République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Dr. YAHIA FARES de MEDEA

Facultés des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

et Environnement

Mémoire de Fin d'Etude pour l'obtention du diplôme de

Master en Génie des Procédés

Option : Procédés Pharmaceutiques

Thème

FORMULATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE D'UNE EMULSION DOUBLE CRISTALLISABLE A USAGE PHARMACEUTIQUE

Proposés et Dirigés par :

- **Pr N. Moulai-Mostafa.**
- **M^me^ S. Seddari**

Réalisées par :

- **M^elle^ Bouahmed Nesrine**
- **M^elle^ Mefti Akila**

Promotion : 2014-2015

Remerciement

Tout d'abord on rend grâce à ***Allah,*** *le tout puissant qui nous a donné la santé et la volonté pour arriver à ce travail.*

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre promotrice Mme SEDDARI SOUMIA, d'avoir accepté de nous encadrer, ainsi que pour son soutien, ses remarques pertinentes et son encouragement.

Nous souhaitons remercier chaleureusement notre Co-encadreur leprofesseure Mr N. Moulai Moustafa Pour le temps et l'attention qu'il a consacré pour le bon déroulement de ce travail.

Nos remerciements vont particulièrement au président et membres de jury qui nous font l'honneur d'acceptant de juger notre modeste travail. Veuillez trouver ici le témoignage de notre respect le plus profond.

Nous exprimons tous nos remerciements à l'équipe du Hall technologique d'U.de Médéa et toute l'équipe de laboratoire de physicochimie et tout le personnel du laboratoire de microbiologie de SAIDAL et en particulière Mr ZOUAMBIA FOUADE pour son aide et ses conseils.Ainsi le chef service de laboratoire d'analyse de DSP de Médéa monsieur HALIM.

Avant de commencer la présentation de ce travail, nous profitons de l'occasion pour remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet de fin d'études, en particularité Mme YAHOOM MADINA enseignante d'U.de Médéa

Dédicaces

Que ce travail témoigne de mes respects :

A ma très chère mère

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.
Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon cher Père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.
Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A ma sœur et mes frères

Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.

A mes chères amies

Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des frères, sœurs et des amis sur qui je peux compter.

En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Nesrine

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A mon exemple éternel, mon soutien moral et

source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour

me voir réussir, à toi

mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de

mon cœur, ma vie et mon bonheur ;

maman *que j'adore.*

Aux personnes dont j'ai bien aimé

à

tous ***mes frères*** *: MOHAMED, AHMED, RACHID*

et ***mes sœurs*** *: CHAHIRA ET SIHEM*

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et

encouragé, qui étaienttoujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon

chemin d'études, ***mes aimables amis****, collègues d'étude.*

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la forcede continuer … ..

AKILA.



Résumé

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تطوير وتوصيف المستحلبات مزدوجة ماء / الزيت/ ماء ذات أهمية صيدلانية مستقرة بخليط كزينات الصوديوم و متعدد الإكزانت. كمية التراكيزالكتلية في مجال البوليمرات الحيوية ,في مجال الزيت والمفاعل السطحي تتغير حسب استقرار المستحلبات المزدوجة. تم دراسة استقرار المستحلبات خلال شهرين. وقد تم تحديد العديد من الآليات لتحقيق الاستقرار من خلال دراسة الخصائص الفيزيائية، والخصائص الريولوجية (اللزوجة) للمستحلبات و تم ملاحظتها بالمجهر الضوئي بعد التحضير وبعد الراحة. أظهرت النتائجالمتحصل عليها أنه من الممكن تحضير مستحلبات مزدوجة مبلورة مستقرة خلال شهرين. استقرار المستحلبات تعتمد على تركيز مختلف المكونات. تم تحديد صيغة مثلى, 0.5% Dehymuls ,(0.5%- 0.25%) CN-GX.زيت 9.5%

الكلمات الأساسية: المستحلبات المزدوجة المبلورة ، متعدد الإكزانت ، كازينات الصوديوم, الاستقرار، واللزوجة.

Résumé

L'objectif de cette étude a été de formuler et de caractériser des émulsions doubles cristallisables eau/huile/eau à usage pharmaceutique stabilisées par un mélange de biopolymère à savoir le caséinate de sodium et la gomme xanthane (CN-GX). Les concentrations massiques totales en biopolymères, en huile et en tensioactif lipophile ont été variées selon la stabilité des émulsions doubles. Cette étude de stabilité des émulsions a été menée sur deux mois. Plusieurs mécanismes de stabilisation ont été mis en évidence grâce à l'étude des propriétés physicochimiques, des propriétés rhéologiques (viscosité) et à des observations au microscope optique des émulsions après formulation et après repos. Les résultats obtenus ont montré qu'il est possible de formuler des émulsions doubles cristallisables stables pendant deux mois. La stabilité des émulsions formulées dépend de la concentration des différents constituants. Une formulation optimale a été déterminée (CN-GX (0.25% -0.5%), 0.5% en Dehymuls et 9.5% en huile.

Mots clés: émulsion double cristallisable, gomme xanthane, caséinate de sodium, stabilités, viscosité.

Abstract

The objective of this study was to develop and characterize crystallizable pharmaceutical double emulsions water / oil / water stabilized by a mixture of biopolymer namely sodium caseinate and xanthan gum (CN-GX). The total mass concentrations of biopolymers, in oil and lipophilic surfactif were varied depending on the stability of double emulsions. This emulsion stability study was conducted over two months. Several stabilization mechanisms have been identified by studying the physicochemical properties, rheological properties (viscosity) and optical microscope observations emulsions after formulation and after rest. The results showed that it is possible to formulate stable double emulsions crystallizable laying two months. The stability of emulsions made dependent on the concentration of the various constituents. An optimal formulation was determined (CN-GX (0.25% -0.5%), 0.5% and 9.5% Dehymuls in oil.

Key words: crystallizable double emulsion, xanthan gum, sodium caseinate, stability, viscosity.

Table des matières

Table des matières i
Liste des Abréviations iii
Nomenclature et symboles. iv
Liste des figures v
Liste des tableaux vii

Introduction générale 1

Chapitre .I: Synthèse bibliographique 3
I.1. Introduction. 3
I.2. Émulsion simple 3
I.2.1. Définition 3
I.2.2. Différents systèmes sous le terme « émulsion » 3
I.2.3. Les différents types d'émulsions. 4
I.3. Les tensioactifs 5
I.3.1. Définitions 5
I.3.2. Différentes classe des tensioactifs 5
I.3.3. Propriétés des tensioactifs. 7
I.3.4. Critère de Choix des tensioactifs. 7
I.4. Formulation des émulsions. 8
I.5. Préparation des émulsions. 9
I.6. Phénomènes de la stabilisation des émulsions 9
I.7. Phénomènes d'instabilités des émulsions. 10
I.8. Caractérisation d'une émulsion 15
I.9. Examen de la nature des émulsions. 17
I.9.1. Examen macroscopique. 17
I.9.2. Examen microscopique. 18
I.9.3. Détermination du sens de l'émulsion. 18
I.9.4. Contrôle de stabilité 19
I.9.5. Contrôle microbiologique 19
I.9.6. Détermination de pH 19
I.9.7. Qualité de l'émulsification 19
I.10. Les émulsions cristallisables 20
I.10.1. Cristallisation de la phase huile 20
I.10.1.1. Cristallisation en phase volumique. 20
I.10.1.2. Cristallisation en émulsion 21
I.10.2. Tempérage des émulsions 22

I.11. Les émulsions multiples 23
I.11.2. Définitions. . . . . …23

I.11.3. Structure des émulsions multiples. 24
I.11.4. Composition des émulsions multiples. 24
I.11.5. Méthodes de préparation des émulsions multiples 25
I.12. Tensioactifs monomérique. 28
I.13. Emulsifiants polymériques 29
I.13.1. Les protéines. 30
I.13.1.1. Constitution des protéines 30
I.13.1.2. Structure des protéines dans l'espace. 31
I.13.1.3. Relation entre la structure des protéines et leurs propriétés tensioactives. 32
I.13.2. Les polysaccharides. 32
I.13.3. Les interactions protéines/polysaccharides 32
I.14. Caractérisation des émulsions multiples. 34
I.14.1. Instabilité des émulsions multiples 35
I.15. Stabilisation des émulsions multiples par des complexes protéines /polysaccarides 36
I.16. Applications des émulsions multiples. 37
I.17. Conclusion 38
Chapitre. II. matériels et méthodes. 39
II.1. Introduction. 39
II.2. produit. 39
II.2.1. La Phase aqueuse 39
II.2.2. La phase huileuse 39
II.2.3. Les émulsifiants et stabilisants 40
II.2.4. Conservateur 41
II.3. Méthodes 42
II.3.1. Préparation des solutions de biopolymères. 42
II.3.2. Préparation des émulsions doubles E/H/E 42
II.3.3.Cristallisation par tempérage 44
II.4. Outils d'agitation et de mélange. 44
II.4.1. Homogénéiseur. 44
II.5. Caractérisation des émulsions 45
II.5.1. Microscopie optique. 45
II.5.2. Conductivité. 46
II.5.3. Viscosité. 47
II.5.4. Etude de stabilité 47
Chapitre. III. résultats et discussion
III.1. Introduction 49
III.2. Formulation des émulsions doubles liquides et cristallisable. 49
III.3.Caractérisations physico-chimiques des émulsions multiples formulées. 49
III.3.1 Etat macroscopique. 50
III.3.2 caractéristiques 53
III.3.3 microscopie. 54
III.3.4 étude de stabilité. 69

III.4 Mesure de la viscosité. 63
III.5. Le tempérage. 68
III .6.Conclusion. 71

Conclusion générale 72
Références bibliographiques

Liste des Abréviations

Abréviation	Signification
HLB	Balance Hydrophile Lipophile
CMC	Concentration Micellaire Critique
H/E	Emulsion Huile dans Eau
O/W	emulsion Oil in Water
E/H	Emulsion Eau dans Huile
W/O	emulsion Water in Oil
E/H/E	émulsion Huile dans Eau dans Huile
W/O/W	emulsion Water in Oil in Water
H/E /H	émulsion Eau dans Huile dans Eau
GX	Gomme Xanthane
CN	Caseinate de Sodium.
pH	Potentiel d'hydrogène
QSP	Quantité Suffisante Pour
PA	Principe Active
T	Température
PGPR	Poly-Glycerol-Poly-Ricinoléate
F	Formulation
h	Heure
Rpm	Tours Par Minute
P	Pression
PI	Point Isoélectrique

Nomenclature et symboles

Lecture	Désignation	Unité
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
D	La déformation de cisaillement	s^{-1}
$\boldsymbol{\tau}$	La contrainte de cisaillement	Pa
$\boldsymbol{\tau_c}$	Contrainte seuil d'écoulement	Pa
$\boldsymbol{\mu_p}$	viscosité plastique de Bingham	Pa.s
δ	Conductivité électrique	mS/cm

Liste des figures

Numéro	Titre de la figure	page
	Chapitre I	
Figure 1.1	Les différents types d'émulsions	5
Figure 1.2	**S**chéma d'un agent tensioactif	5
Figure 1.3	Phénomènes d'instabilité des émulsions	11
Figure 1.4	Phénomènes de crémage et de sédimentation	11
Figure 1.5	Phénomène de floculation	12
Figure 1.6	Phénomène de coalescence	13
Figure 1.7	Gouttes partiellement coalescées	13
Figure 1.8	Etapes du processus de coalescence partielle	14
Figure 1.9	Phénomène de mûrissement d'Ostwald	15
Figure1.10	Les différents mécanismes de nucléation	21
FigureI.11	Principe de tempérage	22
Figure1.12	Différents types d'émulsions multiples	24
Figure1.13	Procédé classique d'élaboration d'émulsions multiples en deux étapes	26
Figure1.14	Formule chimique générale des acides aminés	30
Figure1.15	Schématisation des différentes structures d'une protéine	31
Figure1.16	Grandes tendances dans le comportement de mélanges	33
	Chapitre II	
Figure I1.1	Axe de l'Ultra-Turraxconstitué du rotor et du stator.	45
Figure 1I.2	Ultra-Turrax T25.	45
Figure I1.3	Microscope de type OPTIKA	45
Figure I1.4	Conductimètre	46
Figure I1.5	Viscosimètre de type Visco-Tester.	47
Figure I1.6	Centrifugeuse type HettidZentrifugen.	48
	Chapitre III	
Figure III.1	Aspect des émulsions multiples à base de l'huile d'olive directement après formulation.	50
Figure III.2	Aspect des émulsions multiples à base de beurre de cacao directement après formulation.	51
Figure III.3	Aspect de l'émulsion double F9	53
Figure III.4	Vues microscopiques des émulsions E/H à base de l'huile d'olive	56
Figure III.5	Vues microscopiques des émulsions E/H/E préparées avec beurre de cacao	58

Figure III.6	L'aspect microscopique après la gélification	58
Figure III.7	Aspect des émulsions multiples à base de l'huile d'olive	60
Figure III.8	Aspect des émulsions multiples à base de beurre de cacao	61
Figure III.9	Variation de viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement à différente concentration en biopolymère des émulsions formulées à base d'huile d'olive	63
FigureIII.10	Variation de viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement à différente concentration en biopolymère des émulsions formulées à base de beurre de cacao	64
FigureIII.11	Variation de viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement à différente concentration en huile des émulsions formulées à base d'huile d'olive	65
FigureIII.12	Variation de viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement à différente concentration en huile des émulsions formulées à base de beurre de cacao	65
FigureIII.13	Variation de viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement à différente concentration en dehymuls des émulsions formulées à base d'huile d'olive.	66
FigureIII.14	Variation de viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement à différente concentration en dehymuls des émulsions formulées à base de beurre de cacao.	67
FigureIII.15	Photographies à $4^{o}C$ de l'émulsion fluide de beurre de cacao dans l'eau (a) et de l'émulsion devenue solide après passage à température ambiante (b).	68
FigureIII.16	Photographies de l'émulsion double à base de beurre de cacao	69
FigureIII.17	Profil de variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions doubles cristallisables E/H/E	70

Liste des tableaux

Numéro	Titre du tableau	Page
	Chapitre II	
Tableau I.1	Principales caractéristiques du Caséinate de sodium	40
Tableau I.2	Principales caractéristiques du Gomme Xanthane	41
Tableau I.3	Composition (% massique) des émulsions doubles formulées à base de l'huile d'olive	43
Tableau I.4	Composition (% massique) des émulsions doubles formulées à base de beurre de cacao	43
	Chapitre III	
Tableau II.1	Résultats des mesures de pH.	53
Tableau II.2	Résultats de mesure de la conductivité électrique des émulsions.	54
Tableau II.3	Résultats des tests de centrifugation des émulsions E/H/E préparées avec de l'huile d'olive	59
Tableau II.4	Résultats des tests de centrifugation des émulsions E/H/E préparées à base de beurre de cacao.	59

Introduction Générale

De nombreux matériaux de taille colloïdale ont été envisagés au cours de ces dernières années pour encapsuler, vectorisé, ou compartimenter, c'est-à-dire jouer le rôle de microréservoirs capables de séparer une espèce d'un milieu continu par l'intermédiaire d'une membrane. Parmi ces nombreux systèmes aux propriétés physico-chimiques différentes, les émulsions doubles sont très vite apparues être un candidat idéal. Grâce à leur structure compartimentée, ces matériaux isolent du milieu continu des réservoirs internes aqueux, pouvant contenir un principe actif hydrophile, par l'intermédiaire d'une matrice d'huile, actuellement, aucune application industrielle utilisant cette technologie n'a pu être correctement développée **[1].**

Les émulsions doubles sont instables du point de vue thermodynamique, cependant elles peuvent être stables du point de vue cinétique sur une importante période, ce qui détermine leur durée de vie. Cette stabilité peut être réalisée, entre autre, par des molécules de tensioactifs, des particules colloïdales ou bien par des polymères naturels (biopolymères) tels que les protéines et les polysaccharides.

Les protéines de lait sont largement utilisées pour leurs bonnes propriétés émulsifiantes. Elles sont également des molécules polymériques et se comportent en tant que tels dans des systèmes alimentaires, particulièrement une fois mélangées à des polysaccharides. Ces derniers permettent d'occuper un volume important dans la solution en empêchant les colloïdes de se floculer et de ce fait, ils sont considérés comme des agents épaississants et stabilisants **[2].**

Dans une émulsion la phase organique est le milieu d'échange entre l'intérieur et l'extérieur. La cristallisation de cette phase modifie la surface des gouttes (apparition de rugosité) et par conséquent cette morphologie formée une barrière face à la diffusion des particules encapsulées et aussi entraîne des instabilités spécifiques et/ou des modifications rhéologiques parfois spectaculaires comme le passage d'un état fluide à un état solide.

L'objectif de ce travail est l'étude de la stabilité des émulsions double cristallisable formulées à bases de mélanges de biopolymères (CN/GX),tensioactif lipophile (Dehymuls) et le beurre de cacao. L'originalité apportée par cette étude est la formulation des émulsions doubles cristallisable de type E/H/E.

Au cours de cette étude, nous remplaçons l'huile (huile d'olive) qui compose la matrice par une membrane solide. Pour cela, nous utilisons une huile que nous appelons cristallisable, c'est-à-dire dont la température de fusion est supérieure à la température ambiante. Nous souhaitons explorer l'influence d'une telle matrice solide sur la stabilité du matériau. La

nature solide de la matrice impose, d'une part, des nouvelles propriétés de surface aux particules, propriétés qui vont régir leur stabilité.

Ce manuscrit se décompose en trois chapitres. Le premier chapitre est consacrée à une synthèse bibliographique décrit les notions principales suivantes :

- Généralités sur les émulsions et les émulsions multiples.
- Les biopolymères notamment les protéines et les polysaccharides ainsi que leurs interactions dans les milieux émulsionnés.
-Les émulsions cristallisables.

Dans un deuxième chapitre, nous décrivons le matériau mis au point, ses composants ainsi que son processus de fabrication et les méthodes de caractérisation et d'études, finalement le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et leurs discussions.

En conclusion, nous dresserons le bilan des principaux résultats obtenus, et nous proposerons des perspectives d'études concernant les questions non résolues au cours de cette mémoire.

I.1. Introduction

De nos jours, les émulsions sont partout. Elles sont très utilisées dans l'industrie, notamment l'industrie pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, les peintures, l'agrochimie et l'industrie pétrolière. Dans l'industrie pharmaceutique, les applications sont nombreuses : émulsions parentérales, topiques, orales ou ophtalmiques. Du fait de cette large utilisation, de nombreuses études sont en cours pour essayer de mieux comprendre le comportement des émulsions.

Les émulsions sont des systèmes formés par la dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre, elles contiennent ainsi une phase dispersée et une phase continue. Elles sont en général formées de trois composants : une phase aqueuse, une phase huileuse et un tensioactif **[3].**

Dans ce chapitre, nous présenterons les principales caractéristiques d'une émulsion (simple, multiple et cristallisable), et les processus qui interviennent dans sa formation, sa conservation et sa destruction.

I.2. Émulsion simple

I.2.1. Définition

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. Une émulsion est souvent décrite comme une dispersion de gouttelettes de l'une des phases dans l'autre. On distingue donc une phase dispersée et une phase continue.

Pour que l'émulsion soit durable (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation mécanique cesse), il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant ou émulsifiant, son rôle est de stabiliser le système dispersé en inhibant les phénomènes de dégradation. Les tensioactifs, les polymères et les solides divisés sont des agents émulsionnants. Ceux les plus largement utilisés sont les tensioactifs **[3].**

I.2.2. Différents systèmes sous le terme « émulsion »

- **Les macroémulsions ou émulsions** : il s'agit des systèmes dispersés hors équilibre comportant deux phases liquides non miscibles. Les émulsions sont des systèmes instables du point de vue thermodynamique, car la séparation des deux phases conduit à une diminution de l'énergie libre. Cependant, la cinétique de grossissement de gouttes peut être suffisamment retardée pour que l'émulsion reste stable pendant une durée déterminée. Le diamètre moyen de ces émulsions classiques est supérieur ou

égal au micromètre. Compte tenu de leur taille, et en fonction de la viscosité de la phase continue, les gouttes des émulsions sédimentent (ou crèment) sous l'effet de la gravité.

- **Les nano/mini émulsions :** ces deux termes sont utilisés pour nommer des systèmes biphasiques, de taille de gouttes comprises entre 20 et 200 nm. En raison de la taille des gouttes, les nanoémulsions sont transparentes ou translucides à l'œil et sont stables à la sédimentation ou au crémage. La préparation des nanoémulsions exige soit l'utilisation des méthodes hautement énergétiques, comme la microfluidisation, ou bien l'utilisation de méthodes non conventionnelles et complexes, mais de faible consommation énergétique, comme l'inversion de phase. L'avantage des miniémulsions est leur extraordinaire stabilité au vieillissement et à la dilution.
- **Les microémulsions** : ce terme est utilisé aujourd'hui pour désigner un système monophasique dans lequel un tensioactif particulièrement performant rend possible la coexistence, à l'échelle quasi moléculaire, des phases eau et huile. Contrairement aux macro ou nanoémulsions, elles sont thermodynamiquement stables **[3].**

I.2.3. Les différents types d'émulsions

Il existe plusieurs types d'émulsions selon la dispersion des phases aqueuses et huileuses.

- **Les émulsions simples :** sont appelées eau-dans-huile (E/H) quand des gouttelettes d'eau sont dispersées dans la phase huileuse, et huile-dans-eau (H/E) pour l'inverse.
- **Les émulsions multiples :** sont symbolisées par h/E/H ou e/H/E; h (respectivement e) indique la phase la plus interne et H (respectivement E) indique la plus externe. Les phases h et H ou e et E peuvent être identiques ou différentes.
- **Les biémulsions :** sont des émulsions contenant deux différentes phases internes de gouttelettes, soit de même nature (mais de taille différente), soit de nature différente (quelque soit la taille) **[3].**

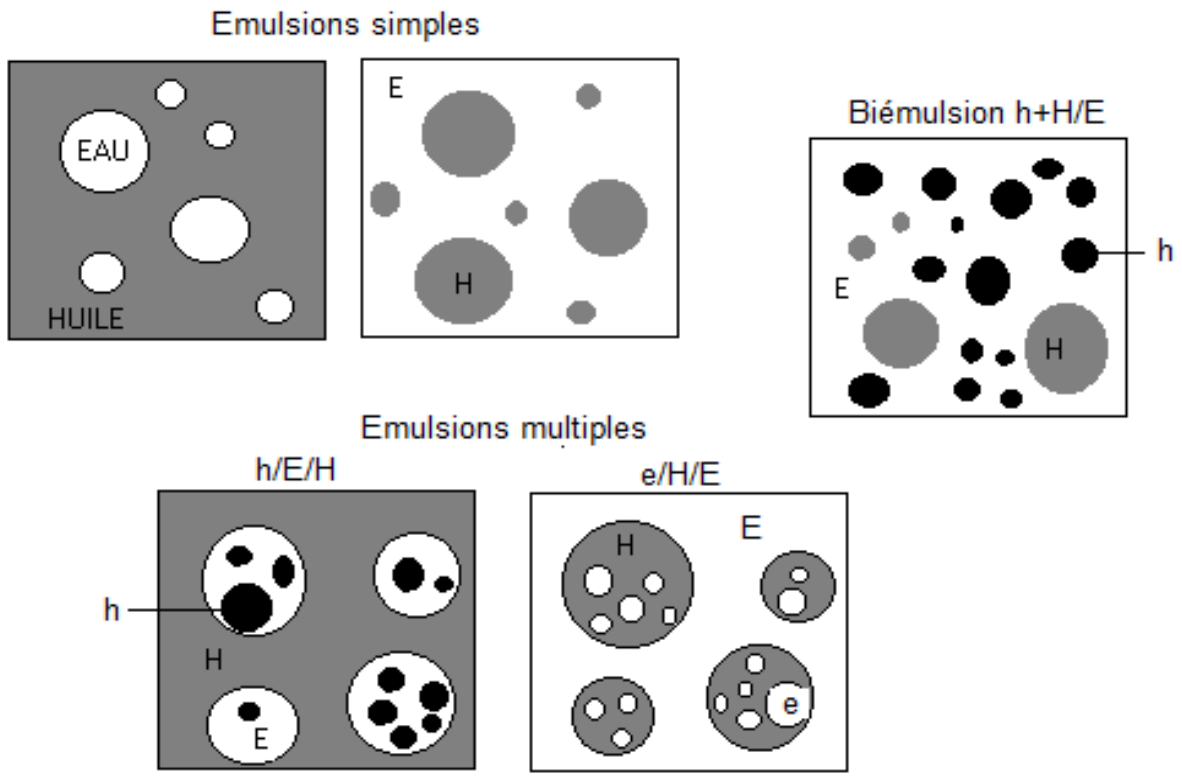


Figure I.1. Les différents types d'émulsions **[3].**

I.3. Les tensioactifs

I.3.1. Définitions

Les tensio-actifs sont des molécules de faible poids moléculaire (de l'ordre de 200 à 1500 g/mol) possédant deux parties bien distinctes : l'une possède une bonne affinité pour l'eau tandis que l'autre est hydrophobe. On parle ainsi de tête polaire et de chaîne aliphatique. Du fait de leur structure amphiphile, les tensio-actifs ont tendance à s'adsorber aux interfaces huile/eau et y former des monocouches **[4].**

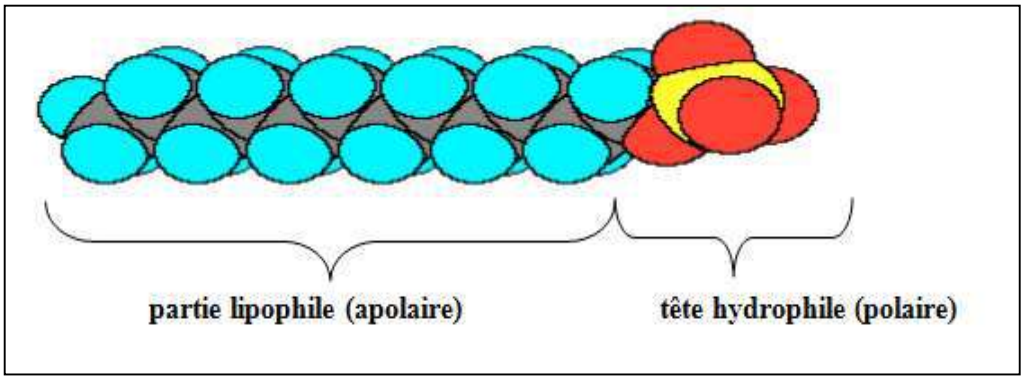


Figure I.2. Schéma d'un agent tensioactif **[5].**

I.3.2. Différentes classe des tensioactifs

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction:

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

A- Les agents tensioactifs anioniques

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés négativement et responsables de l'activité de surface. On peut les subdiviser en trois groupes principaux :

- les savons ($R\text{-}COO^-Na^+$)
- les composés sulfonés ($R\text{-}SO^{-3}Na^+$)
- les composés sulfatés ($R\text{-}OSO^{-3}Na^+$)

Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement **[6].**

B- Les agents tensioactifs cationiques

Comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse, ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire. Les tensioactifs cationiques forment des complexes insolubles dans l'eau avec les anioniques **[7].**

C- Les agents Zwitterioniques

Un agent tensioactif zwitterionique est un zwitterion qui est également connu comme sel interne, ayant un anion et un cation. Ils sont appelés également des agents tensioactifs amphotères à cause du fait qu'ils comportent souvent une base couplée à un acide.

