabilise également l'émulsion finale (Felton, 2013).

- **Emulsification par agitation mécanique**

Étapes de fabrication : les différentes étapes de fabrication d'une émulsion sont données sur (figure I.13).

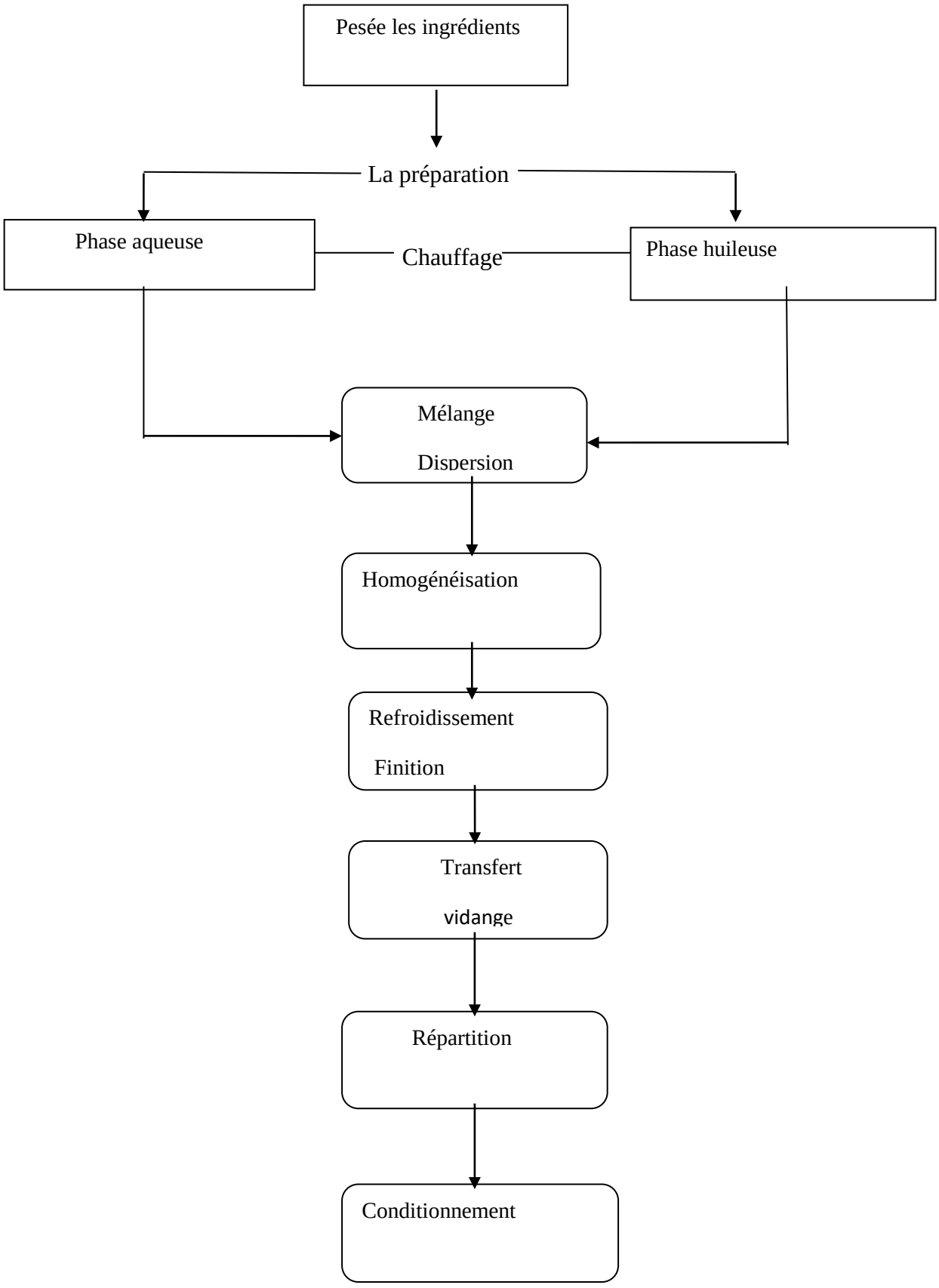


Fig. I.13. Etapes de fabrication d'une émulsion.

Préparation des phases aqueuse et huileuse

Le but de cette étape est de conditionner les phases aqueuse et huileuse avant l'émulsification. La phase huileuse, corps gras parfois pâteux ou même solide, doit être chauffée (entre 70 et 90 °C) afin d'atteindre une viscosité permettant de rendre aisée sa manipulation. Le ou les émulsifiants sont ajoutés durant cette étape. L'opération se déroule dans une cuve agitée munie d'une hélice ou d'une turbine, à laquelle on ajoute un mobile permettant d'assurer un bon transfert thermique (ancre, par exemple). Pour la phase aqueuse, une turbine ou une hélice peut être utilisée à des températures variant de 30 à 90°C (Ouatas et al., 2020).

Mélange – Dispersion

La nature de la dispersion créée dépend de la formulation mais également du mode opératoire et de la façon dont la phase dispersée est introduite dans la phase continue. Cette opération se déroule dans une cuve équipée de mobiles radiaux dont le rôle consiste en la simple mise en suspension des gouttes, ce qui conduit à une granulométrie relativement élevée (autour de 100 μm), on utilise un dépresseur (Ouatas et Mansouri, 2020).

- **Disperseurs**

Le but de ces appareils est de créer un bon cisaillement pour favoriser la rupture des gouttes tout en assurant une bonne circulation, afin de fournir une distribution assez étroite car lorsque les gouttes s'éloignent de l'agitateur elles ont tendance à coalescer. Les mélangeurs à hélice et turbine qui ont une hélice attachée à un arbre entraîné par un moteur électrique sont pratiques et portables et peuvent être utilisés à la fois pour remuer et émulsifier. Ils sont utiles pour préparer des émulsions (Le Hir et al, 2001).

Homogénéisation

Cette étape est essentielle pour obtenir une émulsion fine et stable. On recherche alors un cisaillement maximal par l'emploi d'une turbine, d'un système rotor-stator (exemple : moulin colloïdal), d'un homogénéiseur haute pression. On peut aussi mettre à profit les phénomènes de cavitation (exemple : ultrasons).

- **Homogénéiseur**

L'homogénéisation des dispersions doit permettre de conférer au produit fini la granulométrie et la stabilité requise. La taille des gouttes de l'ordre 10 à 100 μm obtenu lors de l'étape précédente est ramenée à une valeur inférieure au micromètre Les appareils utilisés présentent comme caractéristiques communes une géométrie complexe forçant le liquide à passer dans une zone confinée ou il subit de très forts gradients de vitesse (Khalil, 2011), exemples dispositif rotor stator (photo I.1).



Fig. I.14. Rotor stator (https://www.google.com/ rotor stator).

Refroidissement – Finition

La vitesse de la taille des gouttes implique un fort cisaillement. Le choix de la méthode et des paramètres opératoires se fait en fonction de la gamme de taille à atteindre et de la viscosité du pré-mélange (Joël, les émulsions); on va donc pouvoir incorporer des additifs de façon à corriger la viscosité, la brillance, la couleur, etc.

- **Emulsification par cavitation**

homogénéisateurs à ultrasons (figure I. 15) la sonication :

Son principe de fonctionnement est basé sur le fait qu'une haute intensité d'ultrason fournit la puissance nécessaire pour disperser une phase liquide (phase dispersé) en petites gouttelettes dans une seconde phase (phase continue).

L'utilisation d'ondes ultrasonores permet la fabrication d'émulsions grâce au phénomène de cavitation. C'est-à-dire, dans la zone de dispersion, l'implosion des bulles de cavitation provoque des ondes de choc très intense dans le milieu liquide et entraîne la formation de jets liquide à haute vitesse. Au niveau de densité d'énergie approprié, l'ultrason permet d'atteindre des tailles de gouttelettes inférieures au micron (microémulsions) (Zongo, 2009).



Fig. I. 15.Homogénéisateur à ultrason (https://www.google.com/Homogénéisateur).

❖ **Emulsification par membranes**

Émulsification membranaire consiste à forcer la phase dispersée à s'imprégner dans la phase continue à travers une membrane ayant une distribution uniforme de taille des pores. La phase dispersée est enfoncée perpendiculairement à la membrane tandis que la phase continue coule tangentiellement à la membrane (figure I.16). Bien que facile, en principe, l'émulsification par membrane dépend de nombreux paramètres tels que les propriétés de membrane, les flux et la formulation influencent la distribution de la taille de l'émulsion. Pour obtenir une émulsion monodisperse, les pores de la membrane doivent eux-mêmes avoir une distribution de taille étroite. Habituellement, la taille des gouttes est proportionnelle à la taille des pores. Le choix de la porosité de la membrane est le résultat d'un compromis: si la densité des pores est trop grande, la coalescence des gouttes fraîchement formée est susceptible de se produire au même titre que l'augmentation de polydispersité, à l'inverse, si la densité des pores est trop faible, le taux de production est insuffisant. Aussi, la phase dispersée ne doit pas mouiller le revêtement de membrane et par conséquent une membrane hydrophile doit être utilisée pour produire une émulsion huile-dans-eau (H/E) (Kaci, 2015).

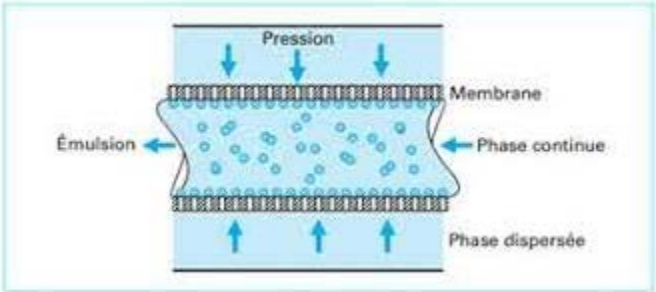


Fig. I.16. Emulsification par membranes (https://docplayer.fr/25004700-Les-emulsions-d-huiles-essentielles-pour-la-sante-animale.html).

.

I.9.Caractérisation d'une émulsion

Comme toute forme galénique, les émulsions sont soumises à un certain nombre de contrôles; nous pouvons tout de même référencer un certain nombre de contrôles qui sont classiquement employés pour les émulsions simples.

I.9. 1. Sens de l'émulsion

Le sens d'une émulsion (E/H ou H/E) peut être déterminé de trois manières.

La conductimétrie est la plus courante. Elle consiste à mesurer la conductivité de la phase continue. Une phase aqueuse contenant un surfactant ionique comme le SDS peut présenter une conductance supérieure ou égale à 1 ms. En revanche, celle d'une phase lipophile est presque nulle. (Belhadj et al, 2015).

La lavabilité à l'eau est un test simple et rapide. Une petite quantité d'émulsion est déposée sur la peau. Si l'émulsion se rince facilement à l'eau, cela signifie qu'elle est de type H/E (Stauffer, 2014).

La méthode des colorants est basée sur la diffusion de poudres de colorants dans un échantillon. Un colorant hydrophile et un lipophile sont utilisés. Le colorant qui réussit à diffuser dans l'émulsion nous informe de la composition de la phase externe (Stauffer, 2014).

I. 9. 2. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique permet de déterminer la taille dispersion des gouttelettes. 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 master size (Malvern) est de diluer l'émulsion dans la phase continue et non dans l'eau distillée (Belhadj et al., 2015).

I.9. 3. Stabilité physique

La stabilité de l'émulsion est étudiée en temps réel et en temps accéléré. La mesure en temps réel consiste à vérifier le maintien de la dispersion dans des conditions normales de stockage afin d'en observer le vieillissement naturel. L'étude en temps accéléré consiste en revanche à stocker la solution dans des conditions de stress (température élevée, variations de température, accélération centrifuge) afin d'observer une démixtion plus rapidement (Stauffer, 2014).

I. 9. 4. Propriétés macroscopiques

Ce test est basé sur le critère suivant:

Aspect: il dépend de la nature des phases constituantes, il peut être brillant, satiné ou mat ou bien transparent, translucide ou opaque.

Consistance: elle revêt différents qualificatifs, il est possible par exemple de décrire une rigidité compacte ou filante ou une gélification, ferme ou tremblante.

Homogénéité : elle est primordiale et doit être vérifiée au niveau de l'aspect qui est lisse ou granuleux et de la couleur (Benmeziane, 2014).

I. 9. 5. Sédimentation forcée

Un échantillon est soumis à une accélération centrifuge constante, de préférence à température fixée. Certaines méthodes proposent de combiner les paramètres en mettant en œuvre des centrifugations pour différentes températures. Les mesures pratiquées au cours des incubations ou après centrifugation sont soit simplement visuelles, soit plus approfondies (mesure de viscosité, de granulométrie, de conductivité) pour identifier les mécanismes en jeu dans la déstabilisation (Doumeix, 2011).

I. 9. 6. Rhéologie

L'étude rhéologique permet de quantifier la viscosité de l'émulsion en fonction des contraintes de cisaillement appliquées (Doumeix, 2011)

I. 9. 7. Texture

Les études de texture comprennent entre autres la fermeté, la cohésion, l'adhérence et l'élasticité (Doumeix, 2011).

