الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة د. يحيى فارس – المدية
Université Dr Yahia Farès – Médéa
Faculté de la Technologie

Thèse de Doctorat En Sciences

Filière : Génie des procédés
Option : Génie des procédés

Caractérisation rhéologique et stabilité d'émulsion d'huile de fruit de *Pistacia Lentiscus* stabilisée par l'émulsifiant Tween 60

Présenté par :

CHADLI Samir

Soutenue publiquement, le **31 / 01 / 2019**
Devant le jury composé de :

NADJI MOULAI Mostefa	Professeur	Université de Médéa	Président
LOUNIS Mourad	Professeur	CUR de Relizane	Directeur
ABDELLAH EL-HADJ Abdellah	Professeur	Université de Médéa	Co-Directeur
NEMDILI Ali	Professeur	Université USTO-MB	Examinateur
ARABECHE Khadidja	MCA	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : **2018/2019**

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A mes PARENTS. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler, qui sont toujours sacrifiés pour me voir réussir. Qu'ALLAH leur donne le meilleur, bonne santé et longue vie.

A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet :

Ma femme MESSOUDA, et bien sûr mon petit-fils MOHAMED.

A mes frères et à ma sœur sans oublier mes grands-parents, que j'aime beaucoup.

A toute ma famille et à tous mes amis.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce projet, je leurs dis MERCI.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier en premier lieu ALLAH, le Tout Puissant, de m'avoir donné autant de volonté, de courage et de patience pour effectuer ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à monsieur le professeur LOUNIS Mourad, en tant que directeur de la thèse, et monsieur le professeur ABDELLAH EL-HADJ Abdellah, en tant que co-directeur, pour la confiance qu'ils m'ont apporté tout au long de ces années, pour leurs conseils, leurs connaissances et toutes les discussions scientifiques ou autres que nous avons partagées.

Je remercie également l'ensemble des membres de jury qui ont accepté de juger ce travail. Il s'agit de Mr. NADJI MOULAI Mostefa, professeur à l'université de Médéa, qui a bien voulu présider mon jury, Mr. NEMDILI Ali, professeur à l'université d'USTO-MB et Mme ARABECHE Khadidja maitre de conférence classe A à l'université de Tlemcen, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de prendre part au mon jury.

Je souhaite évidemment remercier mademoiselle BOUDJAMA Fatiha, docteur à l'université de Djilali Bounaama, Khemis Miliana pour son soutien, son expérience et connaissance en rhéométrie qui ont permis d'apporter une dimension supplémentaire à ce travail.

Un grand merci pour le directeur de laboratoire FIMA à l'université de Djilali Bounaama, Khemis Miliana et le directeur général du complexe SAIDAL, Filial Antibiotiques à Médéa qui nous ont permis de réaliser les travaux expérimentaux de cette thèse.

Je tiens à remercier aussi Mr. AISSOU Mouhamed, spécialiste en génie pharmaceutique pour sa précieuse aide dans la formulation cosmétique, sans oublier de remercier les ingénieurs et les techniciens du complexe SAIDAL, Filial Antibiotiques à Médéa.

Je dois associer mes remerciements à tous ceux qui ont pris part à l'élaboration de ce travail de recherche scientifique, mes amis, ainsi que l'ensemble des membres des deux laboratoires.

Il y a des personnes de très grande importance dans ma vie, qui m'accompagnent et qui me soutiennent tout le temps. Il s'agit de mes parents, ma femme et ma famille dont je ne pourrais mesurer leur apport dans l'accomplissement de cette formation. Je vous en remercie infiniment.

Pour tous ceux dont les noms ne figurent pas sur cette liste et qui m'ont soutenu d'une manière ou d'une autre, sachent que leur apport n'a pas été vain. Je vous adresse tous mes sentiments de reconnaissance.