D- Les agents tensioactifs non ioniques

Ces surfactifs sont caractérisés par une tête hydrophile non chargée et sont compatibles avec n'importe quel autre type de surfactif. Ce sont donc d'excellents candidats pour les formulations complexes. Les surfactifs non ioniques sont émulsionnants, solubilisants et mouillants **[8].**

I.3.3. Propriétés des tensioactifs

Les propriétés essentielles des composés tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

- l'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales.

Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification.

- l'autoagrégation en solution ou micellisation qui gouverne les propriétés de solubilisation et d'émulsification **[9].**

I.3.4.Critère de Choix des tensioactifs

Le choix du tensioactif doit prendre en compte le type d'émulsion à préparer et la nature des phases. A ce jour, il n'existe pas de méthode absolue pour déterminer « le » tensioactif pour une émulsion donnée. Nous allons donc présenté les deux principales théories qui permettent de sélectionner le(s) tensioactifs(s) pour une application précise.

- **Règle de Bancroft**

La règle de Bancroft (1913) relie la solubilité du tensioactif au sens de l'émulsion. Ainsi, l'émulsion formée a pour milieu continu la phase dans laquelle le tensioactif est le plus soluble. Par exemple, si le tensioactif est hydrophile, l'émulsion est de type huile dans- eau et inversement une émulsion eau-dans-huile fera appel à un tensioactif à caractère lipophile **[10].**

- **Balance Hydrophile-Lipophile (HLB)**

La notion de HLB, de l'anglais hydrophilic-lipophilic balance, a été introduite par Griffin en 1949 et découle d'un souci de classement des tensioactifs, non par rapport à leur structure mais par rapport à leur utilisation. C'est la méthode la plus utilisée pour caractériser les tensioactifs et exprimer leur hydrophile ou lipophile.

La méthode consiste à attribuer à chaque tensioactif une valeur numérique qui caractérise cette balance entre les propriétés hydrophiles et lipophiles. Le choix de l'échelle fut arbitraire et compris entre 1 et 20. Les plus lipophiles sont en bas de l'échelle et les plus hydrophiles en haut, avec un point « neutre » qui se situe autour de 10 **[11].**

I.4. Formulation des émulsions

La formulation d'une émulsion vise à apporter au mélange le ou les produits qui vont permettre la formation d'un système stable au repos pour un temps plus ou moins long suivant l'usage prévu. Les paramètres suivants cherchent à illustrer les principales règles de formulation**.**

A .Choix du type d'émulsion le mieux adapté

Le choix du type d'émulsion et la teneur en phase dispersée se décident cas par cas en fonction des contraintes techniques, économiques, toxicologiques, et autres, imposés par l'industrie utilisatrice. C'est le système H/E qui est choisi dans le plus grand nombre de cas**.**

De point de vue pratique on distingue trois groupes d'émulsions :

- **Les émulsions à faible teneur en phase interne** contiennent jusqu'à 20% de phase dispersée. Ce sont des émulsions fluides, de faible viscosité et leurs comportement rhéologique est le plus souvent newtonien**.**
- **Les émulsions à teneur moyenne en phase interne** contiennent de 20 à 60% de phase dispersée. Elles sont beaucoup plus visqueuses que les précédentes et ne sont généralement pas newtoniennes.
- **Les émulsions à teneur élevée en phase interne** contiennent plus de 60% de phase dispersée. Ces émulsions correspondent à des cas très particuliers, relativement peu fréquents.

B .Choix de l'agent émulsionnant

Pour les émulsions à très faible teneur en phase dispersée, on a recours à des agents tensioactifs ioniques qui stabilisent le système par la charge électrostatique qu'ils apportent à l'interface gouttelettes émulsionnées – phase continue. Dans ce cas, on doit obtenir une émulsion dont les gouttelettes ont des dimensions très petites. Lorsque la teneur en phase dispersée augmente, la formation d'un film protecteur à l'interface particule – phase continue par adsorption de l'agent émulsionnant devient le facteur prépondérant de stabilisation. Se sont les émulsionnants non ioniques qui sont les plus aptes à former ce film protecteur aux interfaces. En règle générale. Un mélange d'agents émulsionnants, soit deux non ioniques. Soit un non ionique plus un ionique, est plus efficace qu'un seul produit pour stabiliser une émulsion.

La répartition des agents émulsionnants dans chaque phase, en fonction des solubilités semble jouer un rôle important dans la stabilisation de l'émulsion **[12]**.

I.5. Préparation des émulsions

Avant qu'une émulsion soit préparée, les constituants liposolubles et hydrosolubles sont séparément dissous dans la phase appropriée ; un agent émulsionnant convenable est choisit selon le type d'émulsion désiré, et celui-ci est aussi dissout dans la phase aqueuse ou huileuse suivant leur nature. Le volume de la phase dispersante doit être entre 40% et 60% du volume total **[7].**

A. Mode de préparation

Le mode opératoire fixe l'ordre d'introduction des constituants, les températures à respecter à différentes étapes de la préparation, les types d'agitation, les vitesses et les temps d'agitation, le temps de refroidissement. Deux modes opératoires différents par l'ordre d'introduction des constituants peuvent aboutir à deux émulsions radicalement différentes.
D'ordinaire, la phase à disperser est introduite progressivement dans la phase continue ou l'on impose l'agitation mécanique. Par exemple, l'huile sera versée dans la phase aqueuse pour préparer une émulsion huile dans eau (H/E).

Si des constituants sont introduits à chaud ou s'il est nécessaire de passer par une étape où la température est élevée (80°C par exemple), le mode opératoire doit prendre en compte l'existence d'autres constituants qui peuvent être volatils (huile de silicone, parfums et aromes) ou de stabilité insuffisante (parfum, vitamines) : ces constituants fragiles ou occasionnant un risque, seront ajoutés à la fin de la fabrication **[7].**

B. Moyen mécanique de dispersion

Bien qu'une agitation manuelle suffise par fois, un moyen d'agitation mécanique et le plus souvent indispensable à l'obtention d'émulsion ayant une durée de vie importante.
Différents moyens mécaniques de dispersion sont utilisables : ancre, hélice, mobile multiple, mélangeur statique, moulin colloïdal, dispersé à ultrasons, homogénéisateurs haute pression. Le type de système de dispersion est à choisir en fonction de la finesse désirée pour l'émulsion **[13].**

I.6. Phénomènes de la stabilisation des émulsions

Une émulsion est un système qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique, la stabilité des émulsions n'existe que parce que le formulateur est capable de ralentir ou d'inhiber les mécanismes physiques qui conduisent normalement à la démixtion des phases non miscibles**.**

On peut trouver quatre types de stabilisation : rhéologique, stérique, électrostatique et électrostérique.

A. Stabilisation rhéologique

Il s'agit de l'incorporation d'additifs qui permettent d'augmenter la viscosité de la phase continue, tels que les polymères viscosifiants ou certains tensioactifs, de manière à ce que les gouttes dispersées soient moins mobiles et que la probabilité de choc diminue.

B. Stabilisation stérique

Cette méthode de stabilisation consiste à ajouter de macromolécules de type non ionique, qui s'adsorbent à l'interface des gouttelettes, tels que les polymères amphiphiles. Ces couches macromoléculaires agissent en créant une barrière physique qui augmente la distance entre les gouttes.

Ce type de stabilisation peut aussi se produire par l'ajout de particules solides comme le talc ou la nacre micronisée **[14].**

C. Stabilisation électrostatique

Des répulsions électrostatiques apparaissent lorsque, en solution aqueuse, les gouttes sont stabilisées par un tensioactif ionique. Les gouttes sont alors chargées en raison de l'ionisation partielle des fonctions polaires des agents de surface. La présence de cette charge de surface crée une organisation spatiale des ions (présents dans la phase continue) au voisinage de la surface. Les ions de même signe que la surface (Co-ions) sont écartés tandis que les ions de signe contraire (contre-ions) sont attirés **[15].**

D. Stabilisation électrostérique

Il s'agit d'une combinaison des deux effets expliqués antérieurement, provoquée par des macromolécules présentant des groupements ioniques distribués dans la chaîne principale ou dans les ramifications. Ces molécules apportent un effet stérique (stabilisation à courte portée) et un effet électrostatique (stabilisation à longue portée) à la particule **[14].**

I.7. Phénomènes d'instabilités des émulsions

Les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables. La stabilité des émulsions est donc d'ordre cinétique et est liée à la physico-chimie du système qui peut

ralentir voire inhiber les mécanismes physiques qui conduisent à la démixtion des phases. Il existe plusieurs mécanismes de déstabilisation (Figure I.3).

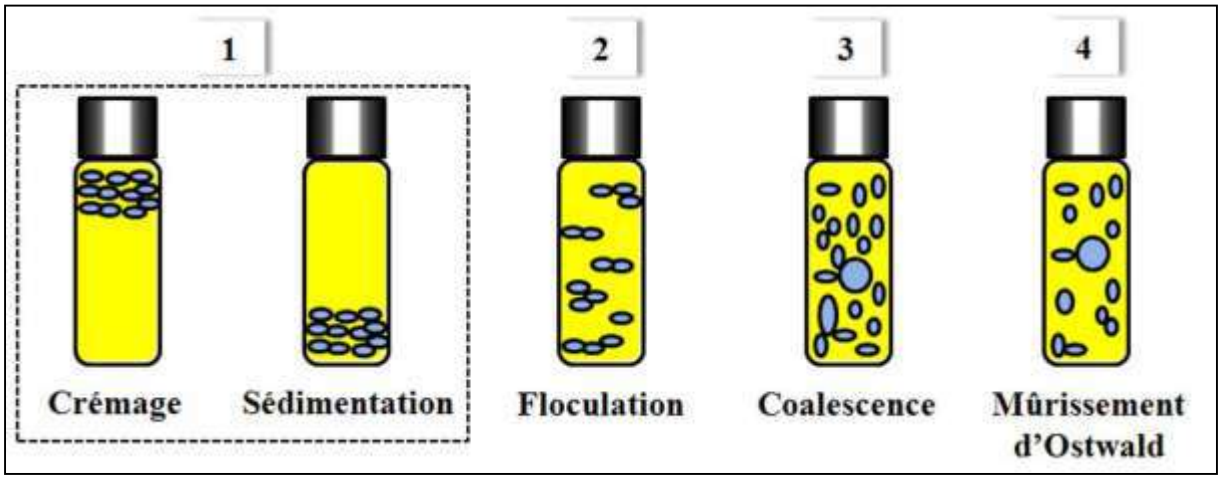


Figure I.3 : Phénomènes d'instabilité des émulsions **[16].**

1. Crémage et sédimentation *:* Ces phénomènes résultent de la différence de densité entre les phases. Sous l'influence de la pesanteur, la phase la plus dense se dirige vers le bas et la plus légère vers le haut.

Ces processus sont réversibles, une simple agitation permet de redistribuer les gouttelettes dans la phase continue **[16].**

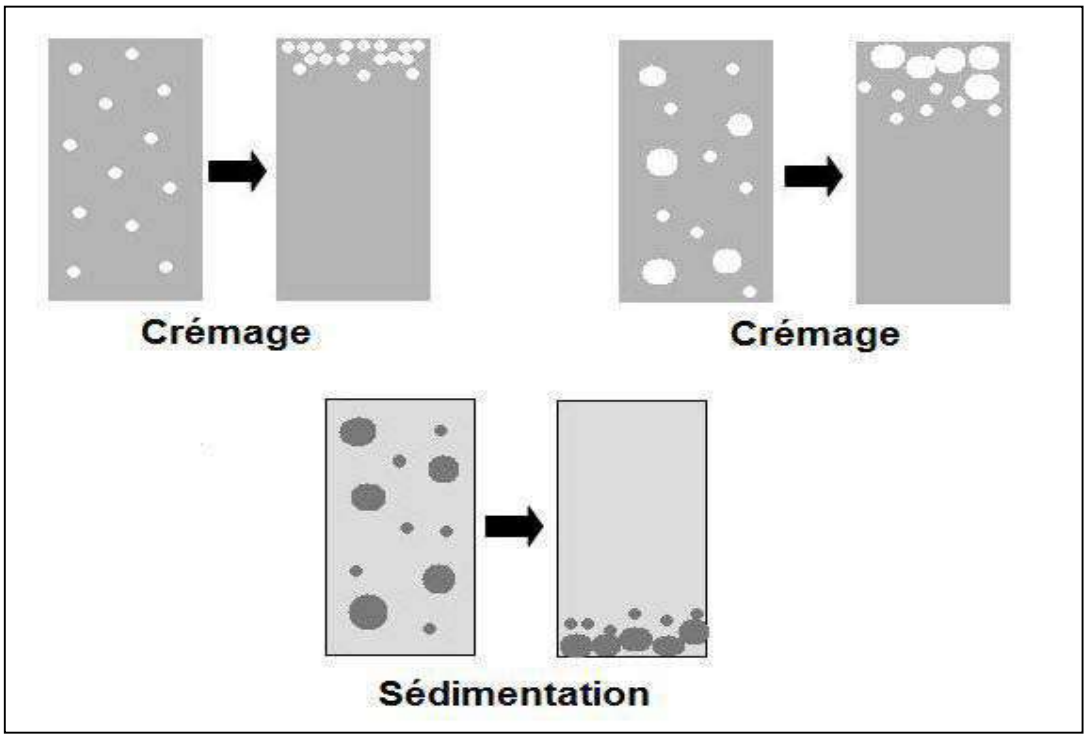


Figure I.4. Phénomènes de crémage et de sédimentation **[13].**

Pour limiter ce phénomène, on a plusieurs possibilités :

- Réduire la taille des gouttes de phase dispersée.
- ajouter un agent qui augmente la viscosité.
- diminuer la différence de densité entre les deux phases.
- éviter l'agrégation des gouttes **[17].**

2. Floculation : C'est un phénomène de formation d'agglomérats, généré par les forces d'attraction entre les gouttes. En fonction de la distance entre les gouttes et de la profondeur du puits de potentiel, la floculation peut être réversible ou irréversible **[16].**

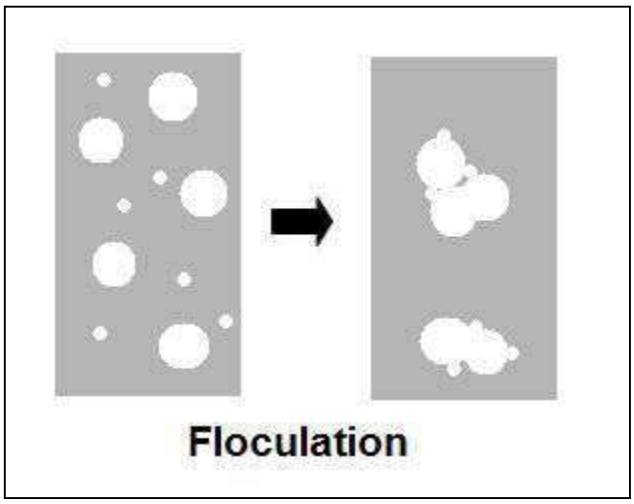


Figure I.5. Phénomène de floculation **[13].**

Pour éviter ce phénomène, il faut :

- Éviter le crémage et la sédimentation (car ces phénomènes mettent les gouttes en contact),
- Augmenter les répulsions stériques et électrostatiques (en utilisant des tensioactifs ioniques par exemple).

3. Coalescence : C'est le mécanisme de dégradation ultime d'une émulsion. Au cours de ce phénomène, deux ou plusieurs gouttes vont fusionner pour former une goutte plus grosse réduisant ainsi l'aire interfaciale entre les deux phases **[16].**

Le processus se répétant, l'aire interfaciale devient de plus en plus petite et la phase dispersée démixte, et à terme on revient au système diphasique de départ. C'est un processus énergétiquement favorable **[13].**

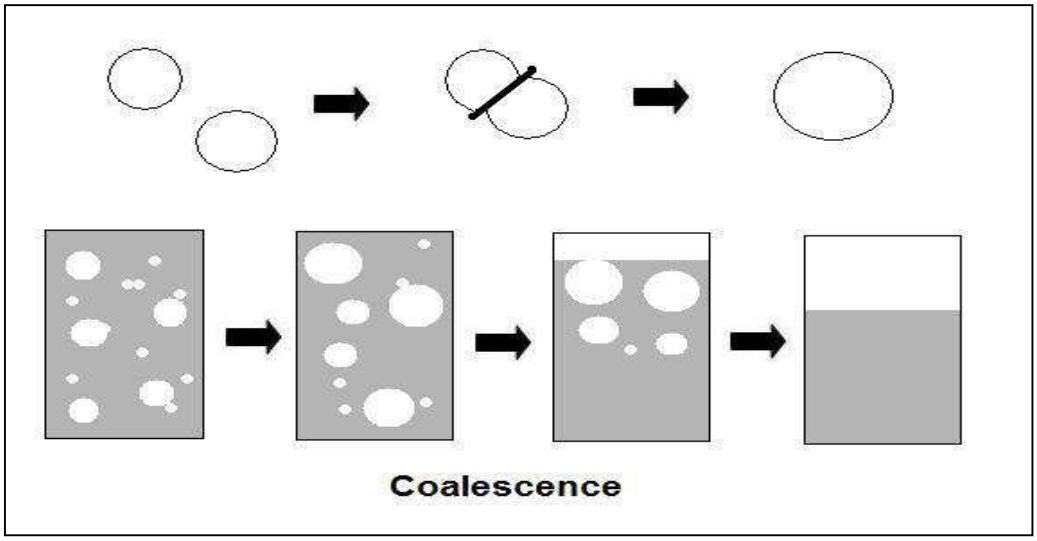


Figure I.6. Phénomène de coalescence **[13].**

Pour éviter ce phénomène, il faut :

- prévenir la floculation.
- renforcer la résistance du film par le choix du tensioactif.

La coalescence partielle

Dans le cas particulier des émulsions à base d'huile cristallisable, un mécanisme de destruction supplémentaire a été observé : la coalescence partielle. En présence de cristaux, les surfaces des gouttes peuvent présenter des irrégularités ou des pointes. En effet, lors de la croissance des cristaux, l'énergie du réseau cristallin (réticulaire) peut largement dépasser la tension de surface et conduire à la formation de cristaux non sphériques. La coalescence est partielle car le taux de cristaux présent dans la phase dispersée est généralement suffisant pour empêcher la relaxation de forme et préserver la forme initiale des gouttes.

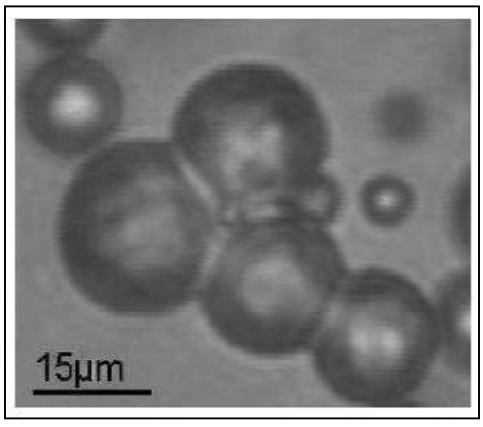


Figure .I.7. Gouttes partiellement coalescées **[4].**

Le phénomène de coalescence partielle est souvent décrit comme un mécanisme à trois étapes (figure I.8) :

1. Le rapprochement entre deux gouttes favorisé par l'agitation thermique, le crémage ou par l'application d'un cisaillement.
2. Le perçage de l'interface. Les cristaux percent le film qui sépare deux gouttes. Il est nécessaire que la distance entre les gouttes soit assez petite pour permettre cette perforation.

Le mouillage du cristal par l'huile liquide permettant un élargissement du lien qui vient de se former entre les gouttes. Dès qu'un cristal atteint la phase huile d'une autre goutte, la coalescence partielle est inévitable car le cristal est préférentiellement mouillé par l'huile plutôt que par l'eau. Cependant, malgré ce flux d'huile, la résistance mécanique du réseau cristallin de la goutte limite le mélange de l'huile et garantit le maintien de la forme des gouttes.

La coalescence partielle est donc un phénomène irréversible et qui conduira au déphasage total si la matière cristallisée est amenée à une température où elle est totalement fondue ; les gouttes partiellement coalescées relaxent alors leur forme pour constituer une goutte plus volumineuse **[4].**

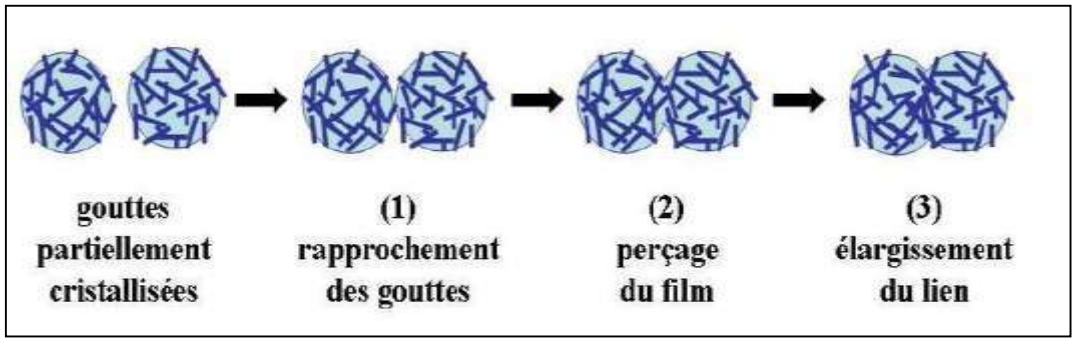


Figure. I.8.Etapes du processus de coalescence partielle **[4].**

4. Mûrissement d'Ostwald : C'est un processus irréversible qui dépend d'une part de la granulométrie et d'autre part de la surpression de Laplace. Les gouttes les plus petites disparaissent au profit des plus grosses par transfert de matière à travers la phase continue **[16].**

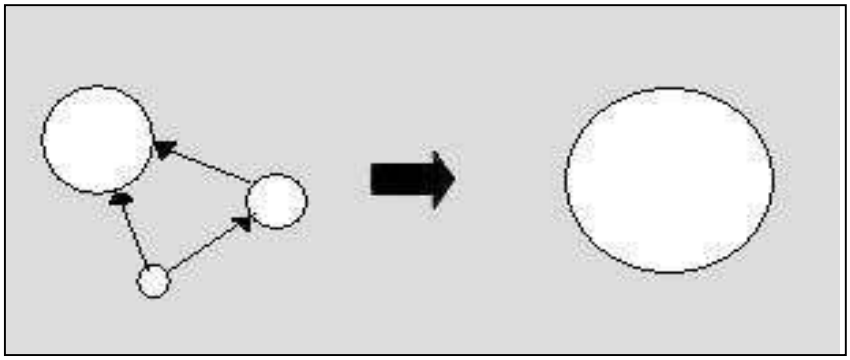


Figure I.9. Phénomène de mûrissement d'Ostwald **[13].**

Ce phénomène est en pratique peu gênant dans la plupart des émulsions fabriquées. Par contre, il est prédominant dans le cas de microémulsions.

Ce phénomène peut être évité par :

- mono dispersion de la population de gouttelettes,
- diminution de la solubilité en ajoutant du sel dans une émulsion E/H ou un soluté apolaire de masse molaire élevée pour une émulsion H/E,
- tensioactifs faisant barrière à la diffusion de molécules de la phase dispersée**.**

5. Inversion de phase

L'inversion de phase est un phénomène qui traduit par un changement du sens de l'émulsion c'est-à-dire une transformation d'une émulsion E/H en une H/E ou inversement Elle peut être induite par :

- La proportion de phase dispersée.
- La température.

L'inversion de phase est aussi liée à d'autres facteurs tels que, la nature de la phase huileuse, la nature et la concentration des sels existant **[13].**

I.8. Caractérisation d'une émulsion

Trois critères principaux permettent de caractériser une émulsion :

- la nature des deux phases, continue et dispersée,
- la taille et la distribution de taille des gouttes (granulométrie),
- la rhéologie.

A. Nature de la phase continue

La détermination de la nature de la phase continue d'une émulsion H/E ou E/H est un test très important car, pour une formulation donnée, le type d'émulsion peut changer en fonction du protocole de préparation (température, ordre d'addition des phases,...).