I.10.La peau

I.10.1.Définition de la peau

Au premier coup d'œil, la peau n'est que l'enveloppe extérieure de la personne, la mince paroi qui la protège de l'environnement e et de ses agressions. Pourtant, son rôle dans

la vie de l'individu et dans son psychisme excède largement cette apparente superficialité. En effet, la peau est un véritable organe, avec un ensemble de structures et de fonctions complexes qui vont nous permettre de vivre, d'évoluer, d'appréhender le monde extérieure (Neil, 2016). Elle comporte de nombreux éléments, essentiellement répartis dans trois couches superposées qui correspondent, de la surface à la profondeur, à l'épiderme, au derme puis à l'hypoderme, (figure I. 17) (El Kaourib, 2015).

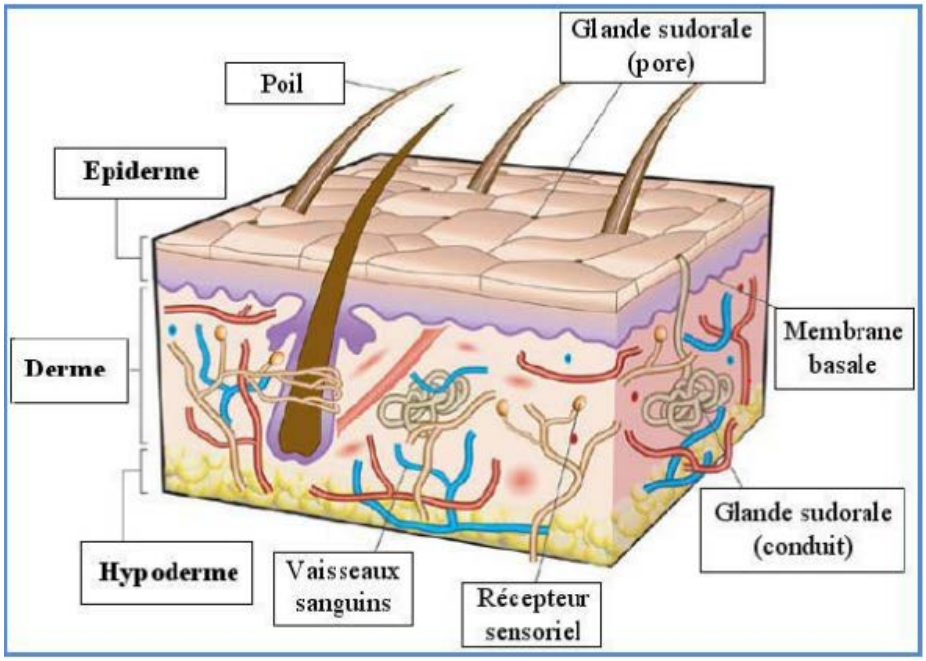


Fig. I. 17 : Présentation schématique de la peau (El Kaourib, 2015).

I.10.2.Les rôles de la peau

I.10.2.1.La protection

La peau a une fonction de barrière mécanique, chimique, thermique et infectieuse. Elle peut amortir les chocs externes et se déformer de façon réversible sous l'effet de pressions extérieures. Elle limite l'absorption des substances étrangères et la perte des substances endogènes (Bejar, 2012).

I.10.2.2.La thermorégulation

La peau est la principale interface par laquelle le corps contrôle sa température interne. Les poils et le tissu adipeux sous-cutané servent d'isolant contre le froid. De plus, un débit sanguin cutané réduit par la vasoconstriction artériolaire permet de minimiser les pertes thermiques (Bejar, 2012).

I.10.2.3.Rôle métabolique

Elle est responsable de la synthèse de la vitamine D et de lipides (Bejar, 2012).

I.10.2.4.L'absorption

On ne peut pas considérer, à notre avis, que l'absorption représente une fonction de la peau, puisque son rôle capital est justement d'empêcher qu'une substance étrangère la traverse et pénètre à l'intérieur de ses tissus. Le mot "absorption" sert en physiologique à désigner "une série d'actes par lesquels Les substances qui étaient extérieures à un organisme vivant pénètrent sans lésions traumatiques, dans l'intérieur de cet organisme" (cheveu rama, 2020). Le sens du toucher dépend des récepteurs sensoriels situés dans la peau, en quantité très variable selon les régions du corps. Assez disséminés dans des zones peu sensibles comme le dos, les récepteurs tactiles sont à l'inverse très nombreux et rapprochés dans des zones très sensibles comme la langue, les lèvres ou l'extrémité des doigts (Larousse, 2009).Ces terminaisons vont permettre la perception de la douleur, des sensations tactiles, de pression et de la chaleur. Ils réagissent chacun à différents stimuli et renvoient l'information au cerveau pour les interpréter.

I.10.2.5.L'hydratation

La peau est composée de facteurs d'hydratation naturels.

I.10.2.6.Rôle sensoriel

Le sens du toucher dépend des récepteurs sensoriels situés dans la peau, en quantité très variable selon les régions du corps. Assez disséminés dans des zones peu sensibles comme le dos, les récepteurs tactiles sont à l'inverse très nombreux et rapprochés dans des zones très sensibles comme la langue, les lèvres ou l'extrémité des doigts (Larousse, 2009).Ces terminaisons vont permettre la perception de la douleur, des sensations tactiles, de pression et de la chaleur. Ils réagissent chacun à différents stimuli et renvoient l'information au cerveau pour les interpréter.

I. 10.2.7. Rôle immunitaire

Défense contre les agressions microbiennes, cicatrisation…etc.

I.10.3. Les types de la peau

On distingue 3 types de la peau

I. 10. 3. 1. La peau normale

C'est la peau jeune, la peau de l'enfant avant la puberté. C'est la peau idéale. Ses caractéristiques sont présentées dans le tableau I.8.

Tableau I.8. Caractéristiques de la peau normale (Lorne, 2009).

Caractéristiques	Besoins
Teint uniforme Grain de peau régulier Lisse Souple et ferme Elastique Douce	Protéger Maintenir le taux d'hydratation

I.10.3.2. La peau grasse

Due à un excès de sébum donc une augmentation de la phase lipidique du film hydrolipidique de surface (tableau I.9) (Lorne, 2009).

Tableau I.9. Caractéristiques de la peau grasse (Lorne, 2009).

Caractéristiques	Besoins
Teint présentant des luisances Grain de peau irrégulier Peau épaisse et confortable pH 6 plus basique que la normale Vieillissement tardif	Resserrer les pores Assainie, purifier Exfolier Acidifier, rééquilibrer le pH

I.10.3.3. Peau sèche

C'est une peau qui manque de sébum. C'est le manque de lipide devient plus important, la peau est dite très sèche (tableau I.10) (Lorne, 2009).

Tableau I.10. Caractéristiques de la peau sèche (Lorne, 2009).

Caractéristiques	Besoins
Teint terne grain de peau fin et régulier peau fine toucher lisse et velouté PH 5	Maintenir le taux d'hydratation Apporter du confort Nourrir Prévenir du vieillissement prématuré

I.10.3.4. Peau mixte

Elle est liée à la localisation des glandes sébacées, qui sont plus nombreuses sur la zone médiane.

I.11.Les huiles

I.11.1.Huile d'argan

I.11.1.1. Définition de l'argan

Le fruit d'arganier est formé d'un péricarpe charnu ou pulpe qui recouvre un noyau très dur (noix d'argan) représentant environ un quart du poids du fruit frais. La noix renferme une à trois amandons albuminées et huileuses (fig. I. 18).

L'huile d'argan est extraite à partir de ces amandons soit de manière manuelle, de façon mécanisée ou industrielle, est constituée essentiellement de la fraction glycéridique (99%) et la fraction saponifiable (1%) (Agouzzal, 2019).



Fig. I. 18. Le noyau de fruit de l'arganier.
(https://lehammambiarritz.fr/largan-tresor-sud-marocain).

I. 11. 1. 2. Propriétés pharmacologiques de l'huile d'argan sur la peau

L'huile d'argan possède des propriétés revitalisantes grâce à sa teneur élevée en acide linoléique. En effet, les acides gras insaturés s'introduisent dans les phospholipides membranaires, hydratent la peau et la nourrissent. L'effet hydratant et restructurant de l'huile d'argan a été confirmé par des tests sur des animaux carencés en acides gras essentiels (AGE). Le traitement par l'huile d'argan contribue rapidement et à long terme la perspiration chez l'animal carencé en AGE, dès le 4ème jour d'application. Il s'agit d'une réelle reconstitution du

stratum corneum. Cet effet hydratant a été confirmé en clinique (Galli et Calder 2009). La carence en AGE, inévitable avec l'âge, cause un vieillissement cutané qui se traduit par un desséchement et une perte d'élasticité de la peau, favorisant ainsi l'apparition des rides. La correction d'une carence en AGE permet de retarder le vieillissement cutané (El Monfalouti, 2013).

I. 11. 2. Huile de cannelle

I. 11. 2. 1. Définition

La cannelle provient de l'écorce du cannelier, appartient à la famille des Lauracées. Les principaux constituants de la cannelle sont des tanins, des coumarmes et des mucilages (futura, 2001) (photo I.4).



Fig. I. 19. Cannelle de Chine.

(https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Cinnamomum_verum-_K Medizinal-Pflanzen-182.jpg et https://www.ponroy.com/plantes/la-cannelle-de-ceylan).

I. 11. 2. 2. Effet thérapeutique

Des études *In- vivo* et *In- vitro* ont démontré de nombreux effets thérapeutiques de la cannelle qui sont les suivantes :

- Anti-inflammatoires ;
- Antimicrobienne ;
- Antioxydant ;
- Antidiabétique ;
- Anticancéreux ;
- Anticoagulant.

I. 11. 3. Huile de nigelle

I. 11. 3. 1. Définition

La nigelle (fig. I. 20), appelé aussi cumin noir, est une plante aromatique de la famille des renonculacées. (Doctissimo, 2020).Elle est très utilisable sur la peau qui a un problème,

l'huile de nigelle est apaisante et purifiante, elle prévient la formation des petits boutons d'acné, et calme les irritations (journal des femmes, 2021).



Fig. I. 20. Aspect morphologique de la plante de nigelle.

(http://bleunwennature.canalblog.com/archives/2015/08/25/32534808.html).

I. 11. 3. 2. Effets thérapeutiques

Elle possède des plusieurs propriétés incroyables **:**

- Antioxydant ;
- anti-inflammatoire ;
- antiviral ;
- antibactérien ;
- antifongique ;
- antihistaminique ;
- cicatrisant ;
- anticancéreux ;
- anti acnéique.

I. 11. 4. Huile de soufre

I. 11. 4. 1. Définition et utilisation de soufre

La fleur de soufre ou soufre sublimé (fig. I. 21) est la forme naturelle non purifiée. Il se présente sous forme de flocons jaunes. Il est utilisé dans les préparations dermatologiques pour le traitement de l'acné et d'autres affections cutanées. Il agit comme un agent kératolytique, bactéricide, fongicide et d'autres parasites de la peau.



Fig. I. 21. Soufre en poudre (https://fr.wikipedia.org/wiki/Soufre_(pharmacie)).

.

I. 11. 5. Huile essentielle de l'arbre de thé

I. 11. 5. 1. Définition

L'arbre à thé, également appelé mélaleuque à feuilles alternes est un petit arbre ou arbuste de la famille des Myrtacées qui pousse en Amérique du Sud, en Inde et en Australie (fig. I. 22).Les fleurs de l'arbre à thé Melaleuca sont blanches et ses feuilles d'un vert brillant sont en forme d'aiguille, ce sont elles qui concentrent la majeure partie de l'huile essentielle (Futura, 2001).Surtout connue pour ses propriétés antivirales, antifongiques et antiseptiques, l'huile essentielle d'arbre de thé est incontournable pour tous les problèmes de peau et notamment les mycoses. Elle peut aussi être employée au quotidien, pour combattre les petites impuretés et les boutons et anti acnéique (Doctissimo, 2019).



Fig. I. 22. L'arbre de thé.

(https://www.jardin-bord-de-mer.fr/plantes-officinales/41-arbre-a-the-*Melaleuca-alternifolia*.html).

I. 11. 5. 2. Propriété de l'arbre de thé

En santé, l'huile essentielle de tea tree est reconnue pour ces propriétés :

- Antibactérienne ;
- Antifongique ;
- Antivirale et soutien de l'immunité ;
- Antiparasitaire ;
- Anti-inflammatoire ;
- Anti acnéique.

I. 12. L'acné

L'acné est une maladie inflammatoire chronique du follicule pilo-sébacé qui survient à l'adolescence le plus souvent. Elle concerne 80% de la population entre 12et 20 ans, voir (fig.I. 23).Un pic entre 14 et 16 ans pour les filles et un peu plus tardif (16-17 ans) pour les garçons (Mahmoudi, 2020).

Trois facteurs interviennent dans son développement :

1-le kératinocyte du follicule pilosébacé ;

2-la glande sébacée ;

3-une bactérie anaérobie (Mahmoudi, 2020).