Les trois tests cités par AFNOR (1986) sont fondés respectivement sur :

i) la coloration de l'une des phases (par exemple, addition d'un colorant hydrosoluble qui permet d'identifier la phase aqueuse).

ii) la dilution par addition d'eau qui montre si ce liquide est compatible ou non avec la phase continue.

iii) la conductimétrie qui est la méthode la plus fiable **[18].**Et celle conseillée par l'AFNOR. La conductivité des émulsions H/E est nettement au moins 1000 fois plus élevée que celle des émulsions E/H. Des expressions théoriques et empiriques ont été proposées pour décrire, la conductivité en fonction du pourcentage de la phase interne**.**

B. Taille et distribution de la taille des gouttes

La taille de gouttes est généralement déterminée par granulométrie laser. L'histogramme de répartition des diamètres de gouttes donne la distribution de la taille des gouttes qui est une information importante dans la caractérisation d'une dispersion. Deux émulsions identiques peuvent avoir des comportements différents à cause des différences dans la distribution des diamètres. L'analyse granulométrique peut expliquer le comportement rhéologique et la stabilité d'une émulsion. Le gros inconvénient de cette technique d'analyse est la nécessité d'une dilution par la phase continue, excepté avec la granulométrie à ultrasons. Supposer que la taille des gouttes et la distribution de taille reste inchangées après dilution, constitue une hypothèse parfois hardie**.**

C. Rhéologie des émulsions

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 **[17].**

C.1.Principales grandeurs de la rhéologie

Les principales grandeurs physiques sont les suivantes **:**

- La contrainte de cisaillement: La contrainte de cisaillement est la grandeur dynamique fondamentale de la rhéologie. Elle est définie comme une force par unité de surface, notée τ.
- La déformation et la vitesse de cisaillement: Elle a les démentions de l'inverse d'un temps, notée par **D**.
- La viscosité: La viscosité est par définition la propriété que possède un matériau à résister à un mouvement relatif interne.

Selon la nature du fluide, on définit les différents types de viscosité**:**

- **Viscosité dynamique :** Elle est définie par la relation :

$$\mu = \tau/D \quad \text{(I.1)}$$

[D]: s^{-1}.

[τ] : Pa.

[μ] : Pa.s.

Elle est appelée également viscosité apparente. C'est une fonction de la température **T** et de la pression extérieure **P**, mais aussi en générale de la contrainte de cisaillement ou encore selon un de vue toute fait équivalent, de la vitesse cisaillement.

- **Viscosité plastique :** Cette grandeur caractérise les fluides qui possèdent une contrainte seuil d'écoulement, elle est définie par la relation suivante **[17]** :

$$\mu_p = \tau - \tau_c \quad \text{(I.2)}$$

τ_c : Contrainte seuil d'écoulement (Pa).

μ_p: viscosité plastique de bingham (Pa.s).

I.9. Examen de la nature des émulsions

I.9.1. Examen macroscopique

Ce test est basé sur les critères suivants :

Caractères visuels

Aspect : il dépend de la nature des phases constituantes et de l'état du principe actif, il peut être brillant, satiné ou mat ou bien transparent, translucide ou opaque.

Consistance : elle revêt différents qualitatifs, 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 vérifié au niveau de l'aspect qui est lisse ou granuleux et de la couleur.

Critère olfactif

Il faut détecter la présence ou l'absence de particule étrangère, et l'odeur typique (principe actif, excipient,..).

Critère tactile

Après étalement sur le revêt de la main, si la préparation n'est pas caustique, il faut préciser le toucher qui peut être gras, évanescent, collant, granuleux, lisse ou rugueux **[18].**

I.9.2. Examen microscopique

La microscopie optique est une technique très utile pour l'étude des émulsions. Il constitue un excellent moyen pour suivre la stabilité de ces systèmes lors du vieillissement. La microscopie optique est une méthode d'analyse usuelle pour la multiplicité des systèmes, cette méthode permet d'avoir une idée sur la taille des globules aqueux internes souvent de l'ordre du micromètre **[19].**

I.9.3. Détermination du sens de l'émulsion

Pour lever toute ambiguïté sur le sens d'une émulsion, il convient de réaliser une des méthodes proposées:

***Méthode de dilution* :** Elle correspond à introduire dans un tube à essai contenant de l'eau une petite quantité de l'émulsion, si cette dernière surnage sur l'eau, c'est que la phase continue est huileuse. Dans le cas contraire, on assiste à une dispersion facile, et on a une émulsion à phase continue aqueuse.

***Méthode de coloration* :** C'est l'introduction d'un colorant de nature connue. Si le colorant est liposoluble et l'émulsion est de type E/H on a la propagation de la couleur, si non l'émulsion est de type H/E. Les émulsions de type H/E sont colorée par les colorants hydrosolubles.

***Méthode de mesure de la conductivité électrique* :** La conductivité électrique est celle de la phase continue. L'émulsion est conductrice de l'électricité si elle est de type H/E, et non conductrice si elle est de type E/H **[20].**

I.9.4. Contrôle de stabilité

La stabilité d'une émulsion peut être appréciée dans une éprouvette graduée, par l'observation à intervalles réguliers de la sédimentation, de crémage, de la coalescence et de la séparation de phase.

Pour une étude comparative, on obtient des résultats beaucoup plus rapidement en soumet l'émulsion à des vitesses de centrifugation. Le contrôle de la stabilité est complété par des essais de conservation à l'étuve à différentes température **[20].**

- **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).
- **Stabilité aux températures élevées de stockage :** Les échantillons sont stockés à des températures et pendant des durées définies suivant une procédure bien établies .Les températures du stockage variée généralement entre 5 et 55°C pendant des périodes allant de 3 mois , 6mois , 1an , et peuvent aller jusqu'à 4 ans **[17] .**

I.9.5 .Contrôle microbiologique

Les émulsions de type H/E peuvent être contaminées puisqu'elles contiennent des hautes teneurs en eau qui favorise la prolifération bactérienne **[20].**

I.9.6. Détermination de pH

Ce contrôle n'est pas spécifique. Cette détermination se fait avec des réactifs colorés ou des pH mètres **[21].**

I.9.7. Qualité de l'émulsification :

La qualité de l'emulsification, en relation avec le procédé utilisé, concerne principalement la taille des gouttelettes formées, leur interaction, et éventuellement l'état de dispersion des polymères viscosifiant ou la cristallisation de principes actifs ou d'adjuvants. Pour cela, on utilise plusieurs techniques pour apprécier la qualité de l'émulsification**.**

- **Granulométrie :** il existe de nombreuses techniques pour déterminer la granulométrie d'une émulsion, c'est-à-dire déterminer la distribution en taille des gouttelettes formées. Actuellement on utilise des granulomètres laser.

- **Turbidité :** l'émulsion est éclairée par un faisceau lumineux monochrome, et l'on mesure l'intensité transmise. Selon les valeurs de la turbidité, on peut évaluer la qualité de l'émulsion multiple.
- **Diffraction laser :** cette technique s'intéresse surtout à la dépendance angulaire de l'intensité diffusée. Une particule sphérique diffusante n'émet en effet pas de manière homogène dans l'espace, et l'étude de la variation d'intensité diffusée lorsque l'on se déplace autour de la particule renseigne sur la taille. Pour une population de gouttelettes, le PA reste le même, la contribution de chaque particule étant additive à l'ensemble **[17]**.

I.10. Les émulsions cristallisables

Les émulsions cristallisable sont des émulsions dans lesquelles la phase dispersée a la particularité d'être cristallisable, c'est-à-dire dont la température de fusion est supérieure a la température ambiante.

I.10.1. Cristallisation de la phase huile

La cristallisation partielle ou totale dans les gouttes d'une émulsion leur confère des propriétés très variables en fonction de la température. La cristallisation modifie la surface des gouttes (apparition de rugosité) et entraîne des instabilités spécifiques et/ou des modifications rhéologiques parfois spectaculaires comme le passage d'un état fluide à un état solide**.** En plus, cet état solide de l'huile réduit la diffusion moléculaire et permet d'envisager la prolongation de la libération du principe actif dans le milieu environnant**.** Cependant, la nature lipidique de la matrice est aussi source d'instabilités**.** Dans un premier temps, nous proposons d'étudier les mécanismes qui régissent la cristallisation dans une phase volumique. Puis nous nous intéresserons à la croissance de cristaux dans les gouttes d'émulsion **[4].**

I.10.1.1. Cristallisation en phase volumique

Le premier stade de la cristallisation est la formation d'un nucleus tridimensionnel, c'est- à-dire un groupe de molécules présentant une structure ordonnée, dans la phase liquide. La seconde étape correspond à l'accroissement des faces du cristal.

Avant qu'un système ne commence à cristalliser, la présence dans la solution initiale d'un nombre suffisant de corps solides appelés germes ou nucléo est nécessaire. Ces corps agiront alors comme des centres de cristallisation. La nucléation peut se produire spontanément ou

peut être induite artificiellement. Le phénomène de nucléation est typiquement décomposé en deux mécanismes : primaire (lorsqu'il n'y a aucun cristal présent dans la solution mère) et secondaire (lorsque des cristaux sont déjà présents dans la solution). La nucléation primaire peut avoir lieu via la voie homogène ou la voie hétérogène. On parle de nucléation homogène lorsque la structuration du cristal repose sur l'accrétion spontanée et aléatoire de molécules.
La nucléation hétérogène implique la présence d'impuretés qui vont promouvoir la formation du nucleus**.**

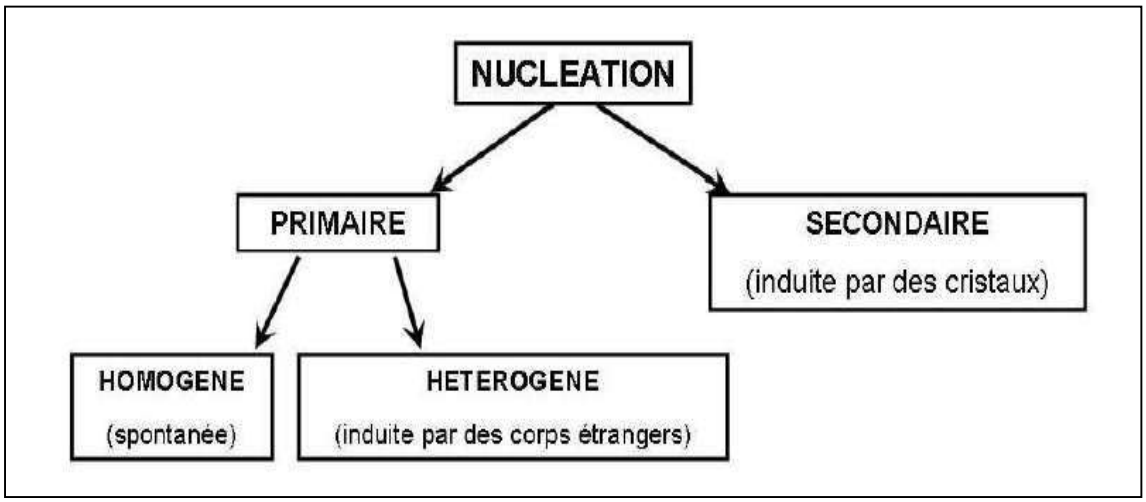


Figure I.10. Les différents mécanismes de nucléation **[4].**

I.10.1.2. Cristallisation en émulsion

La dispersion d'une huile cristallisable en gouttes dans une émulsion directe va modifier les propriétés de cristallisation de l'huile .Dans une phase volumique, les impuretés activent la nucléation de germes et la cristallisation se produit alors rapidement. En revanche, lorsque le système est divisé en gouttes, le nombre d'impuretés catalytiques est en général inférieur au nombre de gouttes de sorte que seule une petite partie des gouttes contient des impuretés. Dans ces gouttes, la cristallisation s'effectue alors suivant un mécanisme de nucléation hétérogène comme dans le cas d'une phase volumique. Cependant, pour la forte proportion de gouttes dépourvue d'impuretés, la cristallisation a lieu, en apparence, selon un mécanisme de nucléation homogène. Ceci peut expliquer les hauts niveaux de surfusion observés dans les émulsions**.**

Le mécanisme de cristallisation dans les émulsions se révèle toutefois bien plus complexe que ne le laisse sous-entendre cette vision probabiliste de la cristallisation. D'autres mécanismes vont effectivement intervenir dans le cas particulier où la matière cristallisable est finement divisée. Ainsi, la nucléation à l'interface entre la matière cristallisable dispersée

et la phase continue est souvent favorisée. Les molécules tensio-actives adsorbées à l'interface vont pouvoir servir de point de nucléation pour la cristallisation. Si la partie hydrophobe du tensio-actif a une structure similaire à celle de l'huile, elle peut augmenter le taux de nucléation.

La cristallisation en émulsion peut aussi être accélérée par les collisions entre gouttes, particulièrement pour celles de diamètre inférieur à 1μm soumises au mouvement Brownien. Des chocs peuvent se produire entre des gouttes cristallisées et des gouttes à l'état liquide. Si les cristaux présents dans les gouttes sont protubérants, ils peuvent activer la cristallisation dans une autre goutte lors du choc par un mécanisme de nucléation secondaire.

Indépendamment du mécanisme de nucléation, le confinement du réseau cristallin dans une goutte peut modifier son arrangement **[4].**

I.10.2. Tempérage des émulsions

Le tempérage consiste dans un premier temps à amener une émulsion d'une température à laquelle l'huile est totalement liquide à une température plus faible à laquelle tout ou partie de l'huile est cristallisée. Une fois la cristallisation achevée, l'émulsion est rechauffée à une température dite de tempérage pendant un temps donné, puis refroidie de nouveau (figure I.11).

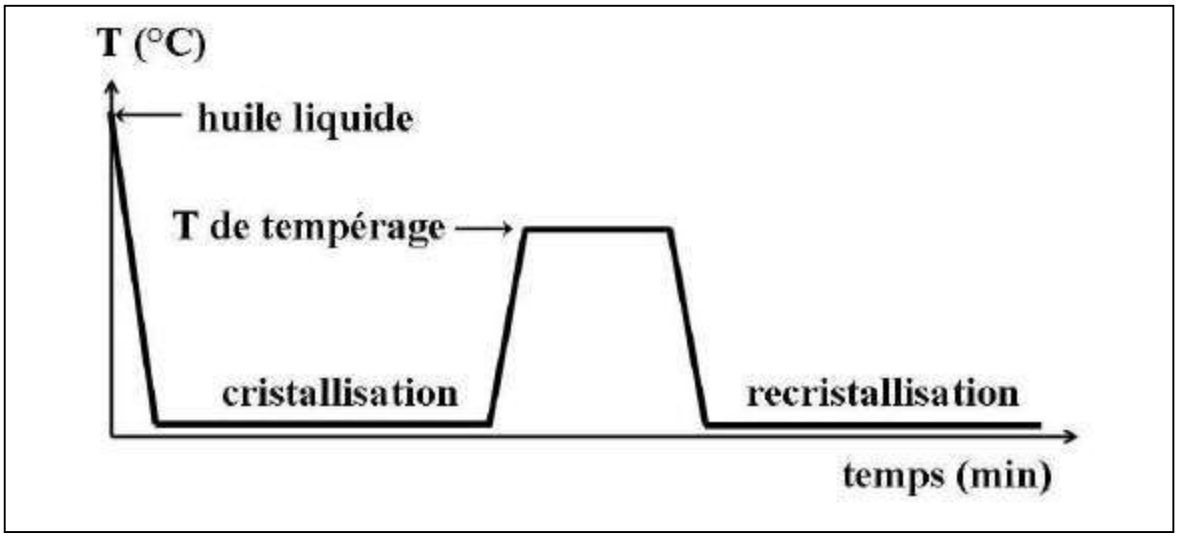


Figure I.11. Principe de tempérage **[4].**

Il a été observé que l'application de ce traitement thermique pouvait entraîner des changements dans la texture de l'émulsion. Une étude récente, portant sur des émulsions à

base de mélanges de triglycérides ou de paraffine, a clairement démontré que l'évolution de la texture (épaississement de l'émulsion) était provoquée par le phénomène de coalescence partielle **[4].**

I.11. Les émulsions multiples

I.11.2. Définitions

Pour la plupart des auteurs, une émulsion multiple est définie comme une émulsion d'émulsion, c'est-à-dire une émulsion dans laquelle deux types d'émulsion semple coexistent **[22].**

Ceci signifie que, pour une émulsion multiple dite H/E/H, les particules huileuses dispersés dans la phase aqueuse renferment elles-mêmes une ou plusieurs gouttelettes d'eau. Pour une émulsion multiple dite E/H/E, les particules aqueuses dispersées dans la phase huileuse renferment elles-mêmes une ou plusieurs gouttelettes d'huile **[23].**

Une émulsion multiple peut se présenter comme suit chaque globule disperse dans une émulsion multiple (H/E/H ou E/H/E) forme une structure vésiculaire avec un seul ou plusieurs compartiments aqueux (ou huileux) séparés de la phase dispersante aqueuse (ou huileuse) par les composants de la couche huileuse (ou aqueuse) **[24].**

Souvent le mot 'ordre' est employé pour caractériser de tels systèmes avec une valeur qui représente le nombre d'interfaces présentes dans l'émulsion. Ainsi une émulsion simple est une émulsion de premier ordre car elle ne possède qu'une seule interface et une émulsion multiple est une émulsion de deuxième ordre car elle possède deux interfaces. I1 est possible d'avoir des émulsions de troisième ou quatrième ordre voire plus**.**

Une émulsion multiple $H_1/E/H_1$ est dite de deuxième ordre à deux composants, les deux phases aqueuses étant semblables; une émulsion multiple $H_1/E/H_2$ est dite de deuxième ordre à trois composants, les deux phases aqueuses étant différentes. Le terme multiple est souvent désigné pour la vésicule qui renferme les particules dispersées internes. Ces particules dispersées internes sont souvent appelées compartiments (aqueux ou huileux). Cependant il est courant de dire plus simplement phase interne, phase externe, phase intermédiaire, agent de surface primaire et agent de surface secondaire **[25].**

La plupart des émulsions doubles directes sont très poly dispersées. La gamme de la taille des gouttelettes peut être tout à fait étendue : la taille des gouttelettes multiples peut être entre 2-5 μm et de 15-50 μm, contenant respectivement quelques gouttelettes d'eau **[26].**

I.11.3. Structure des émulsions multiples

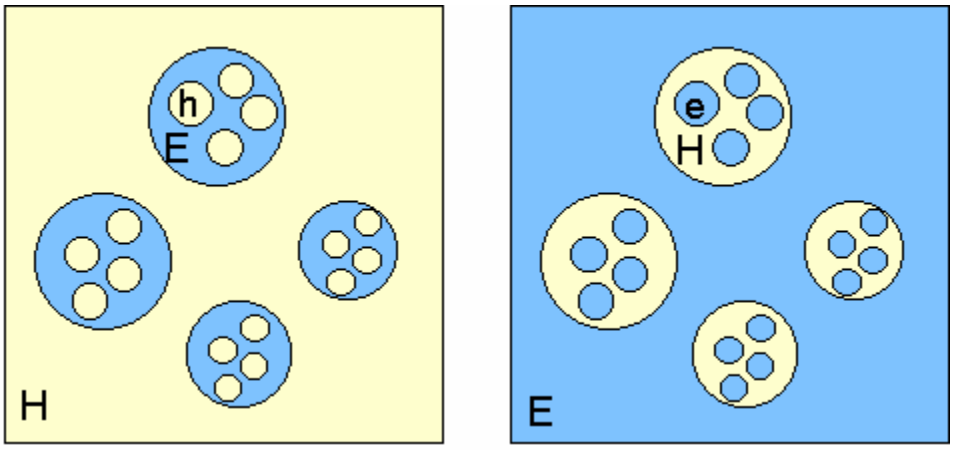
Les émulsions multiples sont des émulsions dans laquelle une phase dispersée renferme une autre phase dispersée. Ainsi on distingue deux catégories d'émulsions comme le montre la figure III.12, selon la nature des émulsifiants mis en jeu, on peut obtenir un des deux types d'émulsion**.**

A .Emulsion eau/huile/eau (E/H/E)

C'est un système dans lequel des globules d'eau sont dispersés dans des globules d'huile, ces derniers étant eux-mêmes dispersés dans une phase aqueuse**.**

B .Emulsion huile/eau/huile (H/E/H)

C'est un système dans lequel des globules d'huile sont dispersés dans des globules d'eau, ces derniers étant eux-mêmes dispersés dans une phase huileuse externe **[17]**.



H/E/H E/H/E

Figure I.12. Différents types d'émulsions multiples **[17].**

I.11.4. Composition des émulsions multiples

Bien qu'il y ait des phases huileuses plus adaptées que d'autres, tous les constituants des émulsions simples permettent d'obtenir des émulsions multiples.

A .Phase huileuse

Les phases huileuses les plus rencontrées sont: les corps gras naturels (glycérides cérites), les hydrocarbures (huiles, cires minérales et oléfines), les esters et les amides.

B .Tensioactifs

Les émulsions multiples étant constituées d'au moins deux liquides non miscibles leur réalisation nécessite la présence d'émulsionnants le plus souvent synthétiques. Mais aussi parfois d'origine naturelle. Deux émulsionnants au moins sont utilisés. Ils sont appelés émulsionnants primaire et émulsionnants secondaires**.**

Pour les émulsions multiples E/H/E : les molécules de l'émulsionnant primaire, à tendance lipophile, s'orientent à l'interface E/H et celles de l'émulsionnant secondaire à tendance hydrophile, à l'interface externe H/E. Ils donnent ainsi si leur taux et leur nature sont bien adaptés à celui de la phase huileuse, deux films mono moléculaires. Les parties apolaires des l'émulsionnants se trouvent dans l'huile alors que les parties polaires se trouvent dans la phase aqueuse interne et externe. Tous les émulsionnants habituels des émulsions simples permettent d'obtenir des émulsions multiples, sous réserve que certaines conditions relatives aux valeurs du rapport entre les taux de émulsionnant primaire et secondaire ou du HLB maximal de leur mélange, soit satisfaites. Le HLB global des mélanges usuels ne doit pas présenter une valeur importante pour que la stabilité de l'émulsion multiple soit bonne**.**

C .Phase aqueuse

Les phases aqueuses à l'intérieur ou à l'extérieur peuvent être identiques mais elles sont, le plus souvent, différentes. La phase aqueuse interne contient les matières que l'on désire diffuser à l'aide de l'émulsion multiple (principe actif, variateur de pH, traceur..) à très faibles concentrations, ils jouent le rôle de marqueurs, permettant ainsi une quantification de la stabilité du système. Ce sont par exemple des électrolytes (Na Cl), des sucres (glucose). A concentration élevée, ils ont pour rôle d'augmenter la stabilité. Ce sont notamment des polymères hydrophiles incorporés les phases aqueuses externes **[27]**.

D .Additifs de stabilisation

Pour stabiliser les émulsions multiples, il faut utiliser des additifs appropriés à chaque type d'émulsion concernée. En fait, ces additifs sont utilisés pour augmenter la viscosité des phases (polymères cellulosiques, vinyliques, siliciques) et des agents alcalins pour l'ajustage du pH, des phases aqueuses interne et externe **[28]**.

I.11.5. Méthodes de préparation des émulsions multiples

A. Procédé classique en deux étapes (two-step)

C'est le procédé le plus largement utilisé. Ce procédé est effectué à deux étapes:

∗La première étape consiste à préparer une émulsion simple.

∗Dans la deuxième étape, l'émulsion primaire est dispersée dans une phase externe de l'émulsion multiple (contienne la deuxième surfactant) (Figure I.13) **[3].**

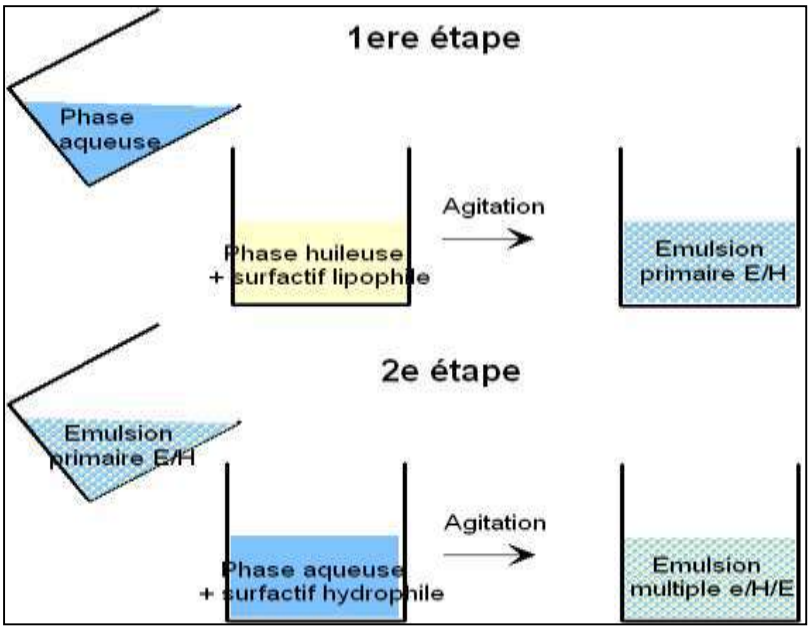


Figure I.13. Procédé classique d'élaboration d'émulsions multiples en deux étapes **[3].**

Dans cette dernière étape, la vitesse de la dispersion est généralement moindre que pour la première étape afin d'éviter la rupture des gouttes de l'émulsion multiple. De plus, la viscosité de l'émulsion primaire peut être importante et l'incorporation de cette émulsion dans la phase aqueuse doit se faire lentement **[29].**

B. Emulsification en une étape "one step"

Ce type de méthodologie consiste à fabriquer une émulsion multiple en une seule étape. Il existe aussi différentes techniques dans la littérature.