Fig. I. 23. Représentation de l'acné sur la peau de visage. (https://marinel.fr/acne-adulte-pourquoi-a-t-on-encore-de-lacne-apres-25-ans).

I. 12. 1. Différents types d'acné

La maladie acnéique combine différents types de lésions qui dépendent de l'importance de la rétention de sébum, de l'inflammation ou de l'infection du follicule pilosébacé (Dermato-info, 2008).

Il y a donc plusieurs types d' acné, souvent combinés, on parle alors d' acné polymorphe :

- l' acné rétentionnelle caractérisée par une peau grasse et brillante, des pores dilatés, la présence de points noirs et de points blancs sous la peau ;
- l' acné inflammatoire qui correspond à un déséquilibre du microbiome (flore) qui se met à sécréter des facteurs inflammatoires dans le follicule pilo-sébacé ;
- l' acné conglobata ou acné nodulo-kystique est une forme rare de l' acné ;
- l' acné fulminans (fulminante) est une évolution grave et exceptionnelle de l' acné qui touche essentiellement les hommes (Dermato-info, 2008).

Chapitre II

Matériel Et Méthodes

Notre travail a été réalisé au niveau de laboratoire de lycée chimie pharmaceutique, De l'université de Médéa.

L'objectif de ce travail est de formuler une crème, en utilisant des émulsifiants à base de matière naturelle, à effet thérapeutique anti acnéique, pour application topique. La crème formulée est une émulsion (H/E), où une caractérisation sur les plans physicochimiques, ainsi qu'une comparaison entre les émulsifiants préparés et une étude en vivo sur les souris sera réalisée.

II. 1. Matériel et produits

II. 1. 1. Matériel

Comme tout travail expérimental, la réalisation de ce travail a nécessité l'utilisation de nombreux équipements de laboratoire : appareil de mesure, de chauffage et d'agitation ainsi que la verrerie (tableau II. 1).

Tableau II. 1 : Matériel utilisé

Les appareils	La verrerie
Balance électrique : nos expériences nécessitent une grand précision surtout les pesées, donc nous avons utilisait une balance très précise ; **Agitateur mécanique ;** **Bain-marie ;** **Thermomètre ;** **pH mètre :** pour contrôler et ajuster le pH des formules préparées ; **Conductimètre :** pour déterminer le sens de l'émulsion préparée **Microscope optique :** permet d'observer l'homogénéité des globules formant l'émulsion ; **Centrifugeuse :** permet de réaliser le test de stabilité physique des émulsions préparées ; **Etuve :** permet d'étudier la stabilité thermique des crèmes que nous avons préparé ; **Réfrigérateur :** toujours pour nous permis l'étude de la stabilité, des formules réalisées, à froid.	Les béchers ; Spatules et capsules Pipettes graduées ; Eprouvettes; Cristallisoirs.

II. 1. 2. Produits utilisés

Les tableaux II. 2, II.3, II.4 montre les différents produits chimiques que nous avons utilisé dans la réalisation de nos expériences.

Tableau II. 2. Les huiles utilisées

les huiles utilisées	Principales caractéristiques
Huile d'olive	o C'est une huile végétale riche en vitamines, notamment A, C et D, qui apportent de l'énergie. Elle hydrate la peau.
Huile d'argan	o Huile végétale riche en antioxydants ; o Elle a un effet et des vertus cicatrisantes, permet également d'apaiser les irritations de la peau. o Elle limite les effets des agressions extérieures (froid, vent…) ; o Elle aide à régénérer le film hydrolipidique cutané ; o Elle redonne élasticité et souplesse à la peau.
Huile de cannelle	o Anti-infectieuses puissante à large spectre : antibactérienne, antivirale…etc. o Lutte contre les fermentations intestinales ; o Tonique et soutien de l'immunité ; o Possède une odeur chaude, suave et boisée, (https://www.aroma-zone.com/info/fiche-technique/huile-essentielle-cannelle-de-ceylan-ecorce-bio-aroma-zone?page=library/08/07/2021).
Huile de soufre	o Aide à réguler les peaux grasses ; o Purifie les peaux sujettes à tendance acnéique ; o Améliore l'état des peaux à imperfections ; o Apaise les peaux délicates ou sujettes à inconforts ; o Améliore l'état des peaux à tendance atopique ; o Lutte contre le vieillissement cutané, (https://www.aroma-zone.com/info/fiche-technique/actif-cosmetique-msm?page=library/08/07/2021).
Huile de nigelle	o Odeur Épicée et forte et sa Texture légèrement épaisse mais fluide ; o C'est un Anti-inflammatoire, Anti-infectieuse, antimicrobienne, antifongique, Antioxydant, Cicatrisante ;

	○ Adoucissante et apaisante cutanée, (Laurent, 2017).
Huile d'arbre de thé	○ Est incontournable pour tous les problèmes de peau et notamment les mycoses. Elle peut aussi être employée au quotidien, pour combattre les petites impuretés et les boutons ; ○ tonique et purifiant ; ○ antibactérienne et antifongique, (Doctissime, 2020)

Tableau II.3.Les émulsifiants

Les émulsifiants	Principales caractéristiques
Cire émulsifiante	○ permet de réaliser des émulsions stables sans nécessité de co-émulsifiant ou stabilisant ; ○ Formation de belles émulsions lisses et brillantes, très stables ; ○ Large gamme de textures possibles, de fluides à épaisses ; ○ Textures non grasses et très pénétrantes ; ○ Insoluble dans l'eau, soluble dans huile.
Olivate de potassium	○ permet la réalisation facile d'émulsions très fines et pénétrantes avec des textures en parfaite affinité avec la peau ; ○ Il apportera un effet émollient et hydratant ; ○ C'est un émulsifiant très rapidement absorbé par la peau, idéal pour un toucher non gras.

Tableau II.4.autres additifs

Autres additifs	Principales caractéristiques
Eau distillée	○ La bonne eau de fabrication est très douce, au mieux distillée ou déminéralisée, et exempte de germe.
Glycérine végétale	○ Protection et barrière contre les agressions ; ○ La restauration des défenses naturelles ;

	○ Hydratant (le Hir, 2009).
La gomme xanthane	○ Une poudre blanchâtre insipide. Elle est soluble à froid dans l'eau, dans le lait et insoluble dans l'alcool ; ○ Une gomme à fort pouvoir épaississant et suspensif, qui permet l'obtention de solutions à forte viscosité ; ○ Très peu influencées par la température et supportent très bien la congélation et la décongélation, (https://fr.wikipedia.org/wiki/Gomme_xanthane/08/07/2021).
Beurre de karité	○ C'est un beurre végétal qui présente une activité hydratante pour la peau.
Cire d'abeille	○ C'est une cire naturelle particulière sécrétée par les abeilles à miel. Elle sert à la fabrication de médicaments à cause de ses propriétés antibactériennes, (https://fr.wikipedia.org/wiki/Cire_d'abeille).
Alcool cétylique	○ à fort pouvoir épaississant et suspensif, qui permet l'obtention de solutions à forte viscosité ; ○ soluble dans l'huile et insoluble dans l'eau.
Acide citrique	○ Utilisé pour l'ajustement du pH des émulsions

II. 2. Les méthodes

II. 2. 1. L'extraction des huiles de soufre et de cannelle par macération

Mode opératoire

- Pesez 30g de (cannelle et soufre) ;
- Dans un flacon sombre, mettez les poudres pesées et ajoutez 100ml d'huile (Afia) sous une agitation douce ;
- Chauffez le mélange dans un bain-marie bouillant pendant 30 min ;
- Laissez le mélange refroidir à température ambiante ;
- Répétez l'opération de chauffage pendant trois jours successif ;
- Laissez macérer à température ambiante et à l'obscurité pendant quatre jours;
- Filtrez et récupérez les huiles préparées dans des flacons propres et sombres (photo. II. 1).



Photo II. 1. Les extraits huileux de cannelle et du soufre.

II. 3. Préparation des émulsifiants :

II.3.1. Olivate de potassium :

- Pesez X g d'huile d'olive ;
- Préparez une solution de KOH X%
- Ajoutez la solution du KOH dans l'huile d'olive ;
- Mélangez à chaud jusqu'à l'obtention d'une pâte molle.

II. 3. 2. La cire émulsifiante

- Pesez Xg de cire d'abeille, et faites la dissoudre dans un bain marie;
- Préparez une solution de NaOH X%

- Mélangez la solution de NaOH avec la cire d'abeille dissoute;
- Mélangez jusqu'à l'obtention d'une pâte solide ;
- Laissez la préparation à température ambiante pendant trois semaines ;
- A la fin de la réaction, broyez le produit obtenu.

II. 3. 3. Caractérisation des émulsifiants

- **Détermination d'HLB**

La HLB est une méthode, proposée en 1949 par Griffin, qui permet de chiffrer l'équilibre existant entre la partie hydrophile et la partie lipophile de la molécule de tensioactif, équilibre lié à la solubilité dans l'eau. Le principal avantage de la HLB est son additivité, très utile lorsque deux tensioactifs doivent être utilisés en mélange pour obtenir une formulation stable. L'échelle varie de 0 à 20, plus la valeur est élevée, plus la solubilité dans l'eau est grande et l'émulsifiant sera hydrophile, le contraire, l'émulsifiant sera lipophile (Benmeziane, 2013).

L'équation de Griffin :

$$HLB_{melange} = (HLB_{lipide\ 1} \times \%Lipide\ 1) + (HLB_{Lipide\ 2} \times \%Lipide\ 2)$$

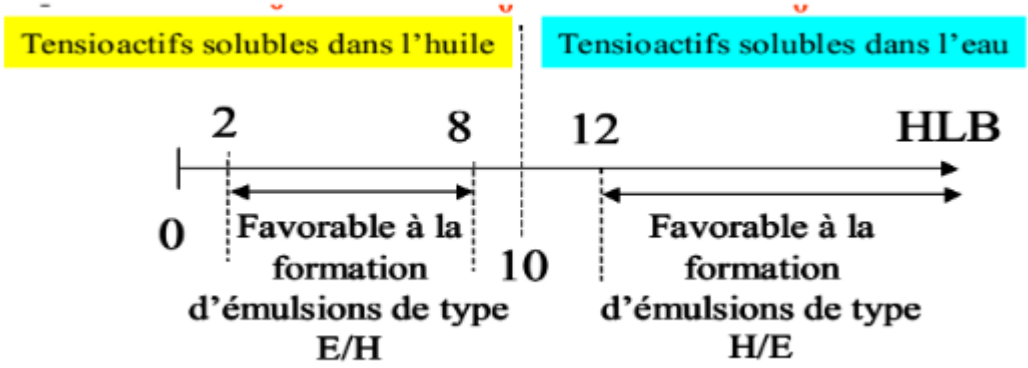


Fig. II. 1. Propriétés d'émulsifiant en fonction de sa HLB (Benmeziane, 2013).

II. 4. Préparations et formulation des émulsions

II. 4. 1. Les compositions des émulsions

Le tableau II. 5, montre les différentes phases des émulsions à préparer ainsi que leurs compositions.

Tableau II. 5. Les phases et composition des émulsions à préparer

La phase	La composition
Aqueuse (70%)	Eau distillée Glycine végétale

	Gomme xanthane
Huileuse (30%)	Cire d'abeille Beurre de karité Alcool cétylique Huile d'amande
L'émulsifiant	
Soluble dans l'eau	Olivate de potassium
Soluble dans l'huile	Cire émulsifiante

II. 4. 2. formulation des émulsions

L'objectif de notre travail est la préparation des émulsifiants, l'olivate de potassium et la cire émulsifiante, et l'étude de leur capacité à donner des émulsions stables. Et pour ce faire on a opté à réaliser des émulsions en utilisant la méthode des plans d'expérience.

Cette méthode nous permettra de faire varier plusieurs paramètres en même temps avec un minimum d'expérience. Le tableau II. 6, présente la matrice d'expérience réalisée pour étudier l'effet des deux émulsifiants préparés lors de notre travail.

Tableau II. 6 : Matrice expérimentale et compositions des émulsions préparées

	Olivate de potassium					La cire émulsifiante				
Les phases / Les essais	Phase aqueuse		Phase huileuse			Phase aqueuse		Phase huileuse		
	GX	OP	CAb	BKa	AC	GX	CAb	BKa	AC	CE
1	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+
2	-	-	+	+	+	-	+	+	+	-
3	+	-	-	+	+	+	-	+	+	-
4	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
5	+	-	+	-	-	+	+	-	-	-
6	-	+	-	+	-	-	-	+	-	+
7	-	+	+	-	+	-	+	-	+	+
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

II. 4. 3. L'émulsification

La préparation des émulsions commence par le pesage des ingrédients de chaque phase selon les qu[illegible]bleau II. 4. Le diagramme présenté dans la figure II. [illegible] la formulation.

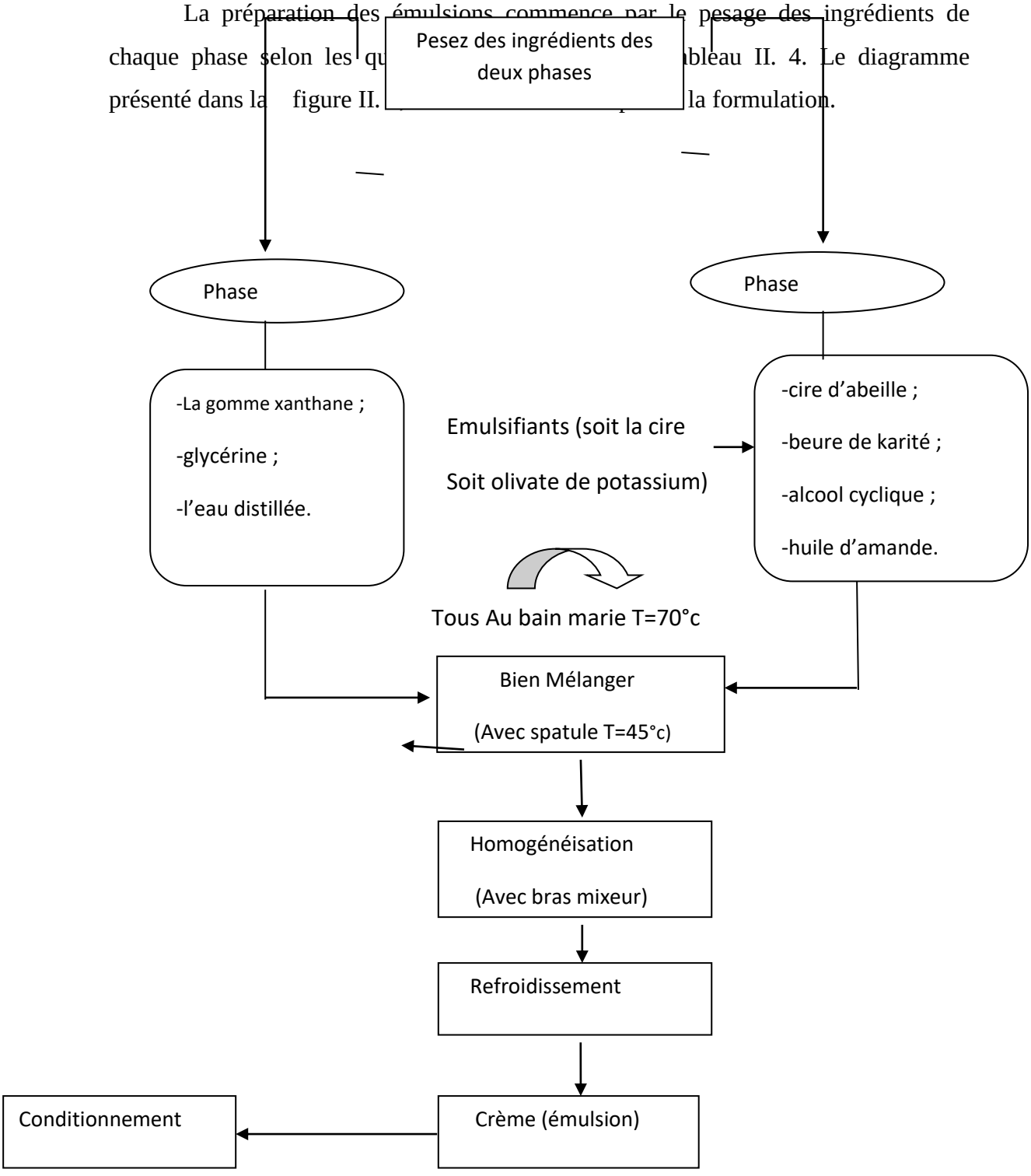


Fig. II. 2. Organigramme des étapes de préparation des formulations d'une émulsion.

Ensuite on chauffe les deux phases dans un bain marie à 70°C jusqu'à la dissolution de tout les ingrédients (photo II.2).



Photo. II. 2. Chauffage des deux phases de l'émulsion.

Après la fusion et quand les deux phases atteignent 70°C on verse la phase huileuse dans la phase aqueuse et on laisse le mélange dans le bain marie et on agite bien jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène (photo II.3).

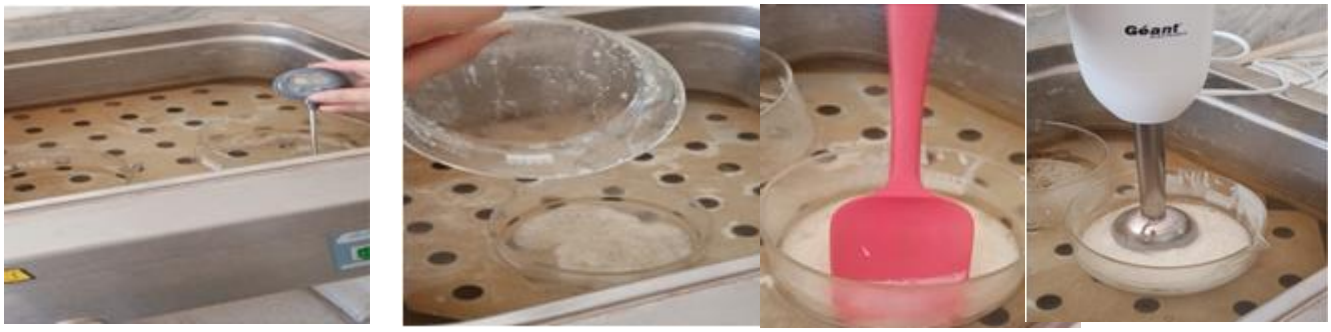


Photo. II. 3. Les étapes de préparation d'une émulsion à chaud.

Une fois le mélange est homogène, on le transfert dans un bain d'eau glacé et on continue l'agitation jusqu'à l'obtention d'une crème homogène et bien lisse (photo II.4).



Photo. II. 4. Agitation et refroidissement de l'émulsion.

II. 5. Caractérisation physicochimiques des émulsions préparées

II. 5. 1. Propriétés organoleptiques (examen macroscopique)

L'observation macroscopique des émulsions est un des tests d'acceptabilité de l'utilisateur. L'examen est pratiqué à l'œil nu directement sur les émulsions formulées. Les principaux caractères observés sont : la couleur, l'odeur, les aspects physiques, la consistance et l'homogénéité de la préparation (Moussaoui et al, 2004).

II. 5. 2. L'examen microscopique

C'est un contrôle physique et fondamental, il a pour objectifs :

- De déterminer la taille, la forme et l'homogénéité de la répartition des formulations.
- De vérifier l'absence de particules anormales en suspension ou la présence de bulles d'air ;
- Le phénomène de coalescence ;
- Le changement de phase d'émulsion (Adali et al, 2015).

Mode opératoire

- Bien étaler une quantité de l'émulsion préparée entre lame et la lamelle propre (désinfecté par l'alcool) ;
- Observer au grossissement X40 et noter la distribution des globules, leur forme et tailles.

II. 5. 3. Concentration de l'émulsion

C'est la concentration de la phase dispersée, mesurée par le taux de rétention :

Φ=VD/VD+VC……

(1)

Tel que :

VD : Volume de la phase dispersée.

VC : Volume de la phase continue (Doumeix, 2011).

II. 5. 4. Détermination de pH

Le contrôle du pH est particulièrement important car la stabilité physique des émulsions est largement dépendante de ce paramètre (Doumeix, 2011). Cette détermination se fait avec des réactifs colorés ou à l'aide d'un pH mètres.

Une fois l'appareil étalonné, on rince les électrodes à l'eau distillée. On introduit l'électrode directement dans l'émulsion et on lit la valeur du pH qui s'affiche sur l'écran de l'appareil.

II. 5. 5. Sens de l'émulsion

II. 5. 5. 1. Détermination de la conductivité

La conductivité électrique de l'émulsion est celle de sa phase externe. Une émulsion du type H/E est plus conductrice que celle de type E/H qui 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 micro-Siemens (µS/cm) (Ouatas et al, 2020).

II. 4. 5. 2. Par dilution (lavabilité)

Elle consiste à introduire dans un tube à essai 1ml de la préparation et on ajoute 9 ml de l'eau distillée. Si l'émulsion forme avec l'eau une dispersion homogène, il s'agit d'une émulsion à phase continue aqueuse donc H/E. Si l'émulsion ne se mélange pas, il s'agit d'une émulsion H/E (Amrouche, 2019).

On peut aussi, déposées en petite quantité sur la peau, les émulsions de types aqueux se rincent facilement à l'eau, à l'inverse des émulsions de type huileux.

II. 4. 5. 3. Par colorants

Le test est basé sur la diffusion de colorant en poudre dans un échantillon d'émulsion déposé sur une lame.

Deux tests sont réalisés en parallèle : l'un avec un colorant hydrophile (ex: bleu de méthylène) et l'autre avec un colorant lipophile (ex : rouge de soudan 3). La diffusion du colorant dans les phases respectives de l'émulsion donne la nature aqueuse ou lipophile des phases respectives grâce à une observation au microscope optique (figure II. 3).

La technique consiste à prendre 0.1 g de poudre de bleu de méthylène avec 100 ml de l'eau distillé et de mettre une goutte du mélange sur une quantité de l'émulsion. L'observation de la coloration de la phase dispersée ou la phase continue nous permet de déterminer le sens de l'émulsion (figure II.3).

II. 5. 6. Contrôle de la stabilité

II. 5. 6. 1. Stabilité à la centrifugation

Cette détermination est utilisée comme test prévisionnel de stabilité des émulsions par de nombreux auteurs, fixant une limite d'un certain nombre de

tours/minute pour lesquelles aucun phénomène d'instabilité n'est apparu (déphasage ou crémage) (Ferarsa et al, 2011).

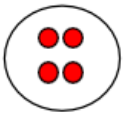
	Bleu de méthylène aqueux	Rouge soudan lipophile	conclusion
Cas N°1			Gouttelettes lipidiques dispersées dans une solution aqueuse : Émulsion de type **L/H.**
Cas N°2			Gouttelettes aqueuse dispersées dans une solution lipidique : Émulsion de type **H/L.**

Fig. II. 3. Détermination de sens de l'émulsion par la méthode des colorants (Amrouche, 2019).

Mode opératoire

- Mettre 20g de l'émulsion préparée dans un tube à essai ;
- Mettre le tube à essai dans la centrifugeuse, pendant un temps fixe (15 min) à vitesse de 6000 trs/min ;
- Observer la présence ou de l'absence des phénomènes de crémage, sédimentation ou de déphasage.

II. 5. 6. 2. Stabilité aux températures

Les échantillons sont stockés à des températures et pendant des durées définies suivant une procédure bien établies. Les températures du stockage varient généralement entre 5 et 55°C pendant des périodes allant de 1 mois, 3 mois, 6 mois, 1 an, et peuvent aller jusqu'à 4 ans (Ferarsa et al, 2011).

II. 6. Indice de crémage

L'indice de crémage donne de l'information indirecte sur l'état de floculation d'une émulsion. Pour l'estimation de l'indice de crémage, on met des échantillons dans des tubes à essai, et gardé à la température de chambre, pour contrôler leur stabilité. Les émulsions instables sont identifiées par observation d'une séparation de leurs phases quantifiée par un paramètre qui est l'indice de crémage. Ce dernier a pour formule :

$IC=Haq/HT\times100\%$.....(2)

IC : l'indice de crémage.

H (aq) : la hauteur de la phase aqueuse (la phase inférieure).

H(T) : hauteur de la couche d'émulsion (totale) (Adali et al, 2020).

II. 7. Influence de l'air

L'exposition des formules à l'air pendant un temps défini permet l'observation s'il y a une altération ou développement des moisissures.

II. 8. Emulsion optimale

Le choix est basée sur :

- Emulsion la plus stable;
- Emulsion homogène;
- Innocuité de l'émulsion;
- La consistance crémeuse.

II. 8. 1. Formulation de l'émulsion

Après la détermination de l'émulsion optimale, une crème anti acnéique a été préparée à base de cette émulsion dont la composition est présentée dans la figure la suivante :

Dans la phase dispersée, avec même étape de formulation, photo II.6.



Photo II. 5. Les compositions de la crème anti acnéique (huile : de cannelle, de soufre, d'argan, de nigelle, huile essentielle d'arbre de thé).

Chapitre III

Résultats et discussion

L'objectif de notre travail est la mise au point d'émulsifiants que l'on puisse incorporer dans des préparations cosmétiques naturelles. Nos expériences ont été planifiées en utilisant la méthode de plan d'expérience qui nous permet d'étudier et de varier plusieurs facteurs à la fois.

III. 1. Caractérisation des émulsifiants préparés

III. 1. 1. Détermination d'HLB

- ✓ HLB d'olivate de potassium

On a : HLB de cire d'abeille = 12.

HLB d'alcool cétylique = 15,5.

HLB d'huile d'olive = 7.