Vigie . **[30]** propose un procédé de dispersion de phase lamellaire pour l'élaboration d'une émulsion multiple de type E/H/E. Ce procédé consiste à mélanger deux surfactifs, l'un hydrophile et l'autre lipophile, pour former une phase lamellaire en présence d'eau et d'huile. Ensuite, une quantité d'eau est ajoutée sous agitation pour former l'émulsion multiple. Même si cette technique ne requiert qu'une seule étape, elle comporte plusieurs inconvénients comme le choix restreint de surfactifs, la concentration élevée en surfactif ou encore le faible contenu d'huile (moins de 10% du volume total)**.**

Le même auteur propose un procédé analogue basé sur la fabrication initiale d'une phase huileuse micellaire et isotropique contenant un mélange d'un surfactif hydrophile et d'un

surfactif lipophile. La phase aqueuse est introduite, sous agitation modérée, dans cette phase micellaire pour former une émulsion de type E/H/E. Un des inconvénients est le faible pourcentage d'eau pouvant être solubilisé dans les micelles inverses (autour de 10%)**.**

Makino et al. **[31]** initie une méthodologie qui consiste à agiter une quantité égale d'eau et d'huile, chacune des deux phases contenant un surfactif. La phase aqueuse contient très peu de surfactif hydrophile et la phase huileuse contient une grande quantité de surfactif lipophile. Une agitation importante des deux phases provoque la déformation des gouttes d'huile permettant l'encapsulation de gouttelettes d'eau**.**

C. Procédé par inversion catastrophique

Cette technique consiste à former une émulsion multiple par inversion. Le principe est fondé sur la création d'émulsions multiples lors de la transition entre deux types d'émulsions simples E/H et H/E.

D'après les travaux de Matsumoto. **[32]** il est possible d'obtenir des émulsions multiples en ajoutant continuellement, sous agitation, une phase aqueuse contenant un surfactif hydrophile dans une phase huileuse contenant un surfactif lipophile. L'émulsion initialement formée est de type E/H puis s'inverse en H/E en passant par une morphologie multiple de type E/H/E**.**

Sherman et collègues préparent une émulsion simple E/H à laquelle ils ajoutent progressivement de l'eau additionnée d'un agent de surface hydrophile. Lorsque le volume d'eau ajoutée est d'environ 70%, il se forme, si l'apport d'eau est stoppé à ce moment précis, une émulsion multiple E/H/E qui reste stable sans se transformer en émulsion H/E.

Dans des articles récents, il a été montré également que la production d'émulsions multiples lors de l'inversion catastrophique est liée au protocole d'addition de la phase dispersée et à l'agitation **[33].**

La plupart de ces techniques sont difficilement contrôlables et reproductibles en raison de l'instabilité de l'émulsion multiple pendant cette transition entre deux émulsions simples **[34].**

D. Procédé par membrane

D'autres méthodes pour préparer les émulsions multiples qui ont été envisagées incluent la technique de membrane .dans cette méthode l'émulsion primaire E/H ou H/E est préparé par l'énergie d'agitation qui fournit par l'appareil ultrason et puis rempli dans la chambre supérieure d'un appareil spécial. La phase externe de l'émulsion multiple finale est injectée dans la chambre inferieure pour assurer un écoulement continu. L'émulsion primaire

est injectée sous pression afin de former l'émulsion multiple à travers une membrane dont les pores ont des tailles identiques **[22].**

E. Procédé faisant appel aux diagrammes ternaires

À partir d'un diagramme ternaire eau/émulsionnant/huile, il est possible de déterminer les proportions nécessaires pour réaliser une émulsion multiple. Ce procédé étant si précis et pointilleux que des microémulsions multiples sont possibles. Cependant, la réalisation du diagramme ternaire est déjà une étape très longue et contraignante **[4]**.

I.12.Tensioactifs monomérique

Le choix des émulsionnants sur les deux interfaces est essentiel pour parvenir à une émulsion double stable. De nombreuses enquêtes réalisées (dans les années 1970 - 80s) dans les émulsions doubles qui utilisés les tensioactifs de faible poids moléculaire pour stabiliser les deux interfaces**.**

Parmi les premiers enquêteurs étaient Matsumoto; et Magdassi &Garti. **[35,36]** Leurs résultats ont montré l'importance de l'obtention d'un équilibre entre les tensioactifs lipophiles et hydrophiles des faibles masses moléculaires utilisés pour la stabilisation les interfaces W_1/O et O/W_2, respectivement. Une forte concentration d'émulsifiant hydrophile (stabilisation de l'interface O / W2) est se révélé être néfaste pour la formation des globules doubles .Les auteurs suggèrent que plus de 10x de tensioactifs lipophiles était nécessaires à la formation des émulsions doubles que tensioactif hydrophile. La migration de l'émulsifiant hydrophile à l'interface de l'émulsion primaire a provoqué la dispersion des gouttelettes primaires d'eau en émulsion dans la phase aqueuse continue**.**

Matsumoto et al. **[35]** ont montré que l'incorporation de jusqu'à 30% d'émulsifiant lipophile obtenue un rendement élevé des gouttelettes d'émulsion double. Une explication de cette contradiction apparente peut être qu'une forte concentration de l'agent tensioactif lipophile tel que le Span 80 augmente la viscosité de la phase huileuse, donc diminue son coefficient de perméabilité à l'eau **[37]** A de faibles concentrations de tensioactif lipophile, cet effet est réduit au minimum afin que les molécules tensioactives se déplacer facilement entre les deux interfaces.

Dans d'autres enquêtes une optimisation du rapport émulsifiant lipophile hydrophile a été proposé afin d'accroître la stabilité dans les émulsions doubles quand tensioactifs monomères sont utilisés. Le nombre balance hydrophile-lipophile (HLB) est un paramètre qui décrit l'affinité des émulsifiants pour la phase d'huile ou d'eau. Un certain nombre HLB élevée

(supérieure à 7) décrit un émulsifiant qui stabilise préférentiellement émulsions H / E, alors que (inférieur à 6) à faible nombre correspond à un émulsifiant stabilisant de préférence des émulsions E/ H.L'émulsifiant préféré pour les émulsions E / H comprennent des tensioactifs monomères tels que poly glycérol poly ricinoléate (PGPR, HLB = 4) ou Span 80, HLB = 4,3 Muschallik , Magdassi .**[38,36]** Ont suggéré qu'un certain nombre HLB modifiée peut être calculée d'optimiser le rapport entre les émulsifiants hydrophiles et lipophiles dans des émulsions doubles. Les auteurs suggèrent que si le HLB optimum pour une huile spécifique n'est connu des concentrations relatives des deux émulsionnants peuvent être adaptées pour obtenir la valeur requise HLB. Malgré ces tentatives pour stabiliser les émulsions doubles avec un rapport optimal d'émulsifiante hydrophile et lipophile la stabilité cinétique à long terme n'a pas été atteinte grâce à l'utilisation de petites molécules seule tensio-actives**.**

La raison principale de ceci est la capacité des petites molécules de diffuser facilement entre les deux interfaces. Les différents types d'émulsifiants emballé différemment aux interfaces: celles lipophiles spontanément courbent autour des gouttelettes d'eau, tandis que les hydrophiles spontanément courbent autour des gouttelettes d'huile.

La raison pour laquelle la concentration en tensioactif hydrophile affecte négativement la stabilité de l'émulsion est que sa présence inévitable à l'interface de l'émulsion primaire encourage la formation de trous y, ce qui provoque l'instabilité et l'inversion de phase et la transformation de l'émulsion double en simple H / E **[39].**

I.13. Emulsifiants polymériques

Le problème de l'instabilité de l'émulsion double lors de l'utilisation de petites molécules tensio-actives pour stabiliser les interfaces est largement reconnu. Il est maintenant généralement suggéré qu'au moins une des deux émulsionnants doivent être de nature polymérique, de sorte que des recherches récentes ont mis l'accent sur l'utilisation des émulsifiants dans des structures polymères doubles **[39].**Lorsque les émulsionnants polymériques sont utilisés sur au moins une interface, la stabilité de l'émulsion double est améliore contre la coalescence pas de changement dans la taille des gouttelettes a été observée après un stockage de 1 semaine lorsque émulsifiants polymères synthétiques ont été utilisés sur les deux interfaces **[40].**

Des protéines naturelles, telles que Na-caséinate, BSA, isolat de protéines de lactosérum (WPI) et de la lécithine, ont été utilisés longtemps pour stabiliser des émulsions simples alimentaires H/E. Il a été démontré que lorsque ceux-ci sont utilisés dans des émulsions doubles, la stabilité contre la coalescence est améliorée par rapport à lorsque de petites

tensioactifs moléculaires sont utilisés: Na-caséinate stabilise l'interface secondaire des globules de l'émulsion double contre la coalescence pendant un mois **[41].**

L'addition de 0,5 à 1% de caséinate de Na de l'émulsion primaire augmente le rendement initial d'émulsions doubles, même se il ne avait aucun effet sur la taille des gouttelettes ou stabilité de l'émulsion**.**

Dans une tentative pour augmenter la stabilité d'émulsions doubles encore, les protéines ont été utilisées en association avec des biopolymères tels que le dextran ou la gomme de xanthane. Il a été démontré que la combinaison de protéines, par exemple, WPI, avec biopolymères tels que le dextran ou de la gomme de xanthane peut conduire à de nouvelles améliorations en chambre de stabilité de l'émulsion double .Ceci se explique par la formation de complexes à l'interface entre les deux espèces .Ces complexes forment un film interfacial rigide et de renforcer ainsi la stabilité de l'émulsion double .De même, des émulsions doubles stabilisées par de caséinate de sodium conjugués dextrane-conduisent à une stabilité accrue par rapport à coalescence

Afin d'évaluer la stabilité des émulsions doubles, et leur capacité à retenir l'eau pendant une longue période de temps, un soluté (par exemple, un sel, un colorant ou de la vitamine soluble dans l'eau) sont généralement ajoutés à la phase aqueuse de l'émulsion primaire. La libération progressive du soluté de la phase continue est prise comme mesure de sa stabilité, et est évalué par diverses méthodes, par exemple par mesure de la conductivité ou par dialyse **[42].**

L'utilisation de tensioactifs polymériques augmente considérablement la capacité des émulsions doubles de retenir des solutés encapsulés**.**

I.13.1. Les protéines

I.13.1.1. Constitution des protéines

Une protéine est un polymère organique résultant de la condensation d'acides aminés par formation de liaisons peptidiques. Les acides aminés constitutifs sont appelés résidus, le radical R présent sur le résidu est appelé chaîne alkyl, voir la figure (I.14)**.**

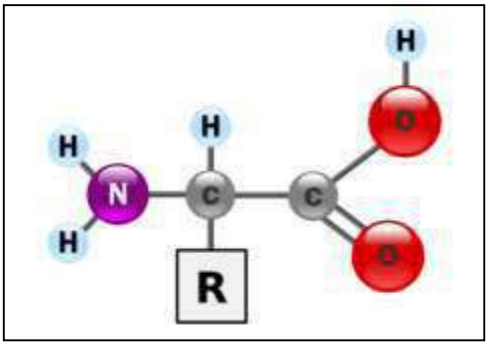


Figure I.14. Formule chimique générale des acides aminés **[43]**

I.13.1.2. Structure des protéines dans l'espace

Il existe une hiérarchie dans la description (voir figure I.15):

Structure primaire: la séquence d'une protéine décrit l'ordre des acides aminés de cette protéine. C'est à partir de la structure primaire qu'est déterminée la structure tridimensionnelle.

Structure secondaire: hélices, feuillets.

Structure tertiaire: Agencement des éléments de structure secondaire les uns par rapport aux autres.

Structure quaternaire: association d'éléments de structure tertiaire**.**

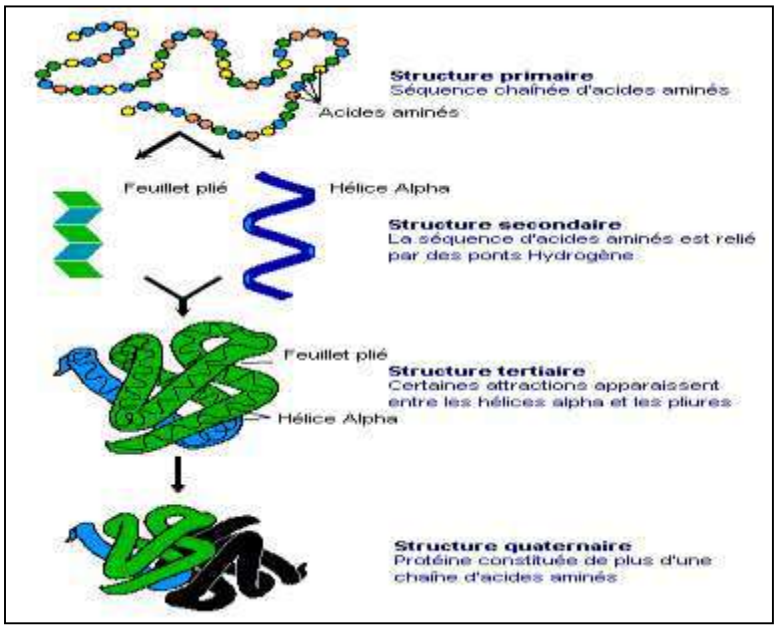


Figure I.15. Schématisation des différentes structures d'une protéine **[43].**

I.13.1.3. Relation entre la structure des protéines et leurs propriétés tensioactives

L'étude des propriétés des protéines de structure connue ayant subies un traitement physique ou chimique, a montré par exemple que la glucation améliore la solubilité des caséines. Elle accroit la viscosité des solutions en augmentent l'encombrement des espèces chimiques. Les propriétés émulsifiantes et la propriété de stabiliser les mousses sont améliorées, sans doute par l'accroissement de la viscosité de la phase continue et de la viscosité interfaciale, par stabilisation stérique et par répulsion électrostatique.

D'autre part, le rôle de la béta-lactoglobuline et de ces dérivés a été étudié ; les produits obtenus par coupure de la moitié des ponts disulfures stabilisent les mousses et les émulsions de façon optimale.

Cette propriété proviendrait du déplissement partiel du à ces coupures, ce qui accroitrait l'adsorption interfaciale de la protéine mais sans pour autant diminuer la stabilité du film interfaciale. L'association de protéine modifie leur comportement fonctionnel individuel. La tension superficielle dépend aussi de l'agencement microstructural des protéines **[43].**

I.13.2. Les polysaccharides

Les polysaccharides sont des macromolécules à haut poids moléculaire possédant plusieurs zones hydrophiles grâce à des groupements hydroxyles présents sur la chaîne. Cette caractéristique d'affinité pour les molécules hydrophiles comme l'eau explique leur utilisation répandue dans les formulations alimentaires pour le contrôle de la viscosité et de la texture. Les polysaccharides sont chargés soit négativement, soit positivement ou sont neutres. Ces hydrocolloïdes sont hautement hydrophiles et flexibles**.**

Conséquemment, ces derniers possèdent une excellente capacité à lier l'eau. Ils ont également la propriété de former des associations avec les protéines. Ces biopolymères peuvent être d'origine végétale (gomme arabique, guar et caroube, pectine), animale (gélatine) et microbienne (gomme de xanthane). Ces macromolécules peuvent également provenir des extraits d'algues tels que l'agar-agar, la carraghénane et l'alginate **[44].**

I.13.3. Les intèractions protèines/polysaccharides:

Lorsqu'une protéine et un polysaccharide anionique sont dans une même solution. Trois types de comportement peuvent être observés :

Premièrement: les deux polymères peuvent être en deux phases distinctes sans interagir, il s'agit du phénomène d'incompatibilité thermodynamique (Figure I.16). Cette incompatibilité existe lorsque les interactions entre polymères de même nature sont favorisées ou dépend de

celles entre polymères de natures différentes. Une grande concentration en polymère peut induire une séparation de phase où l'une d'elles est enrichie en protéines et l'autre en polysaccharide.

L'incompatibilité dépend des charges relatives sur chaque polymère, donc du pH, de la flexibilité des chaînes de polysaccharide, du poids moléculaire et de la concentration en sels.

Le deuxième cas: rarement observé, se produit lorsqu'il y a présence d'une seule phase où les polymères de même charge ou de charges opposées n'interagissent pas ou sont sous forme de complexes solubles. Cet état est en compétition constante avec celui d'incompatibilité thermodynamique. Des interactions électrostatiques et des liens hydrogènes maintiennent ces complexes.

Troisièmement: il peut y avoir présence de deux phases où les polymères de charges opposées sont dans la même phase. Il s'agit de compatibilité thermodynamique où les deux polymères forment un complexe insoluble maintenu majoritairement par des interactions électrostatiques. La compatibilité thermodynamique est observée lors de la formation de complexes ioniques ou non ioniques entre un polysaccharide chargé négativement, et une protéine sous son point isoélectrique. Les interactions entre polymères différents sont alors favorisées. Les interactions entre polysaccharides et protéines ont fait l'objet de nombreuses études visant à mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la formation de complexes et leurs applications possibles **[45].**

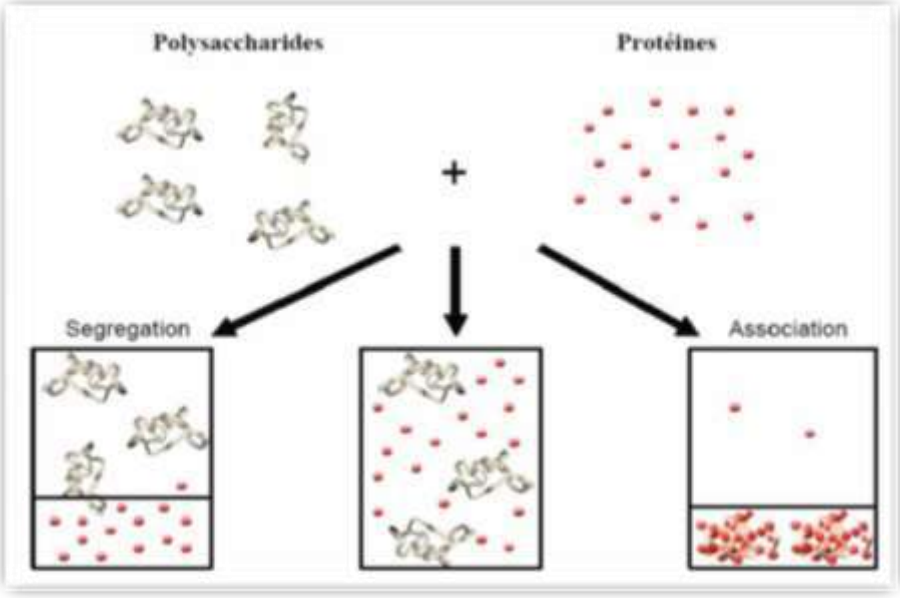


Figure I.16.Grandes tendances dans le comportement des mélanges protéines/polysaccharides **[45].**

I.14. Caractérisation des émulsions multiples

Les méthodes de caractérisation les plus éprouvées des émulsions et au cours de leurs vieillissement sont :

A .Analyse microscopique

L'examen microscopique est le premier essai effectué pour identifier les systèmes lors du vieillissement. La microscopie optique est une méthode d'analyse usuelle pour contrôler la multiplicité des systèmes**.**

B .Analyse granulométrique

La distribution granulométrique permet une mesure directe de la taille des globules multiples de diamètre supérieure à 0.5µm, ainsi qu'une évaluation du pourcentage des globules multiples par rapport aux globules simples**.**

C .Analyse rhéologique

La puissance de description et le caractère polyvalent des analyses rhéologiques sont presque systématiquement mis à profit pour la caractérisation des émulsions multiples.

Leur très grande diversité permet en effet :

- D'identifier l'émulsion multiple en utilisant l'analyse viscoélastique non destructive, qui fournit une signature précise de sa structure au repos.
- De simuler par un cisaillement oscillatoire les conditions de l'application dermique et de caractériser son effet au cours du temps ;
- De provoquer un vieillissement accéléré par application de cisaillement intense.

D .Détermination du sens de l'émulsion

Les méthodes utilisées pour la détermination du sens des émulsions multiples sont les mêmes que pour les émulsions simples **[17].**

E .Dosage d'un traceur ou d'une substance active

Ce dosage fournit la valeur de la fraction massique du composé qui demeure en phase interne à l'instant de mesure, par rapport à la masse théoriquement encapsulée.

Ce dosage permet ainsi :

- De déterminer le rendement d'encapsulation (Yield) de la fabrication, mais aussi d'étudier la stabilité des émulsions multiples au cours du temps.
- De suivre la cinétique de libération du compose, par l'éclatement des globules huileux.

Le dosage du traceur se fait soit directement dans l'émulsion multiple, soit dans la phase aqueuse externe après élimination de l'émulsion primaire.

Le rendement d'encapsulation est donné par la formule suivante :

Rendement = (T_0 -T_1)/ T_0.....I.3

T_0: quantité de traceur initiale placée dans la phase interne.

T_1: quantité de traceur présente dans la phase externe après la formulation de l'émulsion multiple **[28].**

I.14.1.Instabilité des émulsions multiples

Les émulsions multiples étant des systèmes thermodynamiquement instables, elles évoluent inéluctablement vers leur rupture, de ce fait, la stabilité de tels systèmes nécessite un soin particulier, elle n'existe grâce à la capacité à ralentir ou inhiber les mécanismes qui conduisent normalement à la démixtion des phases non miscibles.

Cette instabilité peut se présenter sous trois formes essentielles : chimique, physique, et microbiologique**.**

A .Instabilité chimique

Aucun des composants de l'émulsion ne doit participer à une réaction chimique pouvant soit modifier de manière grave la stabilité physique, soit perturber les propriétés applicatives (aspect, couleur, odeur, efficacité)**.**

B .Instabilité microbiologique

La formulation ne doit pas être un milieu de culture pour levures, moisissures et germes bactériens, au risque de se dégrader (modification de viscosité, de couleur, d'odeur, ou démixtion), mais surtout pour éviter tout problème applicatif. Chaque fois que la santé publique est concernée (domaines alimentaires, cosmétique, pharmaceutique), la réglementation impose des normes microbiologique strictes. La stabilité microbiologique est obtenue par une sélection rigoureuse de conservateurs**.**

C .Instabilité physique

Les premières sources d'instabilité des émulsions multiples E/H/E sont communes à tous les systèmes dispersés : il s'agit du crémage, de la floculation, de la coalescence des globules huileux et de l'inversion de phase **[46].**

I.15.Stabilisation des émulsions multiples par des complexes protéines /polysaccarides

Pour améliorer la stabilité et le contrôle de la libération des matières actives, des surfactants monomériques ont été progressivement remplacées par des émulsifiants

polymériques, ces polymères amphiphiles, synthétique ou naturels , sont connus pour améliorer le film interfaciale durant l'émulsification et de ce fait assurer une meilleure encapsulation et libération contrôlée des matières actives piégées dans le noyau interne des gouttelettes de l'émulsion multiples on distingue trois mécanismes principaux de stabilisation avec des polymères amphiphiles :

- Stabilisation par déplétion par des macromolécules qui ne s'adsorbent pas et qui empêchent la collision entre les particules et fournissent l'élasticité au système.
- Stabilisation par répulsion électrostatique entre deux gouttelettes ayant la même charge.
- Stabilisation stérique résultante des interactions électrostatique hydrophobiques entre des polymères adsorbés.

La contribution principales à la stabilité des émulsions stabilisées par des macromolécules est reliée à des gouttelettes approchent une distance ou une compression due aux interactions polymères-polymères sans interpénétration.

L'utilisation des macromolécules amphiphiles et des stabilisateurs tels que les protéines et les polysaccharides, est adoptée par plusieurs scientifiques qui explorent la stabilité des émulsions multiples**.** Les protéines sont d'habitude utilisées en combinaison avec d'autre émulsifiants monomériques. Une amélioration significative de la stabilité des émulsions est démontrée quand ces macromolécules sont encapsulées dans l'interface externe .Dans la plupart des cas, la macromolécule est utilisée à faible concentration (concentration maximale 0.2% en poids) et en combinaison avec un excès d'émulsifiants monomériques non ionique.

Dickinson et al. **[47]** ont conclu qu'il était peu probable que les protéines ou autres stabilisateurs macromoléculaires remplacent complètement les émulsifiants monomériques lipophiles dans les émulsions multiples. Cependant, les protéines en combinaison avec les stabilisateurs ont la capacité de conférer quelques degrés de stabilité d'un système multiples et par conséquent, la concentration de l'émulsifiants lipophilique est considérablement réduite**.**

I.16. Applications des émulsions multiples

On trouve dans la littérature de nombreuses applications industrielles des émulsions multiples. La possibilité de ces systèmes d'encapsuler et de libérer des substances actives de façon contrôlée a donné lieu à de multiples travaux dans le domaine pharmaceutique et cosmétique **[48]** .fut l'un des premiers chercheurs à avoir montré l'intérêt thérapeutique des émulsions multiples. L'objectif initial de son étude était de pouvoir réaliser l'injection

d'antigènes à partir d'une émulsion simple H/E très visqueuse. Il eut l'idée de disperser et de diluer cette émulsion contenant la substance active dans une phase aqueuse contenant un surfactif hydrophile. Il obtint par cette méthode un taux supérieur d'anticorps chez les animaux testés par rapport aux résultats réalisés avec l'émulsion simple. Des études supplémentaires confirmèrent que la dispersion de l'émulsion E/H dans la phase aqueuse donnait lieu à la formation d'une émulsion multiple de type e/H/E et produisait une meilleure réponse immunitaire.

Par la suite, de nombreux travaux se sont enchaînés, notamment pour améliorer l'administration de molécules anticancerigènes. L'objectif était d'augmenter la dose de substances actives dans le corps et de prolonger leur action dans le temps. En particulier, Elson **[49].**ont montré que l'injection d'une petite quantité d'émulsion multiple donnait de meilleurs résultats qu'une injection d'un volume important de solution aqueuse. Les mêmes auteurs ont également montré que les émulsions multiples élaborées sans NaCl étaient inactives, ce qui confirmait à l'époque l'influence capitale de la pression osmotique sur la libération des substances actives.