À partir de l'équation de Griffin on trouve que :

$$HLB = 2.75$$

- ✓ HLB de cire émulsifiante :

À partir de l'équation de Griffin on trouve que :

$$HLB = 11$$

D'après la bibliographie, lorsque l'HLB d'un émulsifiant est inférieur à 8, on dit que c'est un émulsifiant hydrophobe et si elle est supérieure à 8 on dit qu'il est hydrophile. Dans le cas de l'olivate de potassium et malgré que sa valeur d'HLB égale à 2.75 mais il se dissout dans l'eau et la cire d'abeille a une HLB égale à 11 mais elle se dissout dans la phase huileuse. Ceci est peut-être dû, selon la bibliographie, à sa quantité utilisée dans la préparation de l'émulsion ainsi qu'à la condition thermique de l'émulsification qui se fait à chaud dans les conditions de notre travail.

III. 2. Caractérisation des émulsions obtenues

III. 2. 1. Propriétés organoleptiques (examen macroscopique)

Nos résultats d'examen macroscopique des formulations obtenues, à base d'olivate de potassium et de la cire émulsifiante sont résumés les tableaux III.1.

Tableau III. 1. Caractères organoleptiques de différentes formules préparées à base d'olivate de potassium et de la cire émulsifiante.

<table>
<tr><td></td><td colspan="9">Olivate de potassium</td></tr>
<tr><td></td><td>F1</td><td>F2</td><td>F3</td><td>F4</td><td>F5</td><td>F6</td><td>F7</td><td>F8</td><td>F9</td></tr>
<tr><td>Couleur</td><td colspan="9">Naples.</td></tr>
<tr><td>Odeur</td><td colspan="9">Odeur huile d'olive.</td></tr>
<tr><td>Apparence (forme et brillance)</td><td>Crème fluide légère, brillante douce au toucher.</td><td>Crème légère, opaque mais toujours douce au toucher.</td><td>Crème un peu épaisse, brillante au toucher doux.</td><td>Crème épaisse et sèche, brillante au toucher doux et soyeux (apparence agréable) . .</td><td>Crème fluide légère, brillante douce au toucher.</td><td colspan="3">Crème fluide et légère, opaque mais elle garde toujours son toucher doux et soyeux.</td><td>Crème légère, brillante, doux et humide.</td></tr>
<tr><td>Application</td><td colspan="9">Doux et humide, son étalement ne prend pas beaucoup de temps et la peau l'absorbée facilement.</td></tr>
<tr><td>Après Application</td><td colspan="9">une texture plutôt légère avec une bonne sensation d'hydratation fraîche immédiatement après l'étalement sur la peau.</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="9">La cire émulsifiante</td></tr>
<tr><td>Couleur</td><td colspan="2">Beige</td><td colspan="2">Blanche</td><td colspan="5">Beige</td></tr>
<tr><td>Odeur</td><td colspan="2">Odeur huile d'olive.</td><td colspan="2">Odeur agréable (Odeur d'huile d'amande).</td><td colspan="5">Odeur d'huile d'olive.</td></tr>
<tr><td>Apparence (forme et brillance)</td><td>Crème légère, fluide et brillante au toucher doux.</td><td>Crème épaisse, opaque mais au toucher doux.</td><td>Crème épaisse, brillante douce au toucher (apparence agréable) .</td><td>Crème épaisse, sèche, brillante au toucher doux et soyeux (apparence très agréable) .</td><td>Crème fluide et légère, brillante douce au toucher.</td><td>Crème légère et fluide, opaque, au toucher doux.</td><td>Crème épaisse, opaque mais au toucher doux et soyeux</td><td>Crème légère, fluide, opaque douce au toucher.</td><td>Crème légère, brillante au toucher doux et soyeux.</td></tr>
<tr><td>Application</td><td colspan="9">doux, prend un peu de temps à s'étaler, mais pénètre rapidement par la peau.</td></tr>
<tr><td>Après Application</td><td colspan="9">Texture douce qui laisse une bonne sensation d'hydratation et de fraicheur.</td></tr>
</table>

L'examen macroscopique de différentes formules prouve que notre sélection d'ingrédients a été fructueuse, toutes les formules sont : légères à épaisses et ont montré une texture douce et humide qui laisse une sensation de fraicheur, ce qui confirme la richesse de ces ingrédients tels que les huiles, le beurre de karité ainsi que l'émulsifiant utilisé.

Leurs couleurs et odeurs sont directement liées aux ingrédients qu'elles contiennent, et ce sont la nature et les quantités de ces ingrédients qui nous donnent la texture et la forme générale de la formule.

III. 2. 2. Etude de la stabilité des émulsions obtenues par les émulsifiants préparés

La stabilité des produits cosmétiques est l'un des paramètres clé pour une garantie de qualité d'un produit et la satisfaction du consommateur.

Le test de stabilité à la centrifugation, consiste à mettre la préparation sous l'effet d'une centrifugation à 6000 trs/min pendant 15minutes et sachant que ce test correspond à un vieillissement de 6mois. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.2.

Tableau III. 2 : Etude de stabilité, des formules préparées, par centrifugation à 6000 trs/mn

Formules à base	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9 (4 essais)
d'olivate de potassium	-	-	+	+	-	-	-	-	-
de cire émulsifiante	-	+	+	+	-	-	+	-	±

- Instable, + stable, ± légère stabilité

Le tableau III. 2, montre que L'émulsifiant olivate de potassium nous a permis d'obtenir deux émulsions stables à savoir F3 et F4. Tandis que, la cire émulsifiante a permis l'obtention de cinq formules stables à savoir F2, F3, F4, F7 et F9 (fig. III. 1).

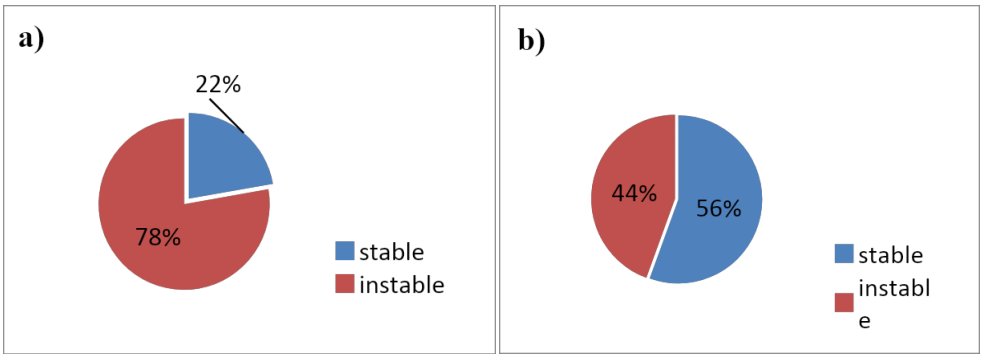


Fig. III. 1. Représentation graphique des pourcentages des émulsions stables et instables obtenues par (a) l'olivate de potassium (b) la cire émulsifiante.

Il est à noter que seules les formules stables qui sont retenues pour la caractérisation physicochimiques et l'étude de stabilité thermique.

III. 2. 3. Analyse statistique du plan d'expérience

L'analyse du plan d'expérience établi a été réalisée en utilisant le logiciel STATISTICA. Les résultats du diagramme de Pareto sont présentés dans la figure III. 2.

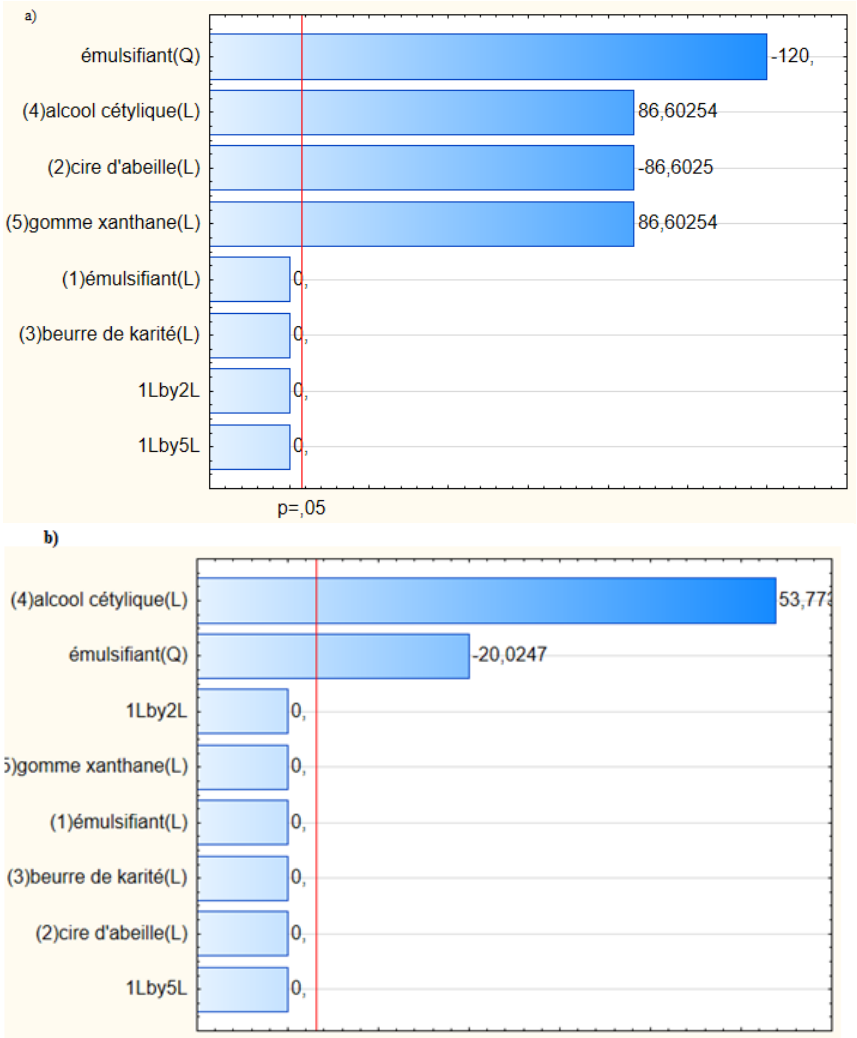


Fig. III. 2. Diagramme de Pareto (a) Olivate de potassium (b) Cire émulsifiante

Pour l'olivate de potassium, la figure III. 2a montre que le modèle n'est pas linéaire (Q) et que les paramètres : quantité d'émulsifiant et quantité de cire d'abeille ont un effet négatif significatif (p = 0.00001) (fig. III. 2a) et que la quantité de gomme xanthane et la quantité de l'alcool cétylique ont un effet positif (fig. III. 2b) significatif (p = 0.00001) de la même grandeur. On note également l'absence de toute interaction entre les différentes variables.

La figure III. 3a, montre bien l'effet positif de la gomme xanthane et l'alcool cétylique sur la stabilité de l'émulsion. Dont on remarque que plus leurs concentrations augmentent plus l'émulsion est stable.

L'effet positif de la gomme xanthane est dû au fait qu'elle est soluble dans l'eau et est utilisée dans la préparation des émulsions. Dans des conditions appropriées de concentration, elle est utilisée pour empêcher la floculation et le crémage des émulsions, en raison de l'augmentation de la viscosité apparente de la phase continue, ce qui retarde le mouvement des gouttelettes dispersées. Et grâce à ses propriétés rhéologiques et d'épaississement uniques, la gomme xanthane est reconnue comme un excellent stabilisant d'émulsion. Elle est également reconnue pour sa très grande stabilité à différentes conditions de pH et de température en plus d'être soluble à chaud et à froid (Benmeziane, 2013).

De même, l'alcool cétylique s'utilise comme Co-émulsifiant et agent de consistance pour stabiliser les émulsions et en moduler la texture. Il permet d'épaissir les crèmes et apporte un toucher onctueux et nourrissant, ce qui explique son effet positif sur la stabilité de ces émulsions.
La figure III. 4b, montre bien l'effet négatif exercé par la quantité de la cire d'abeille et la quantité de l'émulsifiant sur la stabilité de l'émulsion. Dont on remarque que plus leurs quantités augmentent plus la stabilité diminuent, sans qu'il y est interaction entre eux. Ceci peut être dû au fait que la cire d'abeille joue le rôle d'un épaississant et si sa quantité augmente elle provoque une solidification de la crème ce qui provoque une déstabilisation de l'émulsion.