Plus récemment **[50].**des études sur l'injection d'insuline ont révélées qu'une seule administration orale d'émulsions multiples permettait de diminuer la glycémie des animaux testés de manière satisfaisante. Aucun effet d'hypoglycémie n'a de plus été observé. L'utilisation d'émulsions multiples conduit donc à un phénomène de régulation de l'insuline libérée au cours du temps.

Dans l'industrie cosmétique, l'utilisation de ces systèmes est relativement récentes et particulièrement innovante en raison des exigences des consommateurs sur la texture des émulsions. Les innovations dans ce domaine sont nombreuses. Parmi les produits les plus connus, la fameuse crème « Optimale NiveaR Visage » de la société Beiersdorf est lancée en 1995. Une des applications très répandue des émulsions de type h/E/H en cosmétique concerne les crèmes de protection solaire. En effet, une phase continue huileuse résiste mieux à une exposition à l'eau et constitue une protection efficace face aux rayons UV. L'avantage, par rapport à une émulsion simple E/H, est la diminution de la quantité d'agent épaississant nécessaire à la stabilisation de l'émulsion.

Dans l'industrie alimentaire, une grande partie des applications concerne l'élaboration de produits à faible teneur en matière grasse tels que les mayonnaises, margarines, ou beurres allégés. En effet, ces produits conservent les mêmes textures que des produits plus riches en huiles. Cependant, les coûts de fabrication sont moins élevés puisqu'une une partie de l'huile est remplacée par de l'eau.

I.18. Conclusion

Développer un microréservoir, en maîtrisant la fabrication et la stabilité dans le temps est majeur dans la science des colloïdes en vue des nombreuses applications allant de l'encapsulation d'actifs en cosmétique à la vectorisation de médicaments vers un organe cible ou encore la maîtrise de réactions biologiques intracolloïdales en haut débit.

Face à ces enjeux, de nombreux matériaux aux propriétés physicochimiques différentes ont été envisagés ces dernières années. Cependant, aucun n'a pu actuellement conduire à un matériau suffisamment stable ou suffisamment performant, en vue de l'application visée, pour connaître un réel développement.

Dans une émulsion double W/O/W, la membrane d'huile est le lieu principal des échanges avec le milieu extérieur. Sa nature physico-chimique influence les temps de destruction du matériau et donc la capacité d'encapsulation du système. De plus, la nature de la membrane va définir les propriétés de surface des colloïdes et donc la stabilité cinétique de l'échantillon.

Ainsi, parmi tous les paramètres envisageables pour améliorer la stabilité des émulsions doubles, nous avons choisi de modifier la nature de la membrane et nous souhaitons tendre vers une matrice solide ou partiellement solide emprisonnant un réseau de gouttelettes internes. Pour cela, l'huile liquide utilisée classiquement dans les émulsions doubles (huile d'olive) est remplacée par matrice cristallisable (beurre de cacao).

Nous développons donc dans cette mémoire un nouveau matériau : les émulsions doubles cristallisables**.**

II.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les produits utilisés pour préparer les émulsions. Puis, nous décrirons le protocole d'émulsification employé dans la préparation des émulsions. Enfin, nous détaillerons les méthodes utilisées pour déterminer la formulation optimale du système et pour caractériser les émulsions après leur préparation.

II.2. produits

II.2.1. La Phase aqueuse

La phase aqueuse utilisée pour la préparation des différentes formulations est l'eau purifiée. C'est une eau préparée par distillation à partir de l'eau potable.

II.2.2. La phase huileuse

Deux huiles ont été utilisées sans purification additionnelle, l'une est dans l'état solide (beurre de cacao) et l'autre dans l'état liquide (huile d'olive) ont été utilisé comme phase huileuse dans la préparation des émulsions double eau dans huile dans eau.
Ces huiles ont été choisie parce qu'elles sont généralement utilisées dans des applications cosmétiques et pharmaceutiques.

A. Beurre de cacao : Le beurre de cacao est une huile extraite des fèves de cacao de couleur jaune ivoire au brun. Il est composé essentiellement de cinq acides gras (acide stéarique ,acide oléique ,acide palmitique ,acide linoléique ,Autres acides gras saturés) combinés en sept triglycérides. Le beurre de cacao fond entre 34^{o}C et 35^{o}C. La composition du beurre de cacao varie selon son origine géographique. C'est l'une des graisses les plus stables connues, contenant les antioxydants naturels qui empêchent le rancissement et lui donnent une vie de stockage de deux à cinq ans **[4].** Il est utilisé dans la fabrication de nombreux produits para-pharmaceutiques ou cosmétiques, tels que les huiles solaires ou les baumes à lèvres.

Le beurre de cacao utilisé dans notre étude est fourni par Sarl Bimo (Algérie).

B. Huile d'olive : est la matière grasse extraite des olives, de couleur jaune et de pH égale à 6.70.Sa masse volumique entre 0,914 et 0,918 g·cm^{-3}.

II.2.3. Les émulsifiants et stabilisants :

La formulation d'émulsions d'huiles cristallisables requiert l'ajout de divers additifs. Certains additifs ont un impact sur la stabilité cinétique ; ils jouent un rôle à l'interface huile/eau. D'autres additifs modifient les propriétés de la phase continue, en particulier sa viscosité, et ont un impact sur l'efficacité des procédés d'émulsification.

A. Tensioactif lipophile

Un tensioactif lipophile non-ionique Dehymuls E (dicocoyl penta érythrityl distéaryl citrate, sesquioléate de sorbitane, cire d'abeille, stéarate d'aluminium) est utilisé afin de stabiliser les gouttes dispersées dont le HLB est égal à 4.3 et de température de fusion entre 45^0 Cet 60^0 C.

B. Caséinate de sodium (CN)

Les poudres de caséinate sont obtenues par précipitation du lait à pH=4,6. Il jouera à la fois le rôle d'émulsifiant (propriétés tensio-actives) et d'épaississant (il augmente la viscosité de la phase aqueuse) **[4].**

Les principales caractéristiques du Caséinate de sodium sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau II .1 . Principales caractéristiques du Caséinate de sodium.

	Spécification :
caséinate de sodium (CN-Na).	**-couleur:** crème pure blanc ou blanc Protéine (sur la base sèche) ≥ 90%. **La masse molaire moyenne** : 23, 3 *kDa.* **-Matières grasses:** ≤ 2,00%. **-Humidité** ≤ 6,00%. **-Lactose** ≤ 1,00%. **-Viscosité** (15% 20): 200-3000mPa.s. **-pH:** 6,0 à 7.5.

C.Gomme Xanthane (GX) :

La Gomme Xanthane est un polysaccharide bactérien utilisé dans plusieurs sphères de fabrication industrielle. En alimentaire, ses nombreuses propriétés en font un ingrédient de

choix. La Gomme Xanthane est reconnu pour sa très grande stabilité à différentes conditions de pH et de températures en plus d'être soluble à chaud et à froid. Ses propriétés épaississantes et stabilisantes sont largement exploitées dans le domaine des émulsions **[51].**Les principales caractéristiques du Gomme Xanthane sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau II.2.Principales caractéristiques du Gomme Xanthane.

	Spécification :
Gomme xanthane	-**Synonymes:** gomme de maïs. -**Apparence:** poudre blanchâtre inodore et insipide. -**Formule brute:** $C_{35}H_{49}O_{29}$. -**Masse molaire:** 933.746g/mol. -**Solubilité:** soluble dans l'eau et insoluble dans, l'éthanol. -**Utilisation:** elle est utilisée comme additif alimentaire sous le code E415. -**Structure:** elle est constituée d'une combinaison de quatre composés (glucose, mannose, acide glucuronique, acide pyruvique). elle est stable en milieu acide, et elle à un fort pouvoir épaississant et suspensif, permet l'obtention de solution à haute viscosité

II.2.4.Conservateur

Benzoate de sodium **:** de formule moléculaire $C_7H_5NaO_2$ est le sel de sodium de l'acide benzoïque, connu sous le nom E211 comme additif alimentaire. Est une poudre cristalline blanche hygroscopique ou granulés ayant une densité : 1.497-1.527 g/cm^3.soluble dans l'eau et dans l'éthanol.

II.3. Méthodes

II.3.1. Préparation des solutions de biopolymères

A. Préparation des solutions de caséinate de sodium (CN)

Les solutions de CN ont été préparé par la dispersion de la poudre de CN (%) dans l'eau distillé additionner d'un conservateur le benzoate de sodium .les solutions de CN ont été conservées pendant 24 h à la température ambiante pour compléter leur hydratation **[52].**

B. Préparation des solutions des polysaccharides

La dissolution des polysaccharides GX a été réalisée en introduisant la poudre dans un bécher contenant de l'eau distillée et un conservateur, le benzoate de sodium, sous l'agitation à l'aide d'un agitateur magnétique et à T de 40^0C pendant 3 minutes pour faciliter leur hydratation et empêcher la formation des agrégats dans les solutions. Les solutions des polysaccharides ont été refroidi sous agitation continue à température ambiante pendant 24 h pour compléter leur hydratation **[53].**

C. Préparation des mélanges de CN-GX

Les solutions des biopolymères CN-GX ont été mélangées à pH naturelle pendant 1 h à l'aide d'un agitateur magnétique.

Les solutions préparées de CN-GX ont été stockées à 4^0C jusqu'à l'utilisation.

II.3.2. Préparation des émulsions doubles E/H/E

Le procédé utilisé pour la préparation des émulsions doubles cristallisables est le procédé direct en une seule étape. Ce procédé consiste à mélanger a température de 70°C des parties égales du phase aqueuse qui contient un tensioactif hydrophile et la phase huileuse qui contient le tensioactif lipophile, sous forte agitation 24000 tr/min .La phase aqueuse contient des concentrations faibles du mélange CN/GX et la phase huileuse contient une quantité appréciable de tensioactif lipophile. L'agitation est réalisée à l'aide d'un homogénéiseur Ultra Turrax T25 **[53].**la dilution est ensuit effectuée par rapport continuel d'une solution du biopolymère ensuite refroidie sous faible agitation jusqu'à température ambiante. La composition des différentes émulsions formulées par huile d'olive et le beurre de cacao sont présentés dans les tableaux II.3, II.4 respectivement.

Tableau II.3. Composition (% massique) des émulsions doubles formulées à base de l'huile d'olive.

	N° de Formulation								
Composition (%massiques)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Huile d'olive	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	5	15	9.5	9.5
CN	0.15	0.15	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
GX	0.25	0.5	0.25	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Dehymuls E	1	1	1	1	1	1	1	0.5	1
Benzoate de sodium	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Eau	QSP 100%	QSP 100%	QSP 100%	QSP 100%	QSP 100%	QSP 100%	QSP 100%	QSP 100%	QSP 100%

Tableau II.4. Composition (% massique) des émulsions doubles formulées à base de beurre de cacao.

	N° de Formulation								
Composition (%massiques)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Beurre de cacao	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	5	15	9.5	9.5
CN	0.15	0.15	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
GX	0.25	0.5	0.25	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Dehymuls E	1	1	1	1	1	1	1	0.5	1
Benzoate de sodium	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Eau	QSP 100%	QSP 100%	QSP 100%	QSP 100%	QSP 100%	QSP 100%	QSP 100%	QSP 100%	QSP 100%

II.3.3.Cristallisation par tempérage

Le système est une émulsion à base de beurre de cacao, stabilisée par du caséinate de sodium et gomme xanthane, obtenue selon le protocole décrit précédemment et ayant les caractéristiques suivantes :

- la fraction massique en huile est de 9.5 %.
- la concentration en tensio-actif est 0,5% en masse dans la phase huileuse.
- la concentration en gomme xanthane est 0.5%.
- la concentration en caseinate de sodium est 0.25%.
- la fraction massique en eau est de 89.75 %.

Le tempérage consiste dans un premier temps à amener une émulsion d'une température à laquelle l'huile est totalement liquide (40°C) à une température plus faible (4°C) à laquelle tout ou une partie de l'huile est cristallisée. Une fois la cristallisation achevée (après 15 heurs à 4°C), l'émulsion est réchauffée à une température ambiante dite de tempérage pendant 30 minutes, puis refroidie de nouveau **[4].**

II.4. Outils d'agitation et de mélange

II.4.1. Homogénéiseur

l'homogénéiseur (Ultra-turax) de type IKA est utilisé .Cet appareil est constitué d'un stator et d'un rotor entraîné par un moteur. Le rotor et le stator sont deux cylindres concentriques, respectivement de 18mm et 25mm de diamètre interne, L'extrémité de ces deux pièces est garnie de dentelures de forme carrée permettant la circulation du fluide (figure II.1). Par la haute vitesse du rotor, l'émulsion est aspirée automatiquement dans le sens axial. L'appareil est équipé d'un moteur permettant le mouvement du rotor à différents régimes : de 3500 à 24000 rotations par minute **[1].**

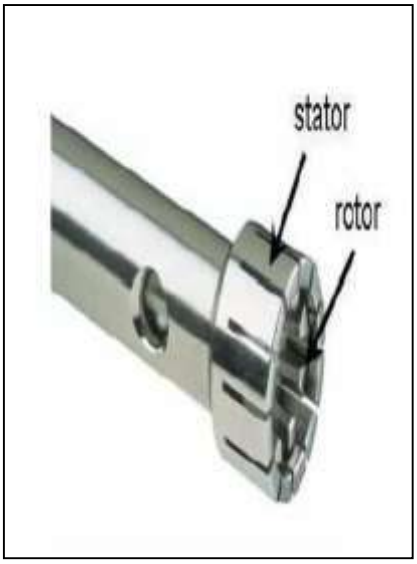


Figure II.1. Axe de l'Ultra-Turrax constitué du rotor et du stator.



Figure II.2. Ultra-Turrax T25.

II.5. Caractérisation des émulsions

II.5.1. Microscopie optique

La microscopie optique est une technique pertinente pour l'étude des systèmes colloïdaux dont la taille est supérieure à 200 nm. Dans le cas des émulsions doubles, cette technique permet d'évaluer de manière qualitative la morphologie des globules gras et des gouttelettes d'eau internes, d'identifier certaines instabilités comme la coalescence ou l'inversion de phase. L'appareil utilisé est un Olympus qui permet un agrandissement jusqu'à 100 fois **[15].**



Figure II.3. Microscope de type OPTIKA.

II.5.2.Conductivité

La conductivité de chacune des phases d'une émulsion est très différente, surtout si la phase aqueuse contient des électrolytes. La conductivité d'une phase aqueuse contenant du sel est de 100 à 1000 fois supérieure à la conductivité d'une phase huileuse. Ainsi la sonde mesurant la conductivité de la phase externe permet de déterminer le type direct (H/E) ou inverse d'une émulsion.

La conductivité était mesurée directement dans l'émulsion en utilisant un conductimètre. Ces mesures permettent de déterminer le sens des émulsions formulées ainsi que la cinétique de libération d'un électrolyte encapsulé dans la phase aqueuse interne des émulsions doubles E/H/E **[15]** .

Le conductimètre utilisé est du type LF 191 de la compagnie allemande WTW. L'échelle de mesure est composée de quatre plages 4, 3, 2, 1. Les deux premières 3 et 4 permettent de mesurer les conductivités électriques comprises entre 0 et 999 µs/cm. Les deux dernières permettent de les mesurer entre 1et 999 ms/cm. Les conductivités électriques supérieures à 1000000 µs/cm sont obtenues par dilution au 1/100.



Figure II.4. Conductimètre.

II.5.3. Viscosité

Pour l'analyse viscosimétriques, on a utilisé un viscosimètre de type Visco-Tester à mobile tournant qui permet de mesurer la viscosité des liquides newtoniens et non newtoniens. Il est constitué d'un cylindre de rotation entrainé par un moteur à vitesse commutable (Figure II.5). Cet appareil est équipé de 4 mobiles de formes et de géométries différentes, où chaque mobile doit être utilisé dans une plage bien définie de viscosité et de vitesse de rotation qui varie entre 0.5 et 200 RPM. Par ailleurs, il faut souligner que le viscosimètre donne les vitesses de rotation en tour/minute(RPM).



Figure II.5. Viscosimètre de type Visco-Tester.

II.5.4. Etude de stabilité

La stabilité d'une émulsion est le résultat de la stabilité physique (pas de séparation de phase), de la stabilité chimique (pas de réaction chimique), et de la stabilité biologique (pas de développement des germes). La stabilité physique peut être évaluée par deux méthodes accélérées. La première méthode consiste à évaluer la stabilité des échantillons stockés à différentes températures (de 0 à 40°C) en fonction du temps (de 24h à un mois). La deuxième méthode accélère par centrifugation le processus de la sédimentation ou du crémage qui peut causer la coalescence.

La centrifugeuse utilisée est de type Hettid Zentrifugen EBA 20, c'est un appareil qui fonctionne avec des vitesses comprises entre 1000 à 6000 tr/min dans un intervalle de temps choisi selon l'utilisation. Ce test est réalisé directement après formulation.



Figure II.6. Centrifugeuse type Hettid Zentrifugen.

III.1. Introduction

Dans notre étude, nous souhaitons obtenir des émulsions doubles directes E/H/E stabilisées par un mélange de CN et GX. Pour cela nous avons utilisé deux huiles : une huile liquide (huile d'olive) et une huile cristallisable : le beurre de cacao dont la température de fusion est supérieur à la température ambiante. Le procédé de formulation utilisé est le procédé direct. L'effet de la concentration en biopolymère, en tensioactif lipophile et en huile sur la stabilité des émulsions doubles a été étudié.

Les émulsions formulées ont subie différents tests de stabilité à différentes températures de stockage et à différentes vitesses de centrifugation. Afin d'évaluer de manière qualitative la morphologie des globules gras et des gouttelettes d'eau internes et d'identifier certaines instabilités comme la coalescence ou l'inversion de phase, une analyse microscopique des différentes formulations a été effectué. Pour mieux comprendre le comportement rhéologique des émulsions obtenues, des mesures de la viscosité apparente ont été réalisées.

III.2. Formulation des émulsions doubles liquides et cristallisables

Les émulsions doubles liquides (à base de l'huile d'olive) et cristallisables (à base de beurre de cacao) ont été préparées en utilisant le procédé direct en une seule étape comme expliqué dans le deuxième chapitre.

L'effet de la concentration des différents constituants sur la stabilité des émulsions formulées a été étudié.

La composition des émulsions préparées est présentée dans le tableau (II.3) et(II.4).

III.3.Caractérisations physico-chimiques des émulsions multiples formulées

Les émulsions préparées ont été soumises à une série d'analyses physico-chimiques, à savoir : l'aspect macroscopique, le pH, la conductivité électrique, l'aspect microscopique et la stabilité thermique. Ces analyses sont nécessaires pour évaluer l'effet de chacun des constituants de la formulation sur l'existence et la stabilité de ces systèmes.

III.3.1 Etat macroscopique

Une analyse macroscopique basée sur une visualisation à l'œil nue a été réalisée, elle consiste à observer l'aspect des émulsions formulées. Toutes les émulsions obtenues (F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8 et F9) ont un aspect laiteux, aqueux et homogène après formulation comme la montre les figures III.1 et III.2.

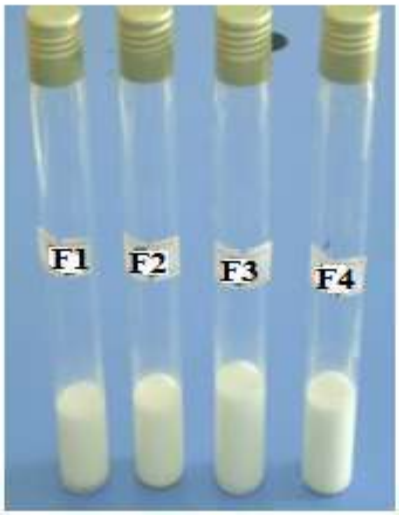
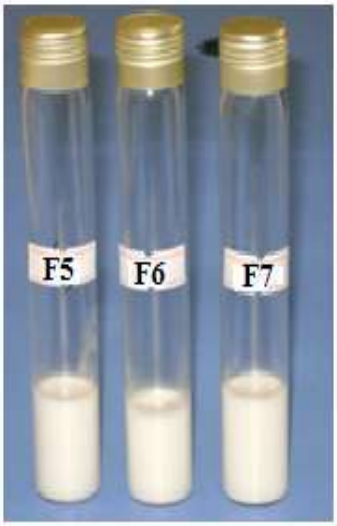
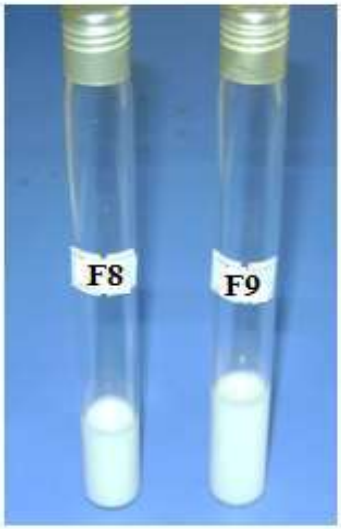
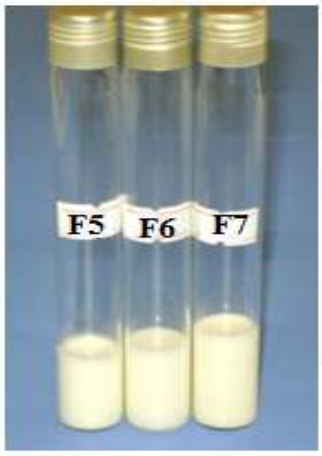
		
Emulsions formulées avec une teneur variable en GX/CN (0.15/0.25, 0.15/0.25, 0.25/0.25 et 0.25/0.5 en CN/GX pour f1, F2, F3 et F4 respectivement).	Emulsions formulées avec une teneur variable en huile (9.5%, 5%, 15% pour F5, F6 et F7 respectivement).	Emulsions formulées avec une teneur variable en Dehymuls : (1%, 0.5% pour F8 et F9 respectivement).

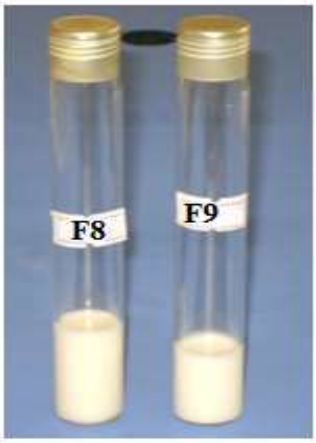
Figure III.1. Aspect des émulsions multiples à base de l'huile d'olive directement après formulation.



Emulsions formulées avec une teneur variable en GX/CN (0.15/0.25, 0.15/0.25, 0.25/0.25 et 0.25/0.5 en CN/GX pour F1, F2, F3 et F4 respectivement).



Emulsions formulées avec une teneur variable en huile (9.5%, 5%, 15% pour F5, F6 et F7 respectivement).



Emulsions formulées avec une teneur variable en Dehymuls : (1%, 0.5% pour F8 et F9 respectivement).

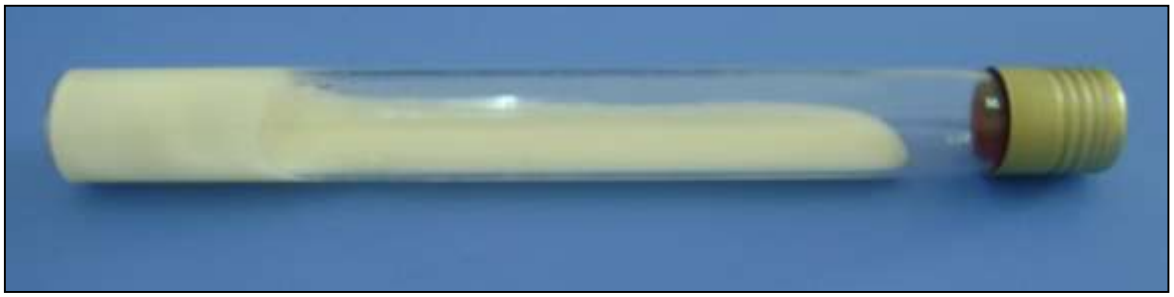


Figure III.2. Aspect des émulsions multiples à base de beurre de cacao directement après formulation.

Les émulsions F1 et F3 formulées à base d'olive sont caractérisées par une consistance moyenne à cause de la faible concentration en GX (0.25%). Les formulations F2 et F4 ont une consistance plus élevée à cause de la concentration importante en polysaccharide (0.5%).

L'augmentation de la fraction en huile augmente la viscosité des émulsions formulées. L'émulsion F7 (15% huile) a une viscosité plus élevée que l'émulsion F5 et F6 (9,5% et 5% en huile respectivement).

L'examen macroscopique montre aussi que la teneur en tensioactif lipophile à un effet aussi où on remarque que plus la quantité en Dehymuls augmente plus la consistance de l'émulsion est élevée.

La consistance dépond de la concentration de l'émulsifiant lipidique, de la teneur et de la nature de l'huile et du pourcentage de la phase aqueuse dispersée **[54].**

Les émulsions formulées à base de beurre de cacao ont les mêmes caractéristiques (l'émulsion coule) comme le montre la figure III.2 malgré que le beurre de cacao se trouve au de dessous de sa température de fusion. L'absence de phénomène de gélification peut être expliquée par l'utilisation de CN comme tensioactif pour la stabilisation de l'interface extérieure H/E. Le film interfacial plus épais formé par le CN ainsi que la stabilisation stérique empêchent le rapprochement des gouttelettes, ce qui minimise les contacts avec les cristaux formés à l'intérieur des globules. La présence de la GX dans la phase aqueuse extérieure augmente sa viscosité et ralentit de ce fait le mouvement des gouttelettes et empêche aussi les contacts entre les cristaux formés **[55].**

Notant que les émulsions formulées à base de beurre de cacao ont une consistance plus élevée que celles formulées à base de l'huile d'olive. Cela peut être expliqué par la présence des cristaux à l'intérieur des gouttelettes d'huile.