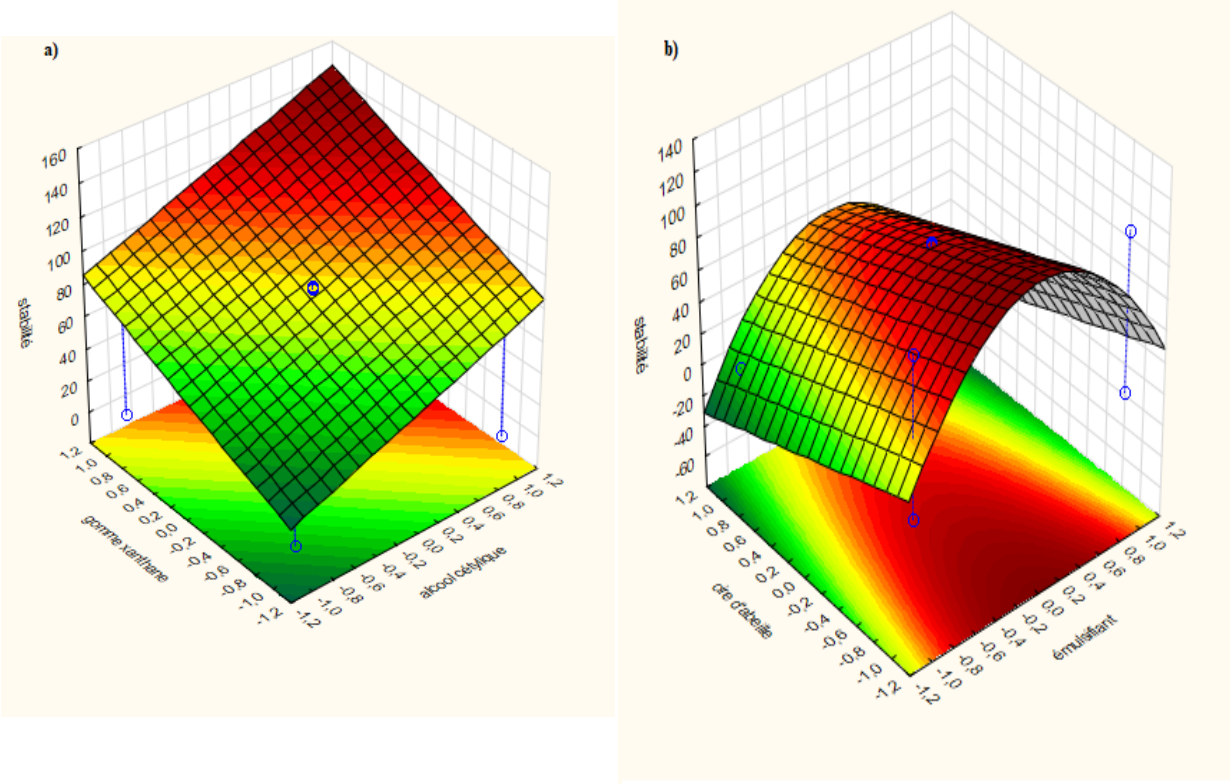


Fig. III. 3. Surface de réponse présentant l'effet de (a) la quantité de la gomme xanthane et la quantité de l'alcool cétylique (b) la quantité de la cire d'abeille et la quantité de l'émulsifiant sur la stabilité des émulsions préparés par l'olivate de potassium.

Par contre le beurre de karité n'a aucun effet sur la stabilité de l'émulsion (fig. III. 4). Cette figure montre bien l'effet négatif de la cire d'abeille.

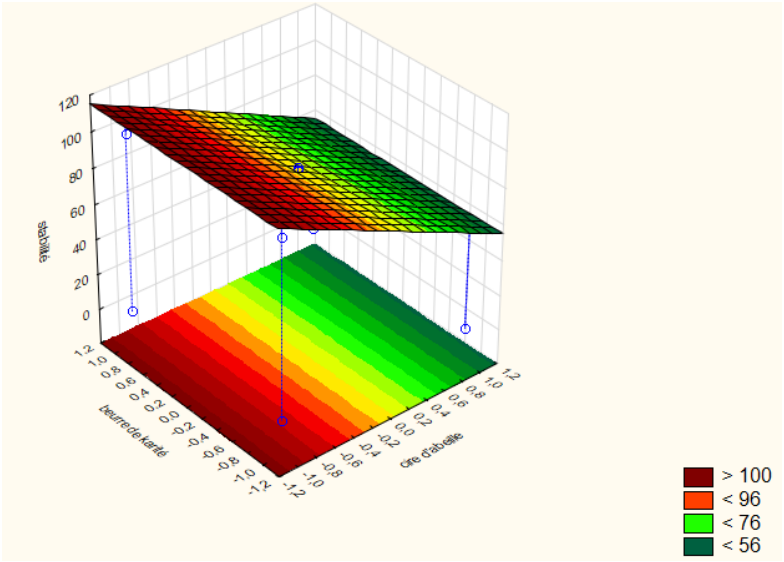


Fig. III. 4. Surface de réponse présentant l'effet négatif de la cire d'abeille sur la stabilité de l'émulsion et l'absence de l'effet du beurre de karité ainsi que l'absence d'interaction entre les deux.

Pour la cire émulsifiante, la figure III. 5, montre que la quantité de l'émulsifiant a un effet négatif très significatif sur la stabilité de l'émulsion (p=0.00001). Tandis que l'alcool cétylique a effet positif très significatif (p=0.00001) (fig. III. 5) probablement à cause de sa capacité à stabiliser les émulsions en jouant le rôle d'un Co-émulsifiant.

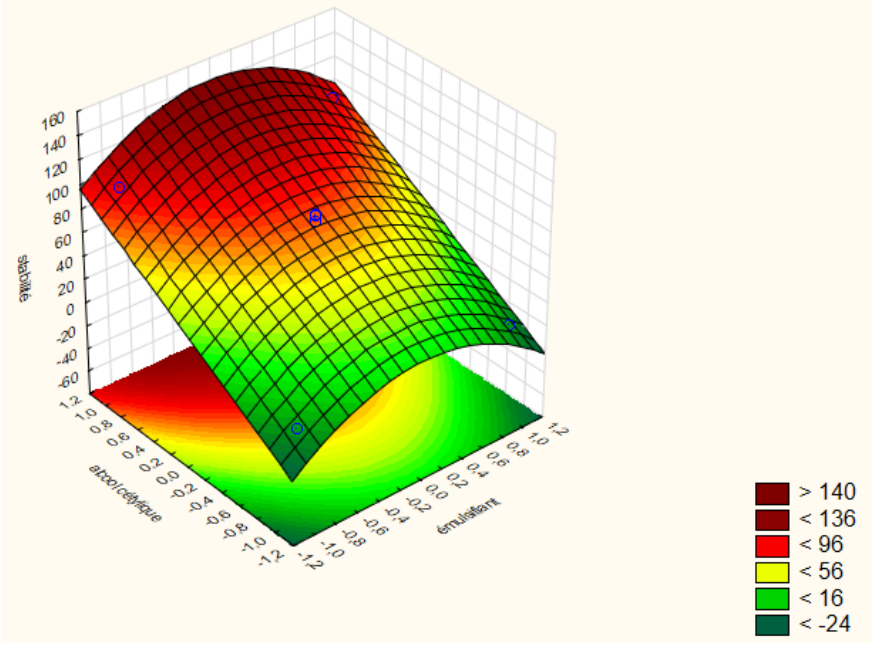


Fig. III. 5. Surface de réponse présentant l'effet positif de l'alcool cétylique sur la stabilité de l'émulsion

III. 2. 4. Caractérisation physicochimiques des émulsions préparées

III. 2. 4. 1. Détermination du pH

Il est nécessaire de vérifier le pH de chaque émulsion préparée pour déterminer leur caractère acide, neutre ou basique qui peut avoir des conséquences, soit sur l'aspect technologique, soit sur l'aspect thérapeutique. Il peut avoir aussi une influence sur la stabilité physique d'émulsion.

Les résultats de mesure de pH des différentes émulsions (stables) sont présentés dans la figure III. 6.

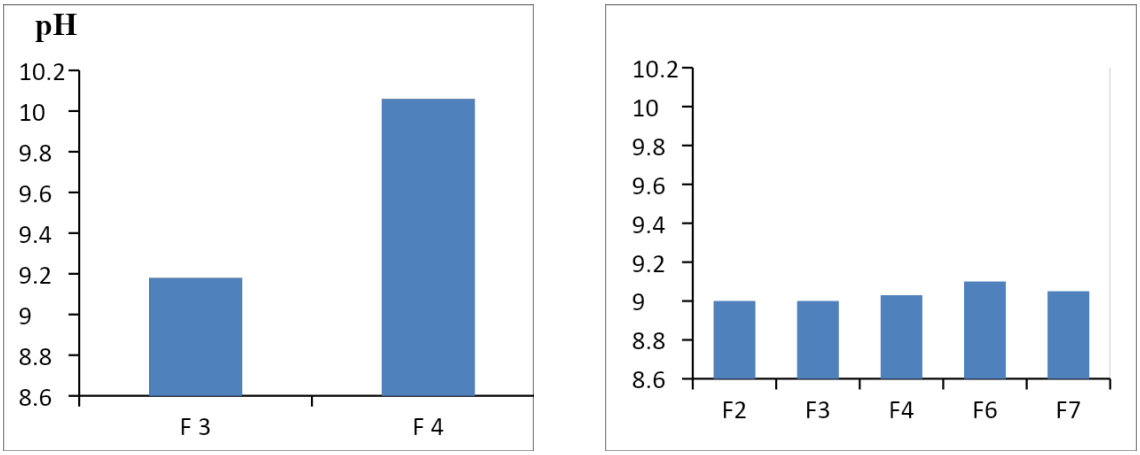


Fig. III. 6. Présentation graphique des valeurs de pH des formules stables préparées à base d'olivate de potassium et cire émulsifiante respectivement

La figure III. 6, montre que les émulsions obtenues ont un pH basique allant de 9.2 à 10. Ce pH est très alcalin et doit être ajusté au pH adéquat pour la peau qui est de l'ordre de 5.5- 6. L'ajustement a été réalisé en ajoutant l'acide citrique (2%), en goutte à goutte avec une agitation rapide tout en mesurant le pH.

Après l'ajustement de pH, on a remarqué que l'acidification des émulsions, à base de cire émulsifiante, a provoqué un déphasage de la formule 2 et une coalescence dans les formules 6 et 7 (photo III. 1).



Photo III. 1. Changement des textures des formules 2 et 7 après l'ajustement de pH dans les émulsions à base de la cire émulsifiante.

III. 2. 4. 2. Détermination du sens de l'émulsion

III. 2. 4. 2. 1. Par méthode de dilution

On prélève 1 ml d'émulsion préparée et on la disperse dans 9 ml d'eau distillée, on mélange bien et on l'observe à l'œil nu après un quart d'heure (photo III. 2).



Photo III. 2. L'aspect de l'émulsion après dilution dans l'eau.

Cette photo montre une dispersion facile de l'émulsion dans l'eau et une immiscibilité dans l'huile ce qui montre que la phase continue est aqueuse, pour toutes les formulations.

III. 2. 4. 2. 2. Par coloration

On observe une solubilisation du bleu de méthylène dans tout l'échantillon (photo III. 3), donc ça confirme que les émulsions préparées dans notre travail sont de type H/E.



Photo III. 3. Le test bleu de méthylène.

III. 2. 4. 3. Détermination de la conductivité

Lorsqu'on parle de la conductivité d'une émulsion on parle directement de la conductivité de la phase continue. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.7.

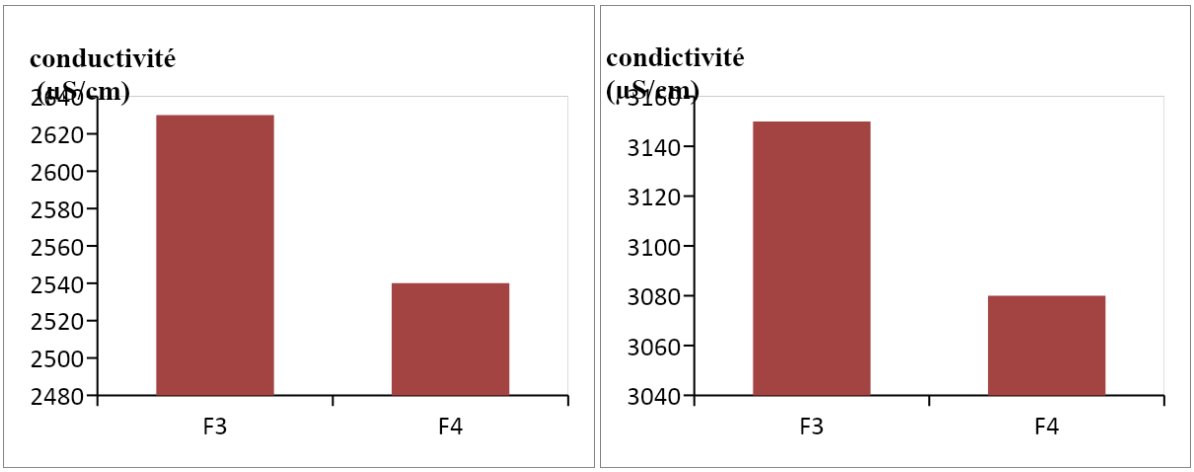


Fig. III. 7. Présentation graphique des valeurs de la conductivité des formules stables à base d'olivate de potassium et de la cire émulsifiante, respectivement.

La figure III. 7, montre que la conductivité varie de 1650 à 2550 µS/cm et de 3100 à 3150µS/cm pour les émulsions préparées par l'olivate de potassium et la cire émulsifiante. Ces résultats confirment que toutes les formules étudiées sont de types H/E.

III. 2. 5. Concentration de l'émulsion :

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III. 3.

Tableau III. 3. Concentrations des émulsions préparées.