***Aspect macroscopique des émulsions après un mois**

Après refroidissement à température ambiante l'aspect des émulsions préparées avec le beurre de cacao comme expliqué précédemment coule malgré que l'huile se trouve au dessous de sa température de fusion. Après 10 jours de repos à température ambiante, l'émulsion F7 (15% en huile) est devenue un gel comme le montre la figure III.3. En note que le temps de la gélification dépond du pourcentage en huile. La formulation F5 (9.5% en huile) s'est gélifiée après un mois, et F6 (5% en huile) reste fluide.

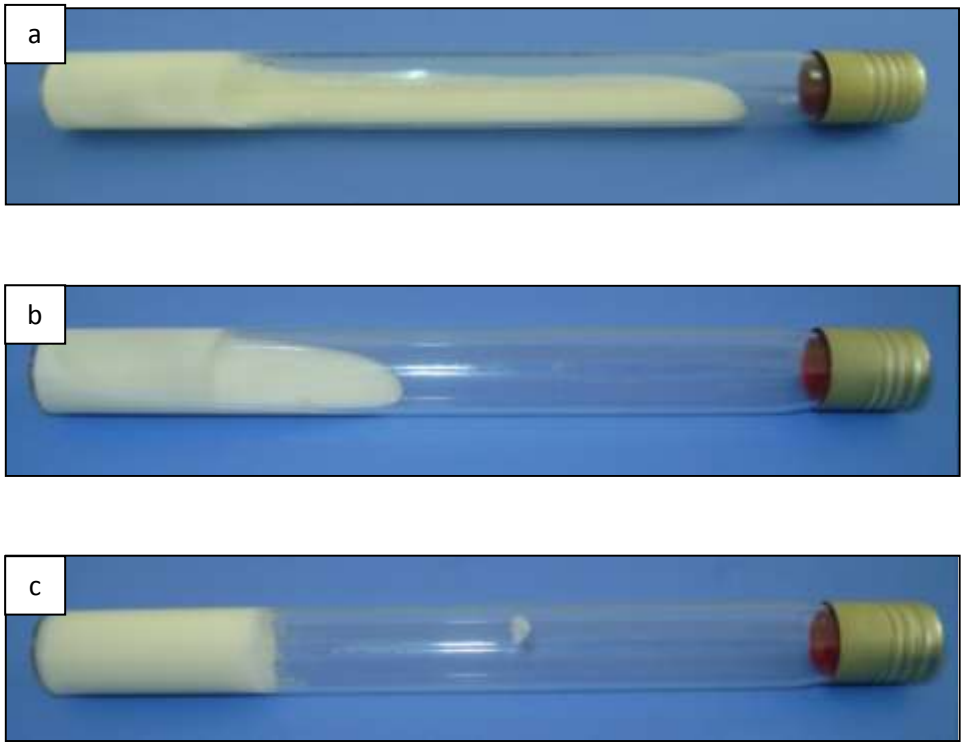


Figure III.3. Aspect de l'émulsion double F9 (a) : après formulation, (b) après 20 jours, (c) après un mois de stockage à température ambiante.

III.3.2 caractéristiques

A- Mesure de pH

Les résultats de mesure du pH des émulsions doubles préparées par l'huile d'olive et le beurre de cacao sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III. 1. Résultats des mesures de pH.

	Formulation								
pH	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
huile d'olive	6.3	6.0	6.3	6.2	6.2	6.2	6.0	6.1	6.2
Beurre de cacao	6.7	6.4	6.5	6.3	6.3	6.7	6.7	6.5	6.3

A partir de ce tableau, on remarque que les valeurs du pH des émulsions formulées par l'huile d'olive et le beurre de cacao sont comprises entre 6 et 6,7.ces valeurs sont relativement constantes et ne dépendent pas des paramètres de formulation.

B-Mesure de la conductivité électrique

Les résultats obtenus sont présentées dans le tableau III.2 pour les deux types de matières grasses.

Tableau III.2.Résultats de mesure de la conductivité électrique

	Formulation								
δ(ms/cm)	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
huile d'olive	0.968	1.728	1.002	1.648	1.648	1.296	1.534	1.732	1.648
Beurre de cacao	0.896	1.470	0.894	1.513	1.513	1.760	1.460	1.630	1.513

Les résultats de ce tableau montrent que la conductivité de toutes les émulsions est élevée ce qui montre que la phase continue est une phase aqueuse. Ce résultat confirme le sens E/H/E des émulsions préparées.

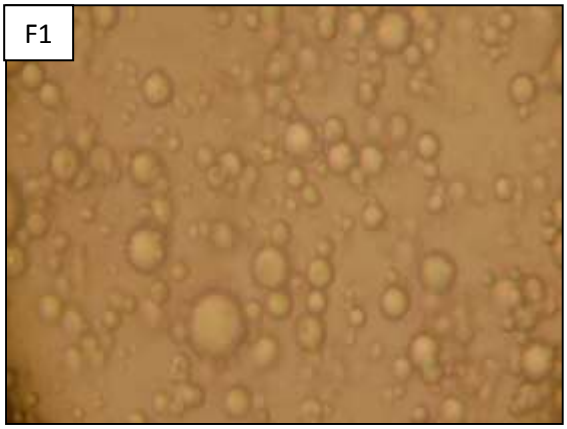
Les mesures de la conductivité électrique ont permis de déterminer le sens des émulsions formulées, une autre méthode à été utilisée pour connaitre la nature des émulsions formulées : la méthode par dilution.

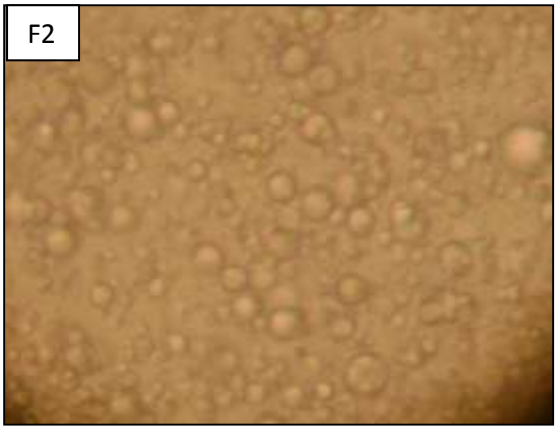
- **Méthode de dilution**

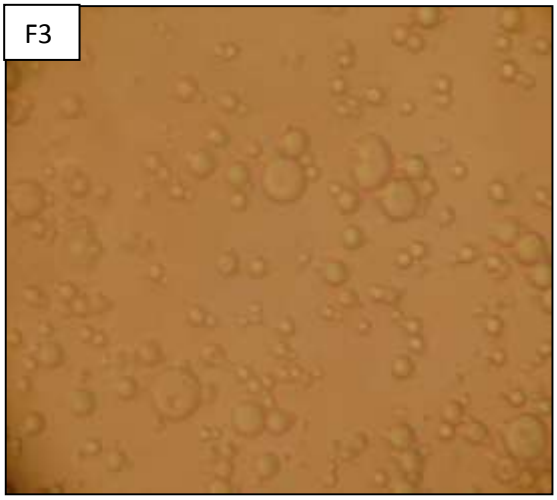
Une quantité de l'émulsion préparée a été introduite dans un tube à essai contenant de l'eau. Après un certain temps, nous avons remarqué une dispersion facile de l'émulsion dans l'eau ce qui confirme que la phase continue est aqueuse, ce résultats est identique pour toutes les formulations quelques soit le type de la phase huileuse.

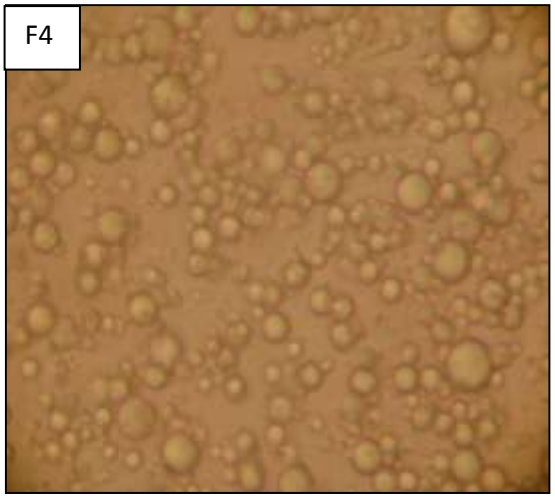
III.3.3 microscopie

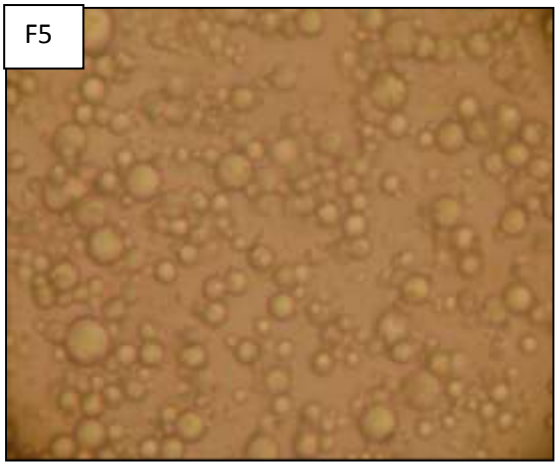
L'examen microscopique a été réalisé à l'aide d'un microscope optique avec un agrandissement de 100 fois directement après formulation. L'examen microscopique permet d'identifier la multiplicité des systèmes formulés. Pour une meilleure dispersion de l'émulsion, l'échantillon a été placé entre une lame et lamelle. Les vues microscopiques des formulations sont représentées dans les figures (III.4, III.5).

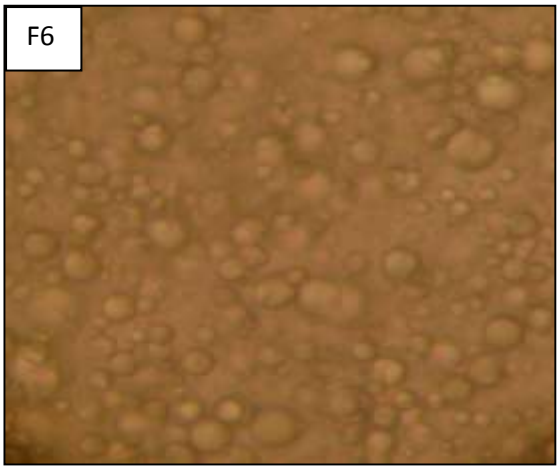

F1


F2


F3


F4


F5


F6

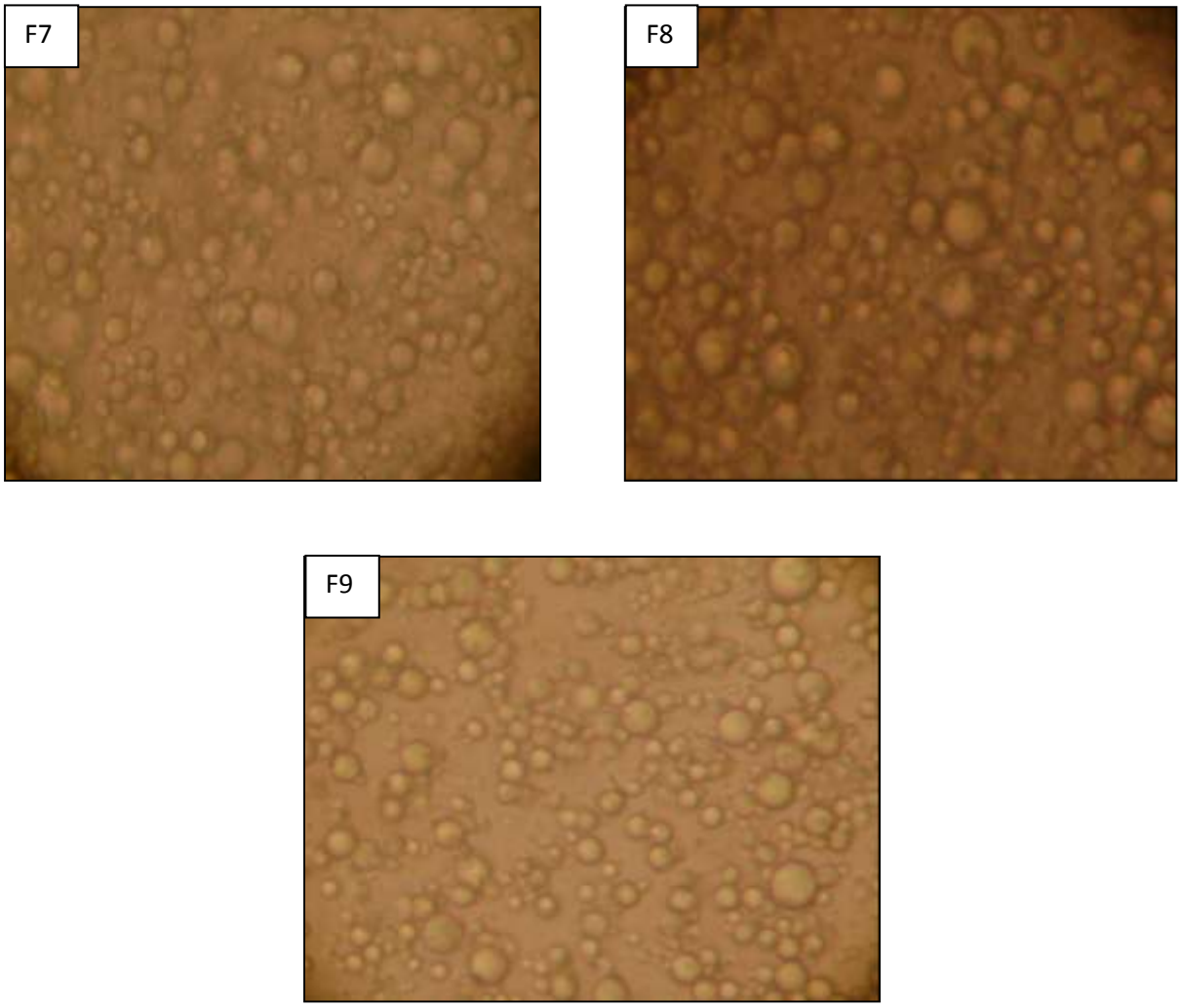
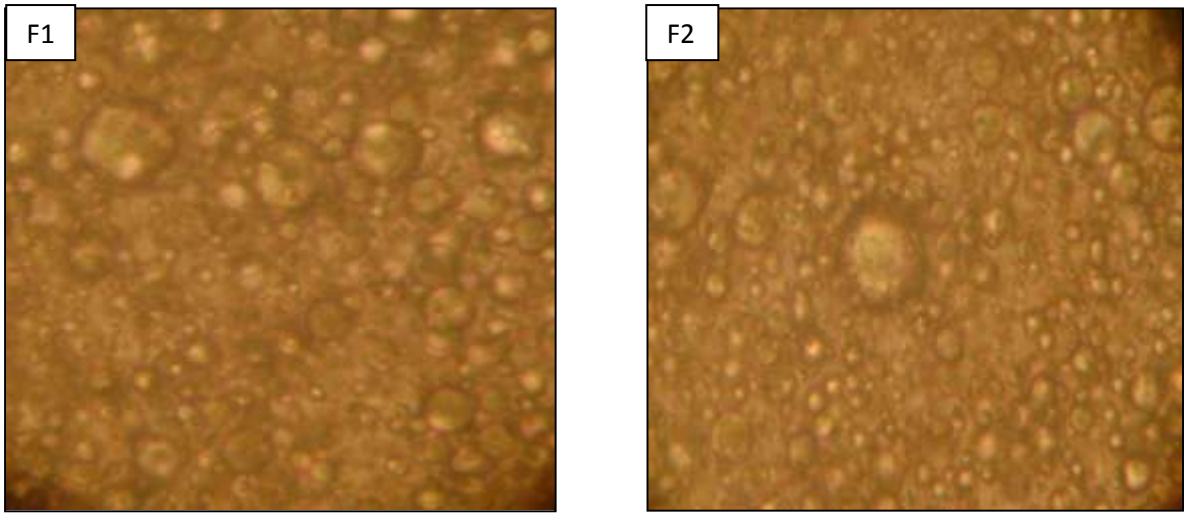
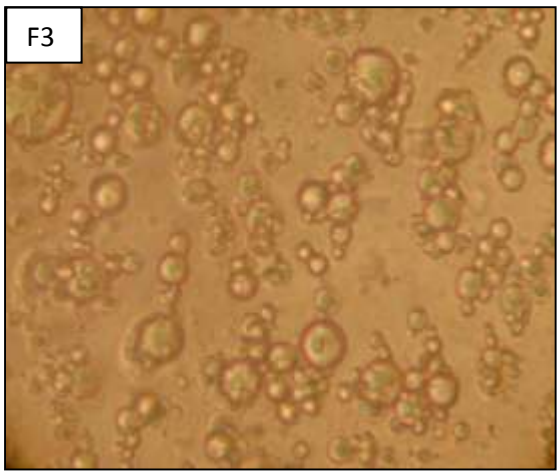
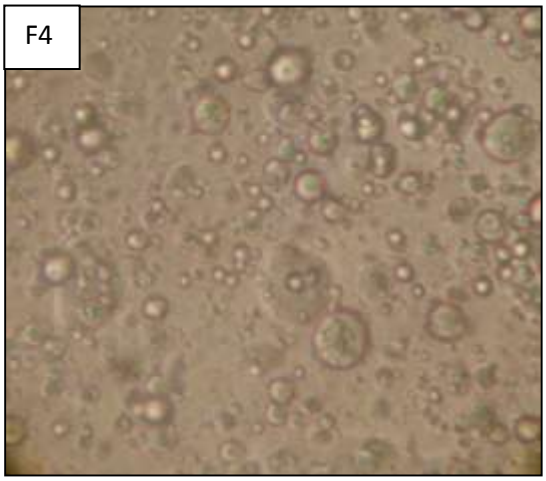
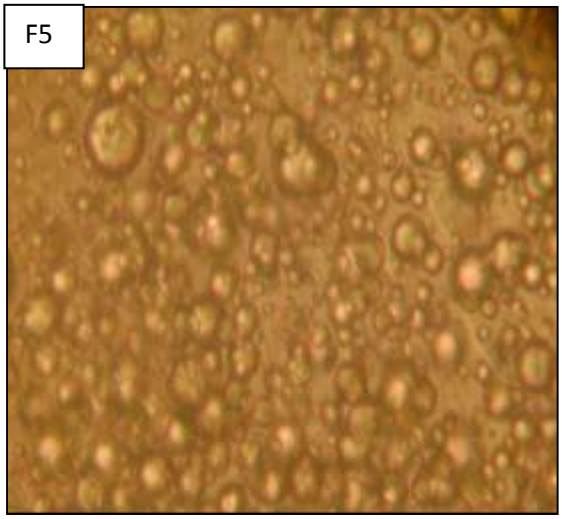


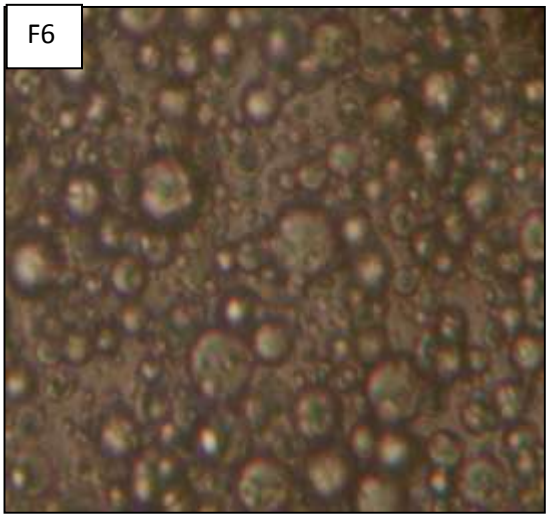
Figure III.4: Vues microscopiques des émulsions E/H/Eà base de l'huile d'olive.

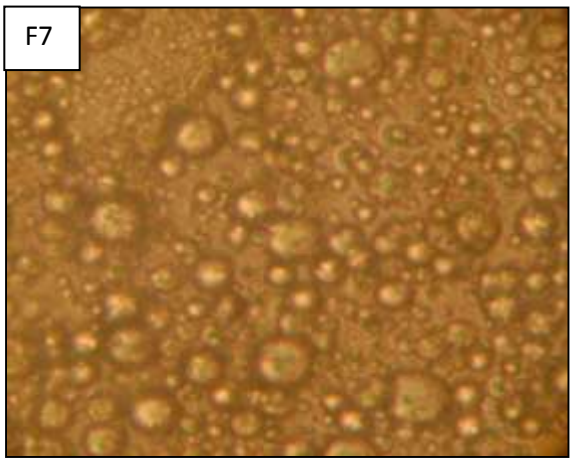


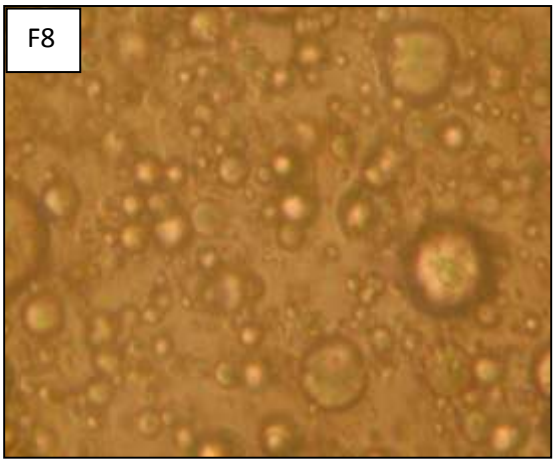

F3


F4


F5


F6


F7


F8

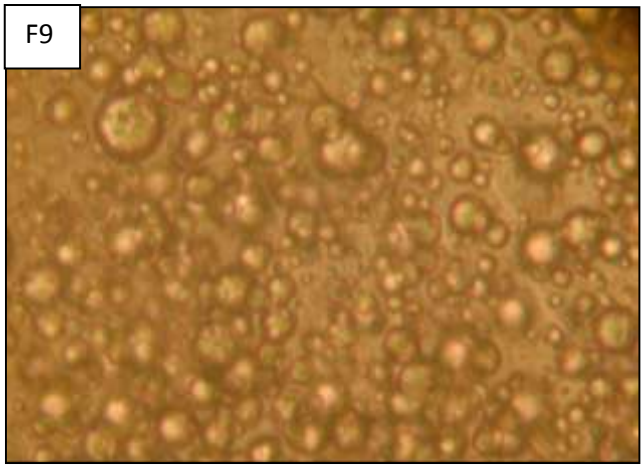


Figure III.5: Vues microscopiques des émulsions E/H/E préparées avec beurre de cacao.

L'examen microscopique montre que les émulsions obtenues sont des émulsions doubles E/H/E caractérisées par la présence des globules dispersés d'une façon hétérogène avec un nombre important et une granulométrie variable pour toutes les émulsions préparées. Notant que le microscope utilisé pour cette analyse n'a pas permet de voir clairement la multiplicité des globules pour les émulsions à base de l'huile d'olive. Un agrandissement de 1000 fois est nécessaire pour voir les gouttelettes d'eau à l'intérieur des globules d'huile.

***Aspect microscopique après un mois :**

Après la gélification, des analyses microscopiques ont été réalisées. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la figure III.6.

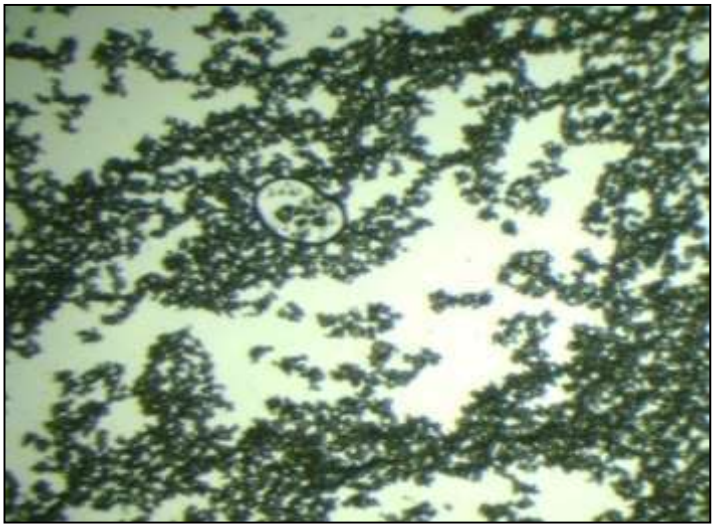


Figure III.6. Aspect microscopique après la gélification (agrandissement 4×).

D'après cette figure on observe une formation d'un réseau connecté entre les cristaux formés par les globules huileux, cette connectivité est le responsable du phénomène de gélification. Donc la coalescence partielle est bien à l'origine de cette gélification.

III.3.4. Etude de stabilité

a. Stabilité à la centrifugation

Les émulsions préparées ont été soumises à une série de vitesses de centrifugation allant de 1000 à 3000 tours/ minute, pendant 5 minutes. Les résultats obtenus sont représentés sur les tableaux III.3, III.4.

Tableau III.3. Résultats du test de centrifugation des émulsions E/H/E préparées à basede l'huile d'olive**.**

Vitesse de centrifugation	**Formulation**								
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
1000 tr/min	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2000 tr/ min	-+	+	-+	+	+	+	+	+	+
3000 tr/ min	-	+	-	+	+	+	+	+	+

- : Séparation de phase ; -+ : légère séparation de phase ; + : stable.

Tableau III.4. Résultats du test de centrifugation des émulsions E/H/E préparées à base de beurre de cacao**.**

Vitesse de centrifugation	**Formulation**								
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
1000 trs/min	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2000 trs/ min	-+	+	-+	+	+	+	+	+	+
3000 trs/ min	-	+	-	+	+	+	+	+	+

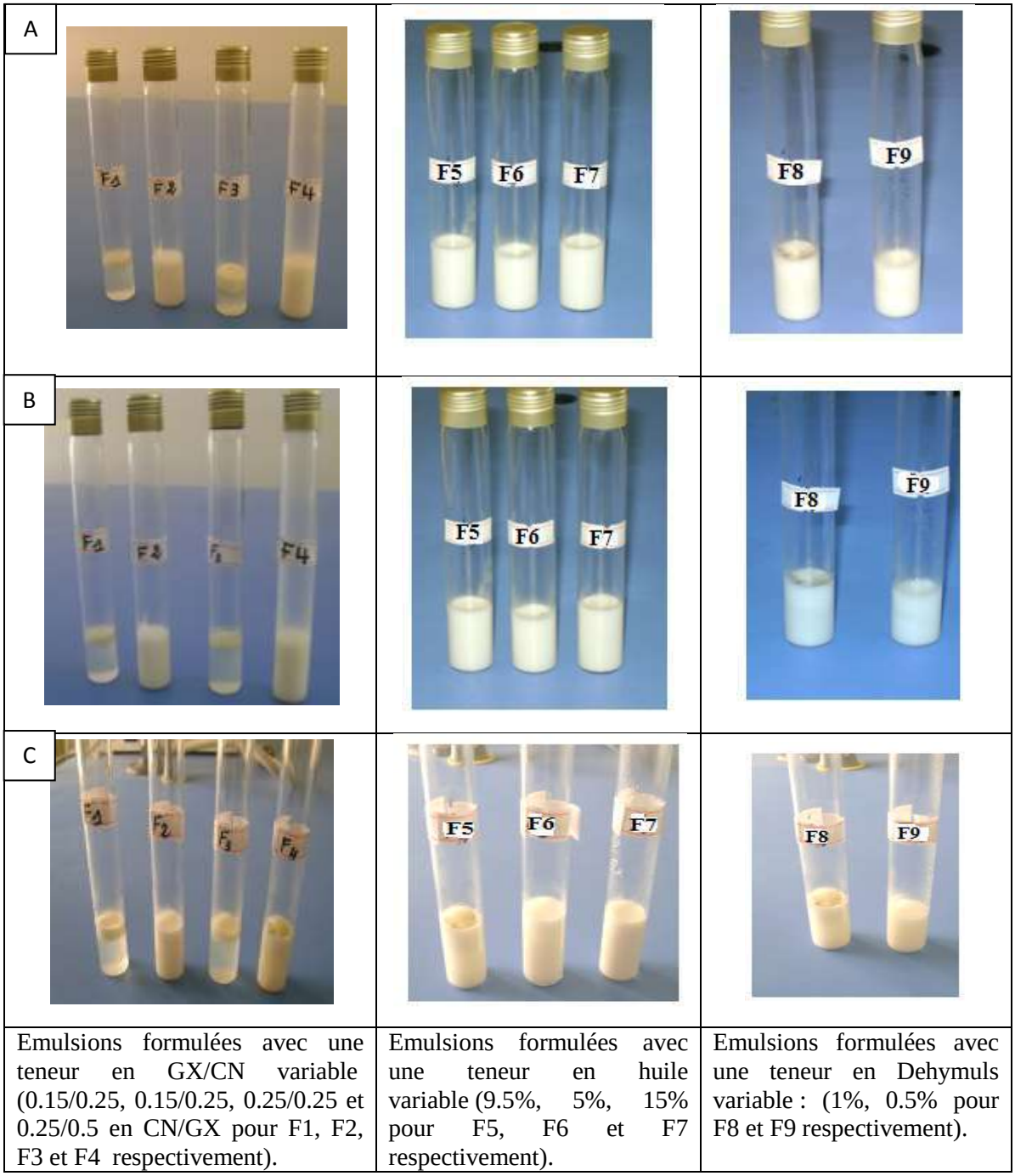
- : Séparation de phase ; -+ : légère séparation de phase ; + : stable.

D'après les résultats ci-dessus, nous remarquons l'absence des phénomènes d'instabilité pour toutes formulations (à base de à de beurre de cacao et de l'huile d'olive) à différentes

vitesses, à l'exception des formulations F1 et F3. Cela peut être dû à la faible concentration en GX.

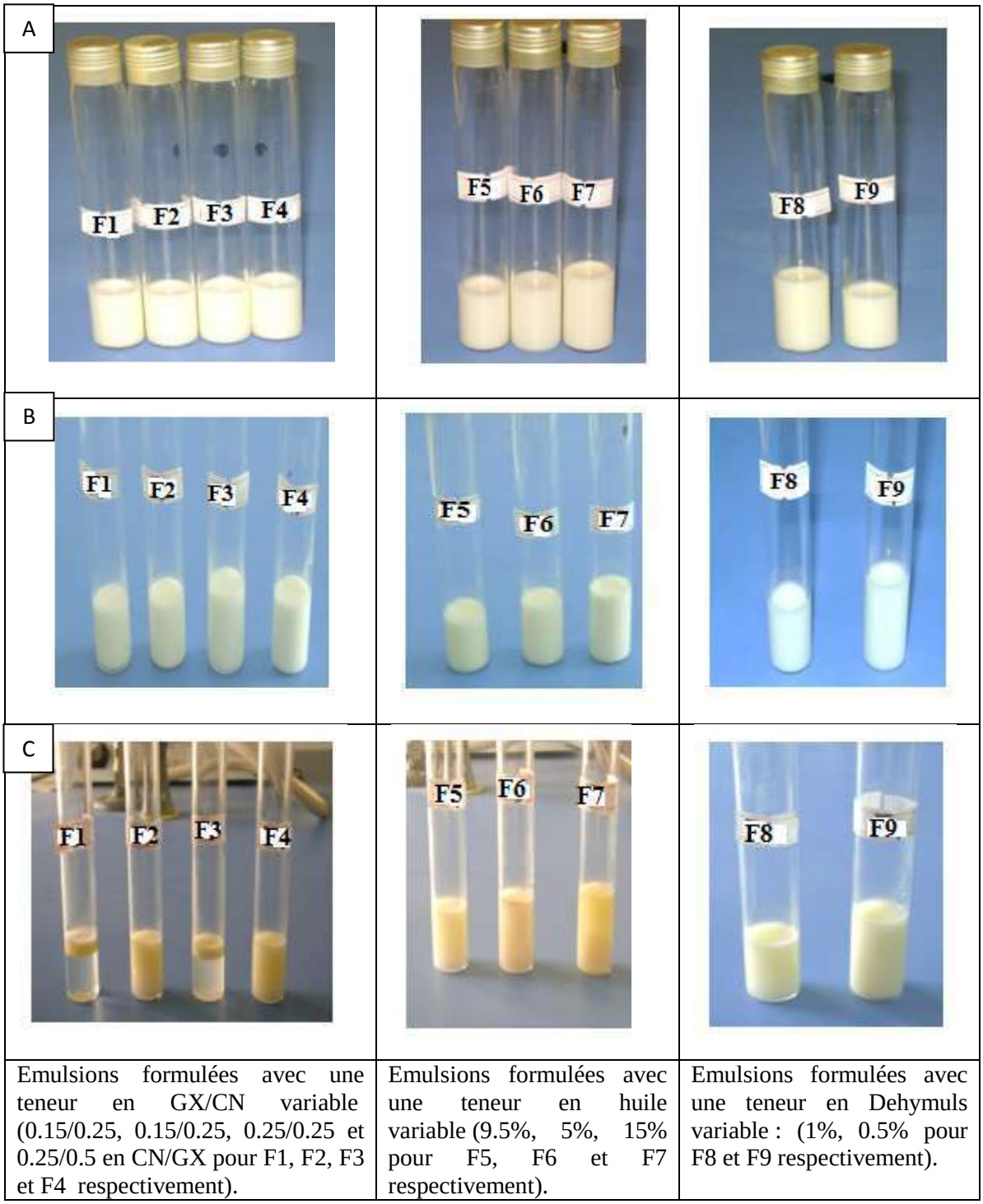
b. Etude de stabilité accélérée à différentes températures de stockage

Des échantillons de chaque formulation ont été soumis à différentes températures de stockage 4°C, 25°C et 40°C pendant un mois, l'aspect des émulsions est représenté sur les figures III.7, III.8.



Emulsions formulées avec une teneur en GX/CN variable (0.15/0.25, 0.15/0.25, 0.25/0.25 et 0.25/0.5 en CN/GX pour F1, F2, F3 et F4 respectivement).	Emulsions formulées avec une teneur en huile variable (9.5%, 5%, 15% pour F5, F6 et F7 respectivement).	Emulsions formulées avec une teneur en Dehymuls variable : (1%, 0.5% pour F8 et F9 respectivement).

Figure III.7. Aspect des émulsions multiples à base de l'huile d'olive A : 4°C, B : 25°C, C :40°C après 30 jours de stockage.



Emulsions formulées avec une teneur en GX/CN variable (0.15/0.25, 0.15/0.25, 0.25/0.25 et 0.25/0.5 en CN/GX pour F1, F2, F3 et F4 respectivement).	Emulsions formulées avec une teneur en huile variable (9.5%, 5%, 15% pour F5, F6 et F7 respectivement).	Emulsions formulées avec une teneur en Dehymuls variable : (1%, 0.5% pour F8 et F9 respectivement).

Figure III.8. Aspect des émulsions multiples à base de beurre de cacao

A : 4°C ; B : 25°C ; C :40°C,après30 jours de stockage.

La figure (III.7) montre que toutes les émulsions formulées par l'huile d'olive sont stables à 4°C, 25°C pendant un mois sauf les formulations F1et F3, qui ont été préparées par une

concentration faible en GX. La Gomme Xanthane n'interagie pas avec le CN, il augmente seulement la viscosité de la phase externe et par conséquents augmente la stabilité des émulsions.

A 40 °C seulement deux formulations restent stables (F7 et F9) pendant un mois, une légère séparation a été observé dans le cas des formulations F2, F4, F5, F6 et F8 et une séparation de phase pour les formulations F1et F3. Notant que la formulation F7 a été préparée par : 0.25/0.5 en biopolymère ,15% en huile ,1 % en Dehymulset F9 par : 0.25/0.5 en biopolymère ,9.5% en huile ,0.5 % en Dehymuls. L'augmentation de la température augment le mouvement des gouttelettes, donc augmente leur rapprochement et leur floculation.

L'analyse de la figure (III.8) montre que toutes les formulations préparées par le beurre de cacao sont stables à 4°C et à 25°C. A 40°C sauf les formulations F1et F3 sont instables après 10 jours. Cela peut être dû à la faible concentration en GX. Les formulations F2, F4, F5, F6, F7 et F8 ont présenté un changement de la couleur (devenue jaune), cela peut probablement être dû à un phénomène de floculation. La formulation F9 a gardé une bonne stabilité pendant un mois.

A pH naturel [6-6.7] le CN se trouve au-dessus de son PI (4.6) **[56],** donc elle est chargé négativement de même pour la GX c'est un polysaccharide anionique qui ne s'adsorbe aux interfaces. A ce pH, le CN s'adsorbe à l'interface H/E tandis que la GX de même charge électrique reste dans la phase aqueuse en augmentant sa viscosité et en diminuant le mouvement des gouttelettes. Cela explique la bonne stabilité des émulsions formulées avec une concentration importante en GX.

L'excès en tension actif lipophile a un effet sur la stabilité des émulsions formulées. L'émulsion F9 préparées par 0.5% en Déhymuls a présenté une bonne stabilité par apport à celles formulées par 1% (F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8). En conclusion, l'augmentation de la concentration en Dehymuls diminue la stabilité des émulsions doubles.

A partir de ces deux figures, on remarque aussi que : à 25°C les émulsions préparées avec le beurre de cacao présentent une bonne stabilité par rapport à celles préparées avec l'huile d'olive. Le phénomène de gélifications des émulsions cristallisables dû à la coalescence partielles a permet d'améliorer la stabilité des émulsions doubles. Par contre à 40°C où le beurre de cacao se trouve au-dessus de son point de fusion, les émulsions préparées avec l'huile d'olive sont plus stables que celles formulées avec le beurre de cacao. Cela peut être expliqué par le passage de l'eau de la phase interne à la phase externe du au changement de l'état solide de l'huile.

En conclusion, la stabilité des émulsions formulées à base de beurre de cacao ou de l'huile d'olive dépend fortement de la concentration en GX.

Lorsque les émulsions à base de protéines sont soumises à une élévation de température, les protéines tendent généralement à s'agréger et à engendrer la floculation des gouttelettes.

D'un autre côté, une diminution de la température engendre la formation de cristaux lipidiques qui peuvent être à l'origine de l'avènement de la coalescence partielle suite à la fragilisation de la membrane autour des gouttelettes lipidiques **[54].**

III.4 .Mesure de la viscosité

Les mesures de la viscosité ont été réalisées par un viscosimètre de tige SP3à température ambiante directement après formulation. Ce test consiste à étudier la variation de la viscosité en fonction des vitesses de cisaillement. Les résultats de mesure sont représentés sur les figures ci-dessous.

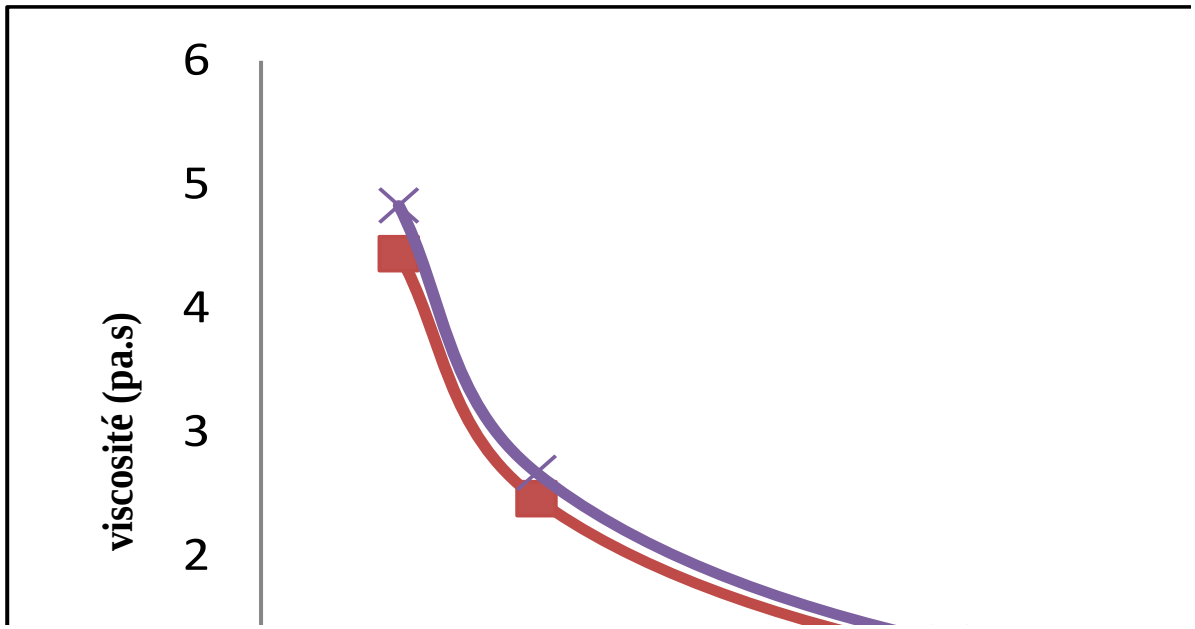


Figure III.9. Variation de viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement à différente concentration en biopolymère des émulsions formulées à base d'huile d'olive.

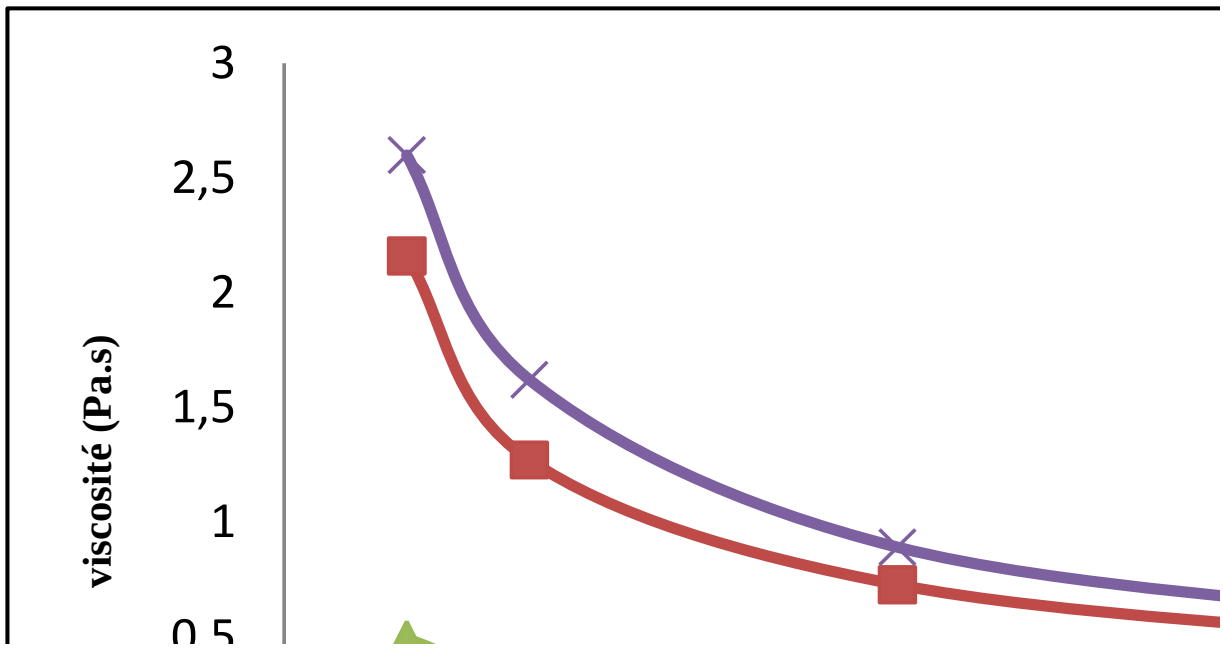


Figure III.10. Variation de viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement à différente concentration en biopolymère des émulsions formulées à base de beurre de cacao.

La viscosité augmente avec l'augmentation de la concentration en biopolymère comme illustre les figures (III.9, III.10). L'augmentation de la concentration en GX a un effet important sur la viscositéF2 (0.15/0.5) et F4 (0.25/0.5). Par contre l'augmentation de la concentration en CN à un faible effet sur la viscosité comme pour la formulation (F1 et F3).Pour des faibles concentrations en GX (0.25%) la viscosité est très faible par contre à des fortes concentrations (0.5%) la viscosité est importante. Donc pour avoir une viscosité importante il faut travailler avec des concentrations supérieures à 0.25 % en GX. On outre la gomme xanthane ne rentre pas en interactions avec le caseinate de sodium, au contraire il augmente seulement la viscosité de la phase externe, empêchant ainsi les gouttelettes huileuses de se rapprocher et par conséquents augmente la stabilité des émulsions.

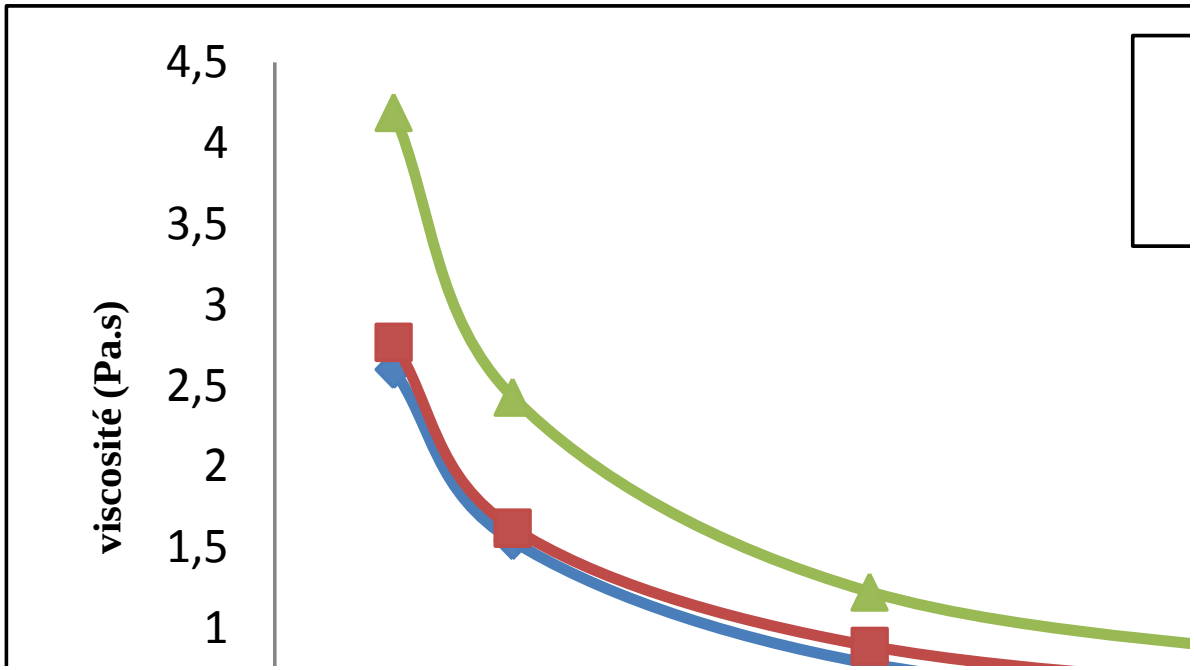


Figure III.11. Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement à différente concentration en huile des émulsions formulées à base de l'huile d'olive.

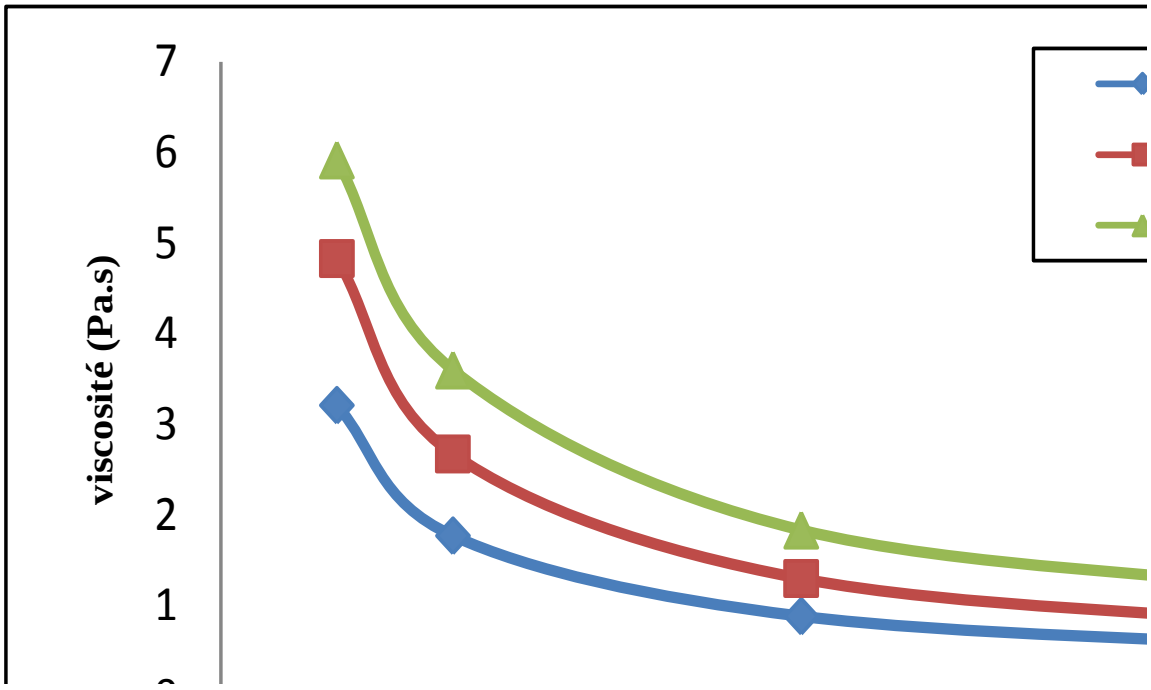


Figure III.12. Variation de viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement à différente concentration en huile des émulsions formulées à base de beurre de cacao.

L'augmentation de la fraction en huile augmente la viscosité des émulsions formulées. L'émulsion F7 (15% huile) a une viscosité plus élevée que l'émulsion F5 et F6 (9,5% et 5% en huile respectivement).

La nature de la phase huileuse ayant une influence significative sur la viscosité des émulsions d'où les émulsions formulées avec beurre de cacao sont très visqueux que celle formulées avec huile d'olive et cela due à la différence dans la composition de chaque matrice.

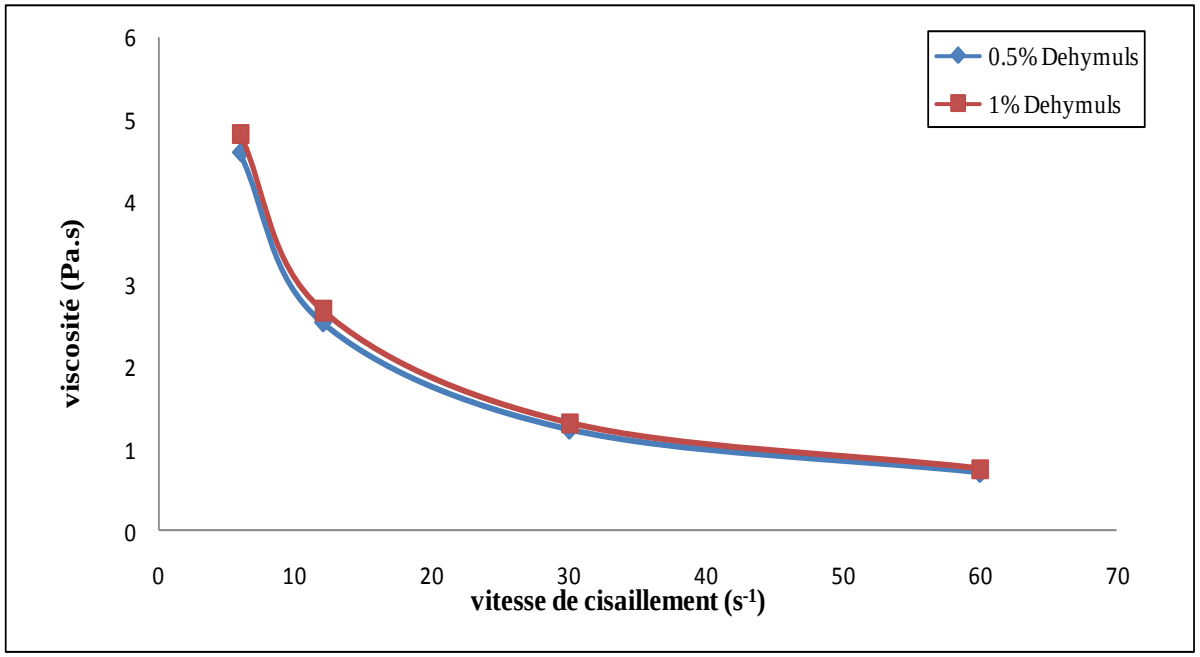


Figure III.13. Variation de viscosité apparente en fonction de vitesse de cisaillement à différente concentration en Dehymuls des émulsions formulées à base d'huile d'olive.