Les formules	Les formules à base d'olivate de potassium.	Les formules à base de cire émulsifiante
	0.3	0.3
Type d'émulsion	Emulsion concentrée	Emulsion concentrée

Le tableau III. 3, montre que toutes les formules étudiées sont concentrées, cela indique que les globules de la phase huileuse (phase dispersée) ne sont pas sphériques mais facettés.

III. 2. 6. Indice de crémage

Après la centrifugation, nous prenons les formules instables et mesurons la hauteur de la phase aqueuse que l'on divise par la hauteur totale de l'émulsion, les résultats sont indiqués dans la figure III.8.

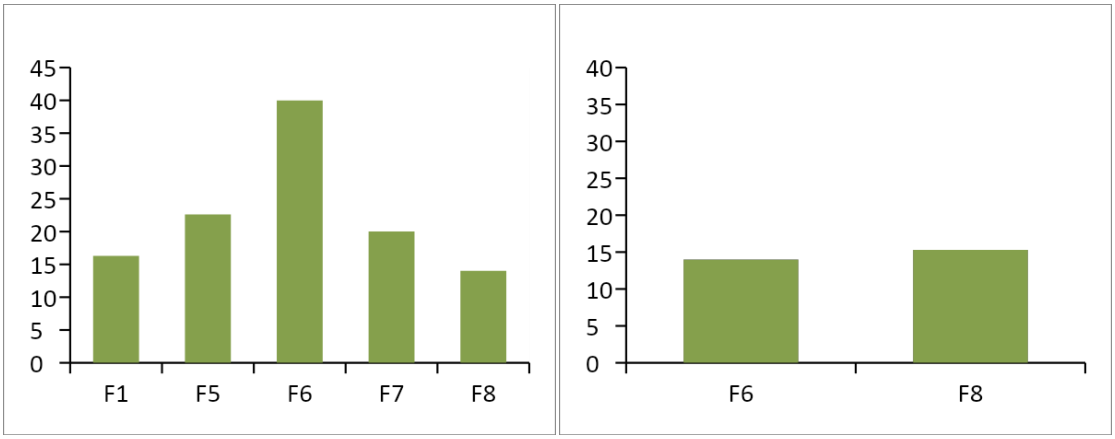


Figure III. 8. Présentation graphique des indices de crémage de différentes formules instables préparées par l'olivate de potassium et la cire émulsifiante, respectivement.

Au vu de résultat obtenu, on conclue que plus la valeur d'indice de crémage est proche de zéro cela indique une bonne émulsion, nos résultats présentent des valeurs élevées d'indice de crémage cela exprime sa mauvaiseté.

III. 2. 7. Etude de stabilité thermique

III. 2. 7. 1. Étude de stabilité accélérée

Le but de cette étude est le suivi de la stabilité de la crème préparée, à différentes température de stockage en fonction du temps. Des échantillons de chaque formule ont été soumis à différentes températures de stockage 4°C, 24°C et 37°C pendant 15 jours.

Le contrôle de la stabilité au cours du temps a été réalisé en suivant deux paramètres : le pH et la stabilité mécanique (centrifugation).

a. Le pH

La mesure de pH des différentes émulsions après stockage à différentes températures montre que ces émulsions gardent presque les mêmes valeurs de pH après leur ajustement, les valeurs de pH varient entre 5.2 et 6.4 qui sont toujours adéquat avec la peau.

b. Le test de centrifugation

Le test de centrifugation réalisé sur les crèmes stockées aux différentes températures nous a permis d'obtenir les résultats présentés dans le tableau III. 4.

Tableau III. 4. Etude de la stabilité à la température de stockage.

	Olivate de potassium			**Cire émulsifiante**		
Les formules	**4°C**	**24°C**	**37°C**	**4°C**	**24°C**	**37°C**
3	Léger déphasage	Instable	Instable	Léger déphasage	Instable	Instable
4	Stable	Léger déphasage	Léger déphasage	Stable	Stable	Stable

Les résultats montrent que la formule 4 préparées à base de la cire émulsifiante est plus stable et résiste mieux aux différentes températures. Il est à noter que la formule 4 préparée à base d'olivate de potassium est seulement stable à 4°C, l'augmentation de la température de 24°C à 37°C provoque un léger déphasage.

III. 2. 7. 2. Influence de l'air

Après exposition des différentes formules stables à l'air pendant 15 jours à température ambiante, on observe qu'il n' y'a ni altération ni développement des moisissures (photo III. 4).

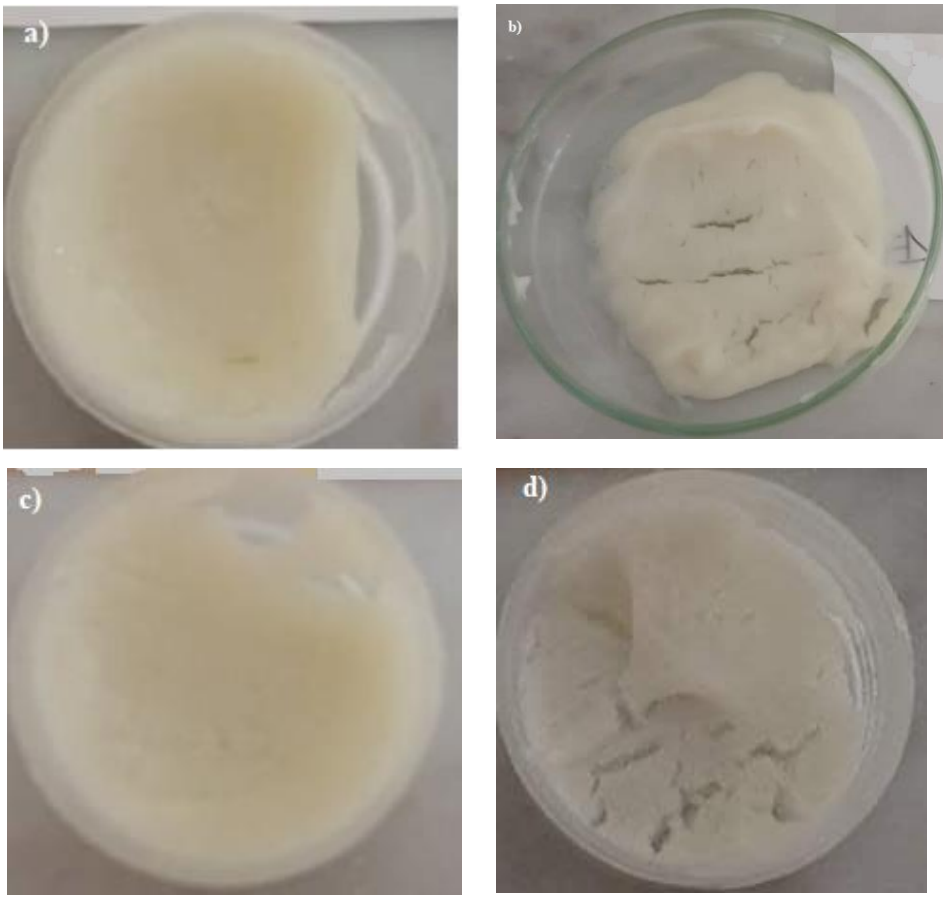


Photo III. 4. Observation de l'influence de l'air sur les différents échantillons des émulsions préparées (a) F3 olivate de potassium (b) F4 cire émulsifiante (c) F4 olivate de potassium (24h) (d) F3 cire émulsifiante (24h).

On conclue que les formules (3) et (4) d'olivate de potassium, (3) et (4) de cire émulsifiante résiste bien à l'action mécanique, la température (4°C à 37°C) ainsi qu'à l'oxydation et le développement des moisissures.

III. 3. Application : préparation de crème anti acnéique

Après tous les tests et les essais réalisés, on a trouvé que la meilleure formule est la f4 préparée à base de cire émulsifiante, puisqu'elle présente une bonne résistance mécanique, thermique et stabilité physicochimique. Donc nous l'avons choisi pour qu'elle soit la base de la crème anti-acnéique que nous avons décidé de la développer dans notre travail comme application de l'étude réalisée.

Comme il a déjà été cité, dans la partie matériel et méthode, cette crème contient dans sa phase huileuse comme principe actif : huile de cannelle et huile de soufre, macérât aqueux des feuilles des eucalyptus et huile essentielle d'arbre à tea en plus des autres ingrédients nécessaire pour la formulation d'une crème (voir section……).

III. 3. 1. Contrôle macroscopique

L'émulsion présente un aspect crémeux, une couleur crème opaque, brillante, lisse et épaisse, le résultat de cet examen est présenté dans la photo III.5.



Photo III. 5. L'apparence de la crème anti-acné préparée.

III. 3. 2. Contrôle microscopique

L'observation microscopique de la formule optimale (crème anti-acné) montre que la dispersion les gouttelettes d'huile dans la phase aqueuse est homogène.

III. 3. 3. Concentration d'émulsion

Depuis que nous avons préparé la crème à base de formule 4, nous avons gardé les mêmes quantités des deux phases, ce qui rend cette crème très concentrée comme tout les formules précédentes.

$$\Phi = 30/100 = 0.3$$

III. 3. 4. Sens d'émulsion

Le test de dilution montre que cette crème est de type H/E (photo III. 6).



Photo III. 6. L'aspect de la crème après dilution dans l'eau.

III. 3. 5. Examen physico-chimique

Cette crème est stable et présente un pH égal à 5.5, qu'est un pH optimal pour une crème thérapeutique (tableau III. 5).

Tableau III. 5. Caractéristiques physicochimiques de la crème anti-acné.

	pH	Stabilité a la centrifugeuse
Crème anti-acné	5.5	Stable

III. 3. 6. Etude de stabilité thermique

III. 3. 6. 1. Étude de stabilité accéléré et détermination de pH

Tableau III. 6. Résultats d'étude de stabilité accélérée et de pH de la crème anti-acné.

	Température de stockage	pH	Stabilité à la centrifugeuse
Crème anti-acné	Ambiante	5.2	Stable
	4°C	6.04	Stable
	37°C	6.03	Stable

III. 4. Test du consommateur

Après avoir effectué tous les contrôles de qualité disponibles dans le laboratoire de l'université sur la crème anti-acné que nous avions préparé, nous avons distribué des échantillons aux volontaires du sexe féminin souffrant de problème de l'acné pour la tester. Les résultats obtenus après 15 jours d'utilisation continue sont présentés dans le tableau III. 7.

Tableau III. 7 : Résultats et remarques des consommateurs pour l'utilisation de la crème anti-acné préparée.

Les consommateurs	**Type de la peau**	**apparence**	**Etalement**	**Après application (effet thérapeutique)**
« 1 »	grasse	épaisse et brillante avec un parfum agréable.	Un peu difficile, Laisse une sensation de fraicheur après être absorbée par la peau.	Après 5 jours d'utilisation continue (la nuit et en même temps to apparition des boutons d'acné, Les dix jours qui suivent, disparition progressive des boutons d' sensation permanente d'hydratation et de douceur de la peau, ainsi que l'éclaircissement du teint.
« 2 »	Mixte		Facile et rafraichissant.	La deuxième volontaire souffre d'une allergie au niveau des yeu de cette crème a accentué son problème en lui causant des brulu probablement à cause de l'huile essentielle de l'arbre à thé qui a assez forte.
« 3 »	Mixte			Cette volontaire souffre d'acné hormonale et qui prend du temps disparaitre environ 6-8 jours. Avec l'application topique de la cr dire qu'elle l'a appliquée exactement sur le bouton d'acné) elle a qu'il s'assèche jusqu'à ce qu'il disparaisse après un jour ou deux
« 4 »	Grasse		Un peu difficile, laisse une sensation de fraicheur après être absorbé par la peau.	La crème n'a montré aucun effet les premiers jours, à part hydr peau, mais avec l'utilisation continue et au bout du 13ème, 14ème elle a remarqué que les boutons commençaient à sécher progressivement, en laissant toujours des traces sur le visage.
« 5 »	Mixte		Facile et rafraichissante.	Sa peau montre une réaction rapide et positive après avoir utilise les boutons ont rapidement commencé à sécher et disparaitre.
« 6 »	Sèche		Facile et rafraichissant la peau, laissant une sensation rapide d'hydratation.	L'effet d'hydratation était merveilleux, car la peau est devenue i humide et lisse, mais pour l'acné elle n'a pas montré un effet au peut-être il faut étaler encore la période d'utilisation.
« 7 »	Sèche			

La photo III. 7, montre un exemple de l'effet de notre crème sur une peau mixte à tendance acnéique hormonale avant et après utilisation de la crème que nous avons préparé.

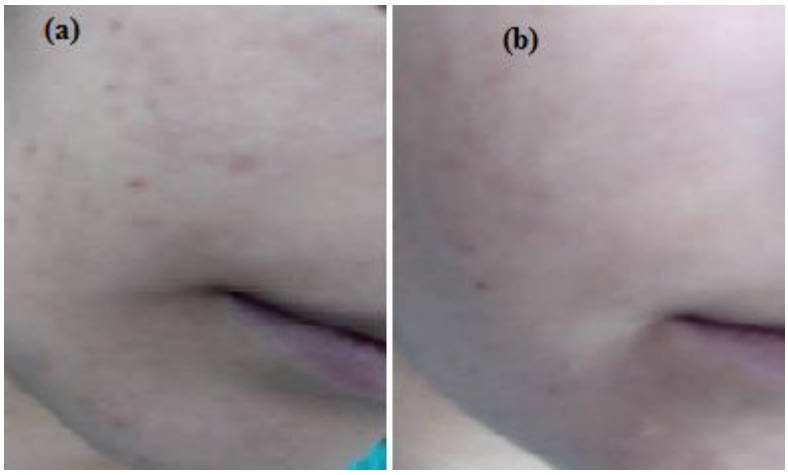


Photo III. 7. Effet de l'utilisation de la crème anti-acné sur la peau mixte (a) avant et (b) après utilisation de la crème.

Conclusion Générale

Les émulsions sont des systèmes de grande utilisation dans différents domaines mais leurs élaboration est limitée par leur instabilité qui est liée à ces ingrédients et principalement à l'émulsifiant.

Dans le cadre de ce projet de fin d'études, on a préparé deux émulsifiants naturels, et pour caractériser ces émulsionnants, nous avons calculé leur HLB ainsi qu'on a préparé de nombreuses émulsions en utilisant la méthode des plan d'expérience qui nous a permis d'étudier l'effet des émulsifiants préparés ainsi que d'autres facteurs à savoir : la gomme xanthane, la cire d'abeille et l'alcool cétylique sur la stabilité des émulsions.

Les résultats de la caractérisation physicochimiques des émulsifiants sont :

1) L'oléate de potassium

* HLB= 2.75 ;
* soluble dans l'eau ;
* émulsification à chaud.

2) La cire émulsifiante

* HLB= 11 ;
* soluble dans l'huile ;
* émulsification à chaud.

La réalisation des émulsions selon la méthode des plans d'expérience a montré que :

- L'oléate de potassium a permis d'obtenir deux émulsions stables F3 et F4 ;
- La cire émulsifiante a permis d'obtenir deux émulsions stables F2, F3, F4, F7. La F9 a présenté un léger déphasage.

L'analyse statistique du plan d'expérience a montrés que les facteurs étudiés sont des comportements différents sur la stabilité des émulsions préparés, les résultats sont comme suit:

1- Pour les émulsions à base d'oléate de potassium :

a) La quantité de l'alcool cétylique et de la gomme xanthane exercent un effet positif ;
b) La quantité de l'émulsifiant et de la cire d'abeille exercent un effet négatif ;
c) Les autres facteurs à savoir : le beurre de karité n'a aucun effet.

2- Pour les émulsions à base de la cire émulsifiante :

a) La quantité de l'alcool cétylique exerce un effet positif ;
b) La quantité de l'émulsifiant exerce un effet négatif ;
c) Les autres facteurs à savoir : la quantité de gomme xanthane, de l'émulsifiant, la cire d'abeille ainsi que celle du beurre de karité n'ont aucun effet.

Ensuite, on a réalisé une caractérisation physicochimique des émulsions préparées :

1) Détermination du pH : toutes les émulsions obtenues ont un pH basique allant de 9.2 à 10. L'ajustement du pH au pH adéquat pour la peau 5.5- 6 a provoqué :

- un déphasage de la F2 et une coalescence F6 et F7 (formules à base de cire émulsifiante).

2) Sens de l'émulsion est Huile/Eau

* La conductivité varie de 1650 à 2550 µS/cm et de 3100 à 3150µS/cm pour les émulsions préparées par l'olivate de potassium et la cire émulsifiante, respectivement ;

* Le test de lavabilité a montré que toutes les émulsions sont miscibles à l'eau ;

* Le test du colorant hydrosoluble, les résultats ont montrés la solubilité du bleu de méthylène dans toutes les formules.

Les émulsions préparées ont également subit une étude de stabilité thermique à 4, 24 et 37°C pendant 15jours

- Le pH des différentes émulsions n'a pas changé ;
- Stabilité après centrifugation

* La formule 4 préparée à base de la cire émulsifiante est plus stable et résiste mieux aux différentes températures.

* La formule 4 préparée à base d'olivate de potassium est seulement stable à 4°C.

- L'exposition des différentes formules stables à l'air pendant 15 jours à température ambiante, a montré l'absence d'altération et l'absence du développement des moisissures.

Application : préparation de crème anti acnéique

- Cette crème a été préparée à base de la formule 4 en utilisant la cire émulsifiante ;
- Elle est de type Huile/Eau ;
- Présente un aspect crémeux, une couleur crème opaque, brillante, lisse et épaisse ;
- Son pH est égal à 5.5 ;
- Stable mécanique (centrifugation à 6000trs/min) et chimique pH (5- 6), cette stabilité persiste même après stockage à température ambiante, à 4°C et à 37°C pendant 15jours ;
- Le retour des volontaires était satisfaisant et encourageant vis-à-vis le traitement de l'acné, ou il y a eu un résultat positif au bout de 5 à 15 jours d'utilisation de cette crème naturelles. En plus de son effet hydratant et éclaircissant.7, montre un exemple de l'effet de notre crème sur une peau mixte à tendance acnéique hormonale avant et après utilisation de la crème que nous avons préparé.

En perspectives, on propose de :

- Mieux caractériser ces émulsifiants à l'aide d'un examen par spectroscopie infrarouge par exemple ;
- Préparer est développer une émulsion à base des deux émulsifiants ;
- Ajouter un co-émulsifiant pour l'olivate de potassium et développer une émulsion à base de celui-ci ;
- Réaliser les examens microbiologiques et rhéologiques sur la crème anti-acné pour la développer et la mieux caractérisé.

Références bibliographiques

-A-

Adali K., Belhachemi M. (2015). Formulation d'une émulsion à base des ingrédients naturels pour un usage pharmaceutique. Mémoire de master, université Yahia Fares, Médéa, Algérie.

Agouzzal I. (2019). Les vertus thérapeutiques de l'huile d'argan: Enquête Menée à la région de sous massa au Maroc. Thèse de doctorat, université Mohamed v de Rabat faculté de Médecine et de pharmacie.

Amrouche F. (2019). L'émulsification: la fabrication d'émulsion. Génie Alimentaire.

-B-

Bejar J. (2012). Peau, soleil et photosensibilisation médicamenteuse exogène, exemple du kétoprofène. Thèse de doctorat, université joseph fourier faculté de pharmacie de Grenoble.

Belhadj A., Belmiloude Z. (2014). Les émulsions pharmaceutiques, université Saad Dahleb-Blida.

Benmeziane F. (2013). Formulation et caractérisation des émulsions multiples E/H/E stabilisées par des bios polymères. Mémoire de master, Université de Saad Dahleb-Blida.

-C-

Chadli S. (2019). Caractérisation rhéologique et stabilité d'émulsion d'huile de fruit de Pistacia Lentiscus stabilisée par l'émulsifiant tween 60. Mémoire de master, université Yahia Fares, Médéa, Algérie.

Coullet L., Santos Dos., Knipper G, Rusalen M et seigneur M. (2017). Les émulsions alimentaires et cosmétiques, projet Professional, Université de Lorraine.

-D-

Dermato-info. Société française de dermatologie, maison de dermatologie 10 cité Malesherbes 75009, Paris, France.

Doctissimo. (2019). Amazon web service Emea Sarl, succursale française adresse : 31 place des corolles, tour carpe Diem, 9240 Courbevoie.

Doctorat, université Henri Poincaré- Nancy.

Doumeix O. (2011). Opération unitaires en génie biologique. Tome 1 : les émulsions.

Dupont J. (2017). Procédés microfluidique d'émulsification : potentiel pour la pharmacie. Thèse de doctorat, université de Lille 2.

-E-

El Kaourib KA. (2015). Le vieillissement cutané : mécanismes biochimiques et aspects clinique. Thèse de doctorat, université de Casablanca.

-F-

Felton L. (2013). Remington. Essentials of pharmaceutics. Philadelphia. Pharmaceutical Press.

Ferarsa S., Bouchaaba H. (2011). Etude de la stabilité des émulsions multiples au moyen des mélanges protéines/ bio polymères, Mémoire de Master, Université Yahia Fares Médéa.

Frelichowska J. (2009). Emulsions stabilisées par des particules solides : études physico-chimiques et évaluation pour l'application cutanée. Sciences pharmaceutiques, université Claude Bernard Lyon, français.

Futura-sciences (2001-2021). planète.

-G-

Galli C., Cader Pc. (2009). Effect of fat and fatty acid intake on inflammatory and immatory and immune responses a critical review .Ann Nutr Metab.

Guering P. (2006). Etude structurale des microémulsions par effet Kerr et RMN, université paris sud-paris XI, France.

-K-

Kaci M. (2015). Développement et caractérisation d'un nouveau procédé d'emulsification non dénaturant par transduction piézoélectrique de hautes fréquences.

Kara A., Beddek M. (2017). Mise au point d'un système dispersé à usage cosmétique. Mémoire master, université Mouloud Mohamed Tizi-Ouzou.

Khalil A. (2011). Étude expérimentale d'un procédé de cristallisation en émulsion huile dans eau : application au distéarate d'éthylène glycol. Alimentation et Nutrition. Université Claude Bernard – Lyon I. France.

-L-

Larrouse.fr. 21, rue du Montparnasse - 75006 Paris - France.

Laurent J. (2017). Conseils et utilisations des huiles essentielles les plus courantes en officine. Thèse de doctorat, université Paul Sabatier Toulouse faculté des sciences pharmaceutiques.

Le Hir A. (2001). Pharmacie galénique-bonnes pratiques de fabrication des médicaments. Abrégés Masson, France. 8e édition.

Le journal des femmes. (2021). ccm bench mark group 94 rue de Provence, c5 802068-75009, paris.

-M-

Mahmoudi N. (2020). Acné, service de dermatologie C.H.U Oran.

Mathieu ZW. (2009). Etude de l'oxydation des huiles de poisson micro encapsulées par DSC Sous pression. Filière technologies du vivant. Orientation chimie analytique. Diplôme.

Monfalouti H. (2013). Contribution a la détermination des propriétés photo-protectrices et anti-oxydantes des dérives de l'arganier : Etude chimiques et physiologiques. Université Mohammed V Agdal, Maroc.

-N-

Neil M. (2016). Traitement de l'acné par la phytothérapie et l'aromathérapie. Thèse de doctorat, université de bordeaux U.F.R des sciences pharmaceutiques.

-O-

Ocwell. (2008). Antenne Cosmed Occitanie, le réseau d'entreprises de la filière santé bien-être.

Ouatas H., Mansouri S. (2020). Développement d'une crème cicatrisante à base de chlorophylle. Thèse de master, université Yahia Fares de Médéa.

-P-

Pierat N, (2010). Préparations d'émulsions par inversion de phase induite agitation. Thèse de

Protat M. (2016). Formulation d'émulsion multiples stimulables en une seule étape d'émulsification : effet du cel et évolution vers des architecteurs biocompatibles. Université pierre et marie curie-paris VI, Français.

-R-

Rahmouni I. (2016). Formulation d'une émulsion à base d'huile d'argan en utilisant un plan de mélange .Thèse de doctorat, Université Mohamed V-rabat.

-S-

Serieye S. (2012). Intégration de molécules fonctionnelles dans des auto-assemblages émulsionnés de mono glycérides : évolution structurale et rôle de l'interface, thèse de doctorat, université d'Orléans.

Stauffer F. (2014). La préparation d'émulsions doubles par un système microfluidique. Thése de doctorat, université de lorraine.

-Y-

Yamashita Y., Miyahara R., Sakamoto R (2017). Emulsion and emulsification technology, theorelical principales and applications. Chapter 28, p489-506.

Références

Site internet

https://sites.google.com/site/tpelescosmetiquescdg/home/composition-des-soins-hydratants consulté le 01/07/2021.

https://www.researchgate.net/figure/Representation-schematique-dun-diagramme-de-phase-ternaire-de-type-eau-huile_fig9_323795638 consulté le 01/07/2021.

https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Fichier:Stator_and_rotor_by_Zureks.JPG consulté le 01/07/2021.

https://www.hielscher.com/fr/up400st-powerful-ultrasonicator.htm consulté le 30/06/2021.

https://docplayer.fr/25004700-Les-emulsions-d-huiles-essentielles-pour-la-sante-animale.html consulté le 30/06/2021.

https://lehammambiarritz.fr/largan-tresor-sud-marocain consulté le 08/07/2021.

https://fr.wikipedia.org/wiki/Cannelier_de_Ceylan consulté le 08/07/2021.

https://www.ponroy.com/plantes/la-cannelle-de-ceylan consulté le 08/07/2021.

http://bleunwennature.canalblog.com/archives/2015/08/25/32534808.html consulté le 08/07/2021.

https://fr.wikipedia.org/wiki/Soufre_(pharmacie) consulté le 10/07/2021.

https://www.jardin-bord-de-mer.fr/plantes-officinales/41-arbre-a-the-melaleuca-alternifolia.html consulté le 08/07/2021.

https://marinel.fr/acne-adulte-pourquoi-a-t-on-encore-de-lacne-apres-25-ans consulté le 08/07/2021.