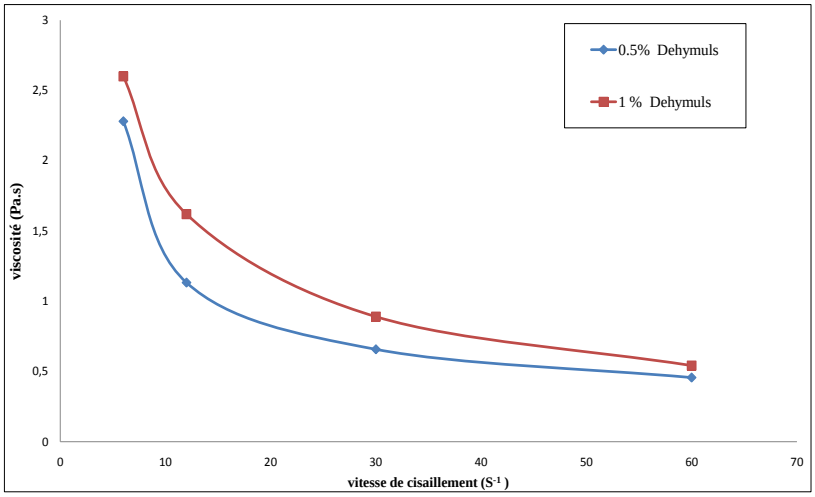


Figure III.14. Variation de viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement à différente concentration en Dehymuls des émulsions formulées à base de beurre de cacao.

L'augmentation de la teneur en Dehymuls augmente la viscosité des émulsions formulées. L'émulsion F8 (1% en Dehymuls) a une viscosité plus élevée que l'émulsion F9 (0.5% en Dehymuls).

Tous les résultats obtenus montrent que la viscosité apparente diminue en fonction de la vitesse de cisaillement. De ce fait nous pouvons conclure que les émulsions obtenues sont de type fluide non-newtonien d'un comportement pseudo-plastique (rhéofluidifiant).

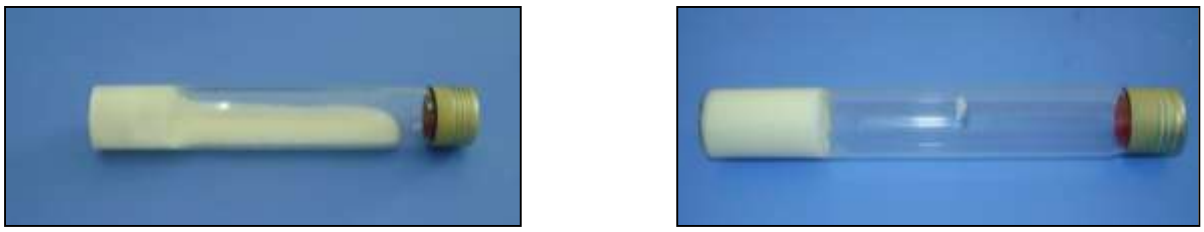
La variation de la viscosité apparente peut être due à différents facteurs tels qu'une variation de la viscosité de la phase aqueuse elle-même, la nature et le pourcentage de la phase huileuse et la concentration de tensioactif lipophile.

III.5. Le tempérage

Il a été observé que l'application d'un cycle thermique pouvait entraîner des changements dans la texture de l'émulsion. Pour former des gels dans notre cas, un plateau de tempérage de 30 minutes à 25°C est appliqué à des émulsions ayant séjourné au moins 15 heures à 4°C après formulation **[4].**

A- Observations macroscopiques

Après refroidissement à 4°C, l'aspect de l'émulsion préparée avec le beurre de cacao (F9 : 9.5% beurre de cacao, 0.25/0.5 biopolymère, 0.5% Dehymuls) comme expliqué précédemment reste fluide malgré que l'huile se trouve à l'état cristallisable. Lorsqu'elle est soumise à une recristallisation, l'échantillon ne coule plus sous son propre poids. La gélification est observée après 5 jours (figure III.15).



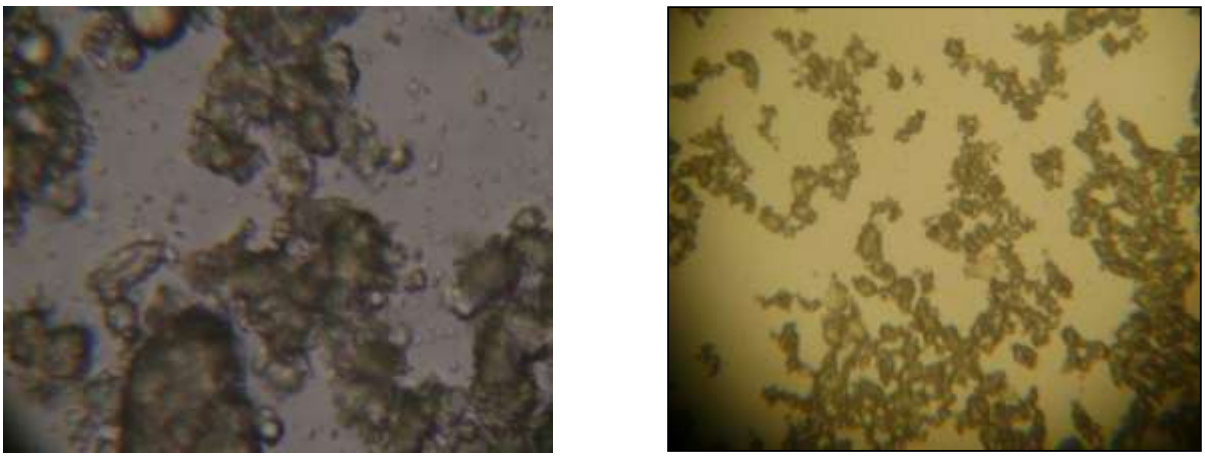
(a) (b)

Figure III.15. Photographies à $4^{o}C$ de l'émulsion fluide de beurre de cacao dans l'eau (a) et de l'émulsion devenue solide après passage à température ambiante (b).

B-Observations microscopiques :

Dans le cas des émulsions contenant des substances cristallisées, la microscopie permet d'estimer la taille moyenne des gouttes, de visualiser la forme des gouttes, d'identifier certaines instabilités comme la floculation ou la coalescence partielle.

L'aspect microscopique des émulsions doubles cristallisables avant et après la gélification est présenté dans la figure III.16.



(a) (agrandissement (40×)) (b) (agrandissement (4×))

Figure. III.16. Photographies de l'émulsion double cristallisable à base de beurre de cacao après gélification.

Le phénomène de gélification est due soit au phénomène de coalescence partielle d'où les cristaux localisés à l'interface et protubérant dans la phase aqueuse, percent le film interfacial qui sépare les gouttes, entraînant la formation d'un pont huileux irréversible entre elles. La présence de solide empêche la relaxation de forme. Dans d'autres cas, la gélification a lieu sans rupture du film interfacial et provient du blocage des gouttes induit pas les aspérités de surface. Ce phénomène est retardé par la présence des protéines et les polysaccharides autour des gouttelettes lipidiques, qui contribuent à maintenir les gouttelettes dans un état dispersé en limitant leur rapprochement **[55].**

Dans notre étude, à partir de Figure (III.16) on remarque la formation d'un réseau connecté entre les cristaux formés par les globules huileux. Ainsi, on peut conclure que la gélification est produite par coalescence partielles.

C-Mesure de la viscosité

Pour étudier l'effet du tempérage sur la viscosité des émulsions doubles cristallisables formulées. Nous avons mesuré la viscosité des émulsions en fonction de la température comme le montre la figure (III.17)

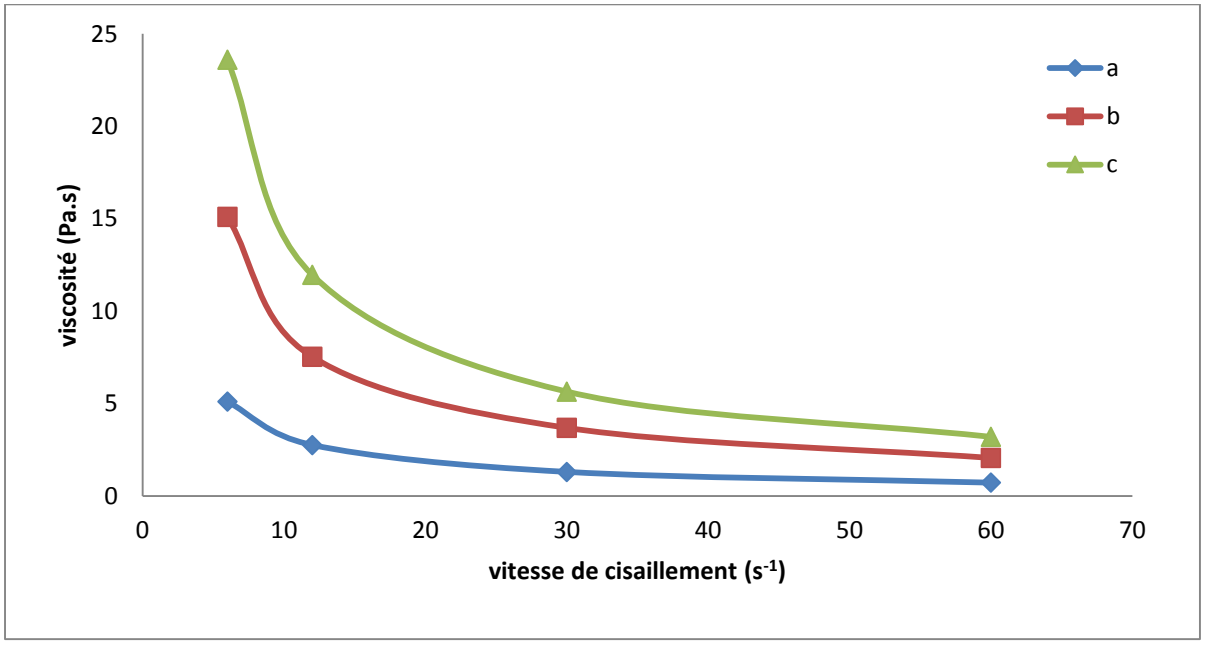


Figure III.17 : Profil de variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions doubles cristallisables E/H/E. a) : directement après formulation (température 40°C), b) : directement après tempérage (15 h à 4°C) ;c : après repos (température ambiante).

D'après cette figure on observe que la viscosité augmente après l'application d'un cycle thermique de cristallisation/fusion/recristallisation, cette augmentation de viscosité est due à la formation d'amas de gouttes connectées par coalescence partielle.

III.6.Conclusion

La préparation d'une émulsion double cristallisable de type E/H/E par le procédé direct nous a permis de fixer les différents paramètres opératoires intervenant dans la formulation. Il s'agit :

- Du pourcentage des biopolymères.
- De la quantité de la phase huileuse.
- Des proportions des tensioactifs lipophiles.
- De la nature de la matrice grasse.

La microscopie optique a permis d'identifier la multiplicité des systèmes formulés et la morphologie des gouttes.

La variation de la viscosité apparente peut être due à différents facteurs tels qu'une variation de la viscosité de la phase aqueuse elle-même, la nature et le pourcentage de la phase huileuse et la concentration de tensioactif lipophile.

L'application d'un cycle thermique de cristallisation/fusion/recristallisation accélère la cristallisation et par conséquent la texture des émulsions peut évoluer d'un état liquide à l'état de gel. Cette gélification est bien l'origine de coalescence partielle.

Lorsque la température et supérieure à la plage de fusion le beurre de cacao est dans l'état liquide les émulsions sont moins stables. Par contre une bonne stabilité a été observée lorsque la température est inférieure à la plage de fusion, dans laquelle l'huile est partiellement ou totalement solide.

Conclusion générale

Les émulsions doubles sont des colloïdes très attractifs pour encapsuler et véhiculer des espèces hydrophiles. Les avantages largement reconnus de ces matériaux sont : leur facilité et leur faible coût de production, leur taux d'encapsulation maximum, la flexibilité des compositions et des composants. Cependant, les lois qui régissent leur stabilité, bien comprises aujourd'hui, prédisent une réelle difficulté pour les mettre en œuvre dans des applications pratiques : fragilité vis-à-vis des phénomènes de coalescence et capacité limitée à prévenir les transports par diffusion passive.

Au cours de cette étude, nous avons exploré la possibilité de remplacer l'huile qui compose le globule double par une autre huile dont la nature offre la possibilité de transiter vers un état solide à température ambiante. Nous sommes intéressés à la stabilisation des émulsions doubles cristallisables de type E/H/E par les mélanges des biopolymères (CN-GX) formulées par le procédé direct.

Les moyens de caractérisations des différents systèmes obtenus sont concrétisés par des études physico-chimiques, l'étude de viscosité, ainsi que les études microscopiques.

Les différentes formulations élaborées montrent que plus la concentration en xanthane augmente plus la viscosité des émulsions augmente ce qui mène à une bonne stabilité. De ce fait, on peut conclure que la concentration en bioplolymère est un paramètre majeur qui influence directement la stabilité des émulsions doubles formulées.

Le type de la matrice grasse à un effet très important sur la viscosité, la morphologie des globules et alors sur la stabilité. Cela a été démontré dans notre étude, le beurre de cacao a amélioré considérablement la stabilité des émulsions préparées.

Dans cette partie d'étude, nous avons observé une instabilité particulière, la coalescence partielle, propre aux émulsions à base d'huile cristallisable, permettant de transformer les émulsions en gels.

La coalescence partielle qui conduit à la gélification de nos émulsions doubles formulées est retardé par le CN, qui construit un film interfacial épais autour des globules contenant les cristaux, et la GX qui forme un réseau épais autour des gouttelettes en ralentissant leurs mouvements et leurs rapprochements.

L'étude de la stabilité de ces systèmes à différentes températures de stockage choisies (4°C, 25°C et 40°C) montre, que la meilleure stabilité est observée lors de la conservation à 4°C et 25°C.

L’étape de tempérage permet d’accélérer la cristallisation et par conséquent augmenter la durée de stabilité ainsi modifier la libération des particules encapsulés.

Sachant que les émulsions multiples sont des systèmes très instables, cette étude a montré qu’il était possible de préparer des émulsions doubles cristallisables stables à base de biopolymère par le procédé direct pour une durée considérable.

A l'issue de cette étude, on peut faire les recommandations suivantes :

- Utiliser d’autres procédés de formulation.

- Encapsulé des substances actives pour vérifier l’efficacité de nos système.

-Utiliser d’autres moyens de caractérisation (étude rhéologique, étude granulométrique, microscopie électronique à balayage, microscopie de fluorescence, analyse calorimétrique), pour mieux comprendre le phénomène de cristallisation.

-Utiliser autres huiles cristallisables ainsi autres biopolymère.

-Etudier l’effet de diffèrent paramètres de formulation (vitesse d’agitation, pH …..)

[1] J. Guery (2006) Emulsions doubles cristallisables : stabilité, encapsulation et relargage. Thèse de doctorat de l'université de Paris VI.

[2] H.Sebbache (2013) formulation et caractérisation des émulsions multiples stabilisées par des biopolymeres. Mémoire de master de l'université Yahia Farés de Médéa.

[3] N. Pierat (2010) préparations d'émulsions par inversion de phase induite agitation, thèse de doctorat de l'université Henri poincare- Nancy.

[4] F.Thivilliers (2007) gels d'émulsions à base d'huiles cristallisables, thèse de doctorat l'université bordeaux 1.

[5] M.Rondon gonzalaz (2007) inversion de phase d'émulsion induite par agitation, thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Loraine.

[6] J. Salager (2002) surfactifs types et usages, cahier firp n° f300-a, université de los Andes, version 2.

[7] A. Boumenir (2002) : effet de l'interaction des tensionactifs sur la stabilité d'une émulsion multiple. Mémoire Ingénieur centre universitaire Médéa.

[8] C. Giardi (2011) synthèse de surfactifs à base de polyoxazoline propriétés physicochimiques et formulation, thèses de doctorat de l'école nationale supérieure de chimie de Montpellier.

[9] K.Teixeira (2004) approche thermodynamique et cinétique de l'extraction à deux phases aqueuses à l'aide de tension actif non ioniques, thèse de doctorat d'institut national polytechnique de Toulouse.

[10] W.Bancroft (1913) the theory of emulsification, journal of physical chemistry, vol. 17, p. 501.

[11] O. Alberto Alvarez Solano (2006) émulsions inverses très concentrées influence du procédé et de la formulation sur leurs propriétés rhéologiques, thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de lorraine.

[12] C. Galenica (1983) Agents de surface et émulsion, Techniques et documentation Lavoisier.

[13] P. Brochette (1999) Emulsification Elaboration et étude des émulsions**,** Edition Technique de l'ingénieur Vol J2150 ,p 10-12.

[14] J. Salager (2000) Formulation concept for the emulsion maker. En: Pharmaceutical Emulsions and suspensions**,** Nielloud F, Marti-Mestres Géd, Chapitre 2, p18-72, Marcel Dekker, New York.

[15] M.Bonnet (2008) libération contrôlée du magnésium par des émulsions doubles : impact de paramètres de formulation, thèse de doctorat de l'université bordeaux 1.

[16] E. Alberto Paruta Tuarez (2010) émulsions inverses très concentrées formulation, comportement rhéologique et modélisation thèse de doctorat de l'université Nancy-université.

[17] S.Ferarsa, H.Bouchaaba (2011) étude de la stabilité des émulsions multiples au moyen des mélanges proteines/biopolymeres, mémoire de master d'Université Yahia Farés de Médéa.

[18] H.Moussaoui, F.Ghezal (2004) optimisation d'une émulsion huileuse en vue d'obtention d'une émulsion multiple a usage pharmaceutique, mémoire Ingénieur d' Université de Blida.

[19] J. Marty, R.Guy (1996) les forms topic (chap 18, p466), edition londres, new york.

[20] S.Seddari (2001) formulation et caractérisation rhéologique d'une émulsion multiple a usage pharmaceutique, mémoire Ingénieur Centre Universitaire Yahia Farés de Médéa.

[21] N. M.RasnanI, H. Mirhosseini, B. Sham bin. Baharin, chin p tan (2011) effect of pH on physicochemical properties and stability of sodium caseinate-pectin stabilized emulsion, journal of food, agriculture & environment.

[22] A. Kovács, I. Csóka, M. Kónya, E. Csányi, A. Fehér and I.Ers (2005) structural analysis of w/o/w multiple emulsions by means of DSc, journal of thermal analysis and calorimetry.

[23] L. Vermeir (2011) formulation and characterization aspects of low fat whipping cream by Water/oil/water technology, memoire master d'Université gent.

[24] J.Pore (1992) émulsion, microémulsions, émulsion multiple, éditeur les éditions techniques des industries des corps gras p 147.

[25] A. Aserin (2007) multiple emulsions technology and applications, wiley-interscience.

[26] N.Garti and C. Bisperink (1998) double emulsions: progress and applications. Curent opinion in colloïde & interface science, 3,p 657-667.

[27] F. Benaissa (2006) émulsion multiple stabilisées par des hybrides de biopolymères naturels, mémoire Ingénieur de Centre Universitaire Yahia Farès de Médéa.

[28] H. Leea, M.J. Mccarthyb, and S.R. Dungana (1998). experimental characterization of emulsion formation and coalescence by nuclear magnetic resonance restricted diffusion techniques, jaocs, vol. 75,p 4 .

[29] J.P. Marty,R.Guy (1996) les forms topic(chap18,p466),edition londres , new York.

[**30] L .Vigie** (1992) "Emulsions multiples H/E /H : Nouveaux procédés de fabrication et de Caractérisation." Thèse de doctorat, Université Paris XI.

[31] H. Makino, H. Fukui, and S. Matsumoto, (1984) 37th Symposium on Colloid and Interface Chemistry, Morioko, Japan p 125-162.

[32] S. **Matsumoto** (1982) "Development of W/O/W Type Dispersion during Phase Inversion of Concentrated W/O emulsions." Journal of Colloid and Interface Science, 94(2), p 362-368.

[33] J.M.Galvarez (2008) étude de l'inversion de phase catastrophique lors de l'émulsification de produits visqueuse, thèse de doctorat de l'institut national poly technique de lorraine.

[34] A.Kovacs (2007) structurel évaluation of w/o/w multiple émulsions, thèse de doctorat d'université de Szeged.

[35] S. Matsumoto, Y. Kita, & D. Yonezawa (1976) An attempt at preparing water-in-oil in-water multiple-phase emulsions. Journal of Colloid and Interface Science, 57, p 353-361.

[36] S. Magdassi, & N. Garti (1984) Release of electrolytes in multiple emulsions: coalescence and breakdown or diffusion through oil phase? Colloids and Surfaces, 12, p 367-373.

[37] N. Garti, , S. Magdassi & D. **Whitehill,** (1985) Transfer phenomena across the oil phase in water-oil-water multiple emulsions evaluated by Coulter counter 1'Effect of emulsifier 1 on water permeability. Journal of Colloid and Interface Science, 104, p 587-591.

[38] G. **Muschiolik,** (2007) Multiple emulsions for food use. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 12, p 213-220.

[39] K. Pays, J.Giermanska-Kahn, B. Pouligny, J.Bibette, & F.**Leal-Calderon** (2001) Coalescence in surfactant-stabilized double emulsions. Langmuir, 17, p 7758- 7769.

[40] K. Pays, J. Giermanska-Kahn, B. Pouligny, J. Bibette, & F. **Leal-Calderon** (2000) Double emulsions: how does release occur? Journal of Controlled Release, 79,p 193-205.

[41] M. Bonnet, M. Cansell, A.Berkaoui,M. Ropers (2009) Release rate profiles of magnesium from multiple W/O/W emulsions. Food Hydrocolloids, 23, p 92-101.

[42] J. Su, J. Flanagan, Y. Hemar, & H. Singh (2006) Synergistic effects of polyglycerol ester of polyricinoleic acid and sodium caseinate on the stabilisation of water-oil-water emulsions. Food Hydrocolloids, 20, p 261-268.

[43] R.B. Khalid (2010) Formation d'agrégats de hauts poids moléculaires dans la gélatine et comportement en solution aqueuse, thèse de doctorat de l'université de Toulouse.

[44] M. Gentès (2007) utilisation de complexes formes de pectine et d'isolat de protéines sériques dans la formulation de yogourts brasses, mémoire Ingénieur de l'université Laval Québec.

[45] G.Maude (2000) Etude des propriétés émulsifiantes d'un complexe de protéines de lactosérum et de carboxy-éthylcellulose**,** université Laval, p15-25.

[46] J. Allouche (2003) développement de nouvelles méthodes pour l'élaboration d'émulsions multiples eau/huile/eau, thèse de doctorat d'institut national polytechnique de lorraine.

[47] J. E.Dickinson, H.S. Lee, et W.P (2001)**. Lee,** Protein- based emulsion gels: effects of interfacial properties and temperature. In Food Colloids, Fundamentals of Formulation, E. Dickinson, et R. Miller, Edition royal society of chemistry, Cambridge , p384-391.

[48] W.J. Herbert (1996) Multiple Emulsions, a new form of mineral-oil antigen adjuvant, The Lancet, p2-771.

[49] L. Elson, B. C. Mitcheley, A. J Collings and R. Schneider (1970)**,** "Chemotherapeutic effect of a water-oil-water emulsion of methotrexate on the mouse L1210 leukaemia." *Rev. Europ. Etudes Clin. et Biol.*, 15, p 87-90 .

[50] A. Silva-Cunha, J. Grossiord, F. Puiseux, and M. Seiller (1997)**,** "Insulin in w/o/w multiple emulsions: biological activity after administration in normal and diabetic rats." Journal of Micro encapsulation.

[51] M. Bertrand (2009) étude des propriétés gélifiantes et viscosifiantes de systèmes mixtes isolat de protéines de lactosérum polysaccharides en conditions associatives.

[52] Z. Long, Q.Zhao, T. Liu, W. Kuang (2013)**,** influence of xanthan gum on physical characteristics of sodium caseinate solutions and emulsions, food hydrocolloids 32.p 123-129.

[53] N. Rasnani, H. Mirhosseini, B. Sham (2011) effect of pH on physicochemical properties and stability of sodium caseinate-pectin stabilized emulsion. Journal of food, agriculture & environment vol.9 (1): p 1 2 9 -1 3 5.

[54] P. Placide, S. Danthine, G. Karamoko, C. Blecker (2012) Les crèmes végétales une alternative aux crèmes laitières Université . Liège - Gembloux Agro-Bio Tech 16 (3), p 344-359.

[55] S.Seddari (2015) Formulation et caractérisation physicochimique des émulsions doubles liquides et cristallisables. Etude de stabilité et cinétique de libération thèse doctorat de l'université de yahia farés Médéa.

[56] L. Gherairi (2011) Etude de l'effet de la température sur la stabilité des émulsions à base de caséinate de sodium à l'aide des plans d'expériences mémoire de master de l'université de Ouargla.