الملخص

تحتوي زيت فاكهة الضرو على كمية ضخمة من مضادات الأكسدة الطبيعية بما في ذلك مادة البوليفينول والستيرول والتوكوبهيرول التي يمكن أن تحمي بشرة الإنسان من التلف الناجم عن الإجهاد التأكسدي. لذلك، من المهم تشكيل مستحلب مرهمي للتجميل يحتوي على زيت فاكهة الضرو لمعالجة البشرة. الهدف من هذا العمل هو إظهار تأثير المثبت توين60 بتركيز مختلف (0 ٪، 2 ٪، 4 ٪ و6 ٪) على المستحلب المائي بوجود كمية قليلة (5 ٪) من زيت فاكهة الضرو. وبهذا الصدد، تم إجراء دراسة تجريبية بحيث نقوم بتحليل تدفق القص في الحالة المستقرة، التذبذب الديناميكي والزحف مع الاسترجاع، إضافة إلى ذلك، قمنا بالتحليل المجهري والاستقرار الفيزيائي للمستحلبات بعد 24 ساعة و4 أشهر. المستحلبات خزنت في درجة حرارة شبه منخفضة (12 درجة مئوية) خلال الأربعة (4) أشهر. أسفر اختبار الاستقرار الفيزيائي عن انفصال الطبقتين بعد 4 أشهر بالنسبة للمستحلب الذي لا يحتوي على المثبت توين 60. النظرة المجهرية للمستحلبات تبين أن حجم قطرات الزيت ينقص بزيادة تركيز المثبت ويظهر ذلك في العينات ذو التركيز 2 ٪ و4 ٪، كما أن التركيز المفرط يؤدي إلى فعل عكسي بحيث يصبح حجم القطرات أكبر، لذلك قمنا بتحديد الكمية المثلى لتوين 60 ب 3,47 %. أظهرت منحنيات التدفق للمستحلبات التي تحتوي على توين 60 عن وجود علاقة غير خطية بين إجهاد القص σ وسرعة القص $\dot{\gamma}$ ، مما يعني أن النموذج الريولوجي الأنسب لتدفق القص هو نموذج هيرشل-بلكلي. أظهر التحليل الريولوجي أن زيادة كميات المثبت تؤدي إلى زيادة تماسك البنية الداخلية، في حين أن الكمية الزائدة (6 ٪) تجعل تلك البنية ضعيفة .علاوة على ذلك، فإن فترة التخزين في درجة حرارة شبه منخفضة تؤدي إلى الاستقرار والحفاظ على هيكل تلك البنية. وبالتالي، فإن المثبت توين60 يمكن أن يجعل المستحلب مستقر في حدود الكمية المثلى والتي تقدر ب 3,47 %. تعتبر هذه البيانات قاعدة مهمة لتعزيز ابتكار وتطوير كريم خاص للتجميل.

الكلمات المفتاحية: مستحلب، زيت فاكهة الضرو، التوصيف الريولوجي، مضادات الأكسدة الطبيعية، الاستقرار.

Résumé

L'huile de fruit de Pistacia lentiscus (HFPL) comprend une quantité importante d'antioxydants naturels, comprenant les polyphénols, les stérols et les tocophérols qui pourraient protéger la peau contre les dommages causés par le stress oxydatif. Par conséquent, il est important de formuler une émulsion de type crème cosmétique contenant l'huile d'HFPL pour traiter et protéger la peau. Le but de ce travail est de montrer l'effet de l'émulsifiant Tween 60 (TW 60) à différentes concentrations massiques (0 %, 2 %, 4 % et 6 %) sur l'émulsion aqueuse à base de faible quantité d'huile d'HFPL (5%). Les études expérimentales sont réalisées en analysant le flux de cisaillement à l'état d'équilibre, dynamique oscillatoire et fluage-recouvrance, ainsi que l'analyse microscopique et la stabilité physique de différentes émulsions après 24 heures et 4 mois d'âge. Les émulsions ont été stockées à la température de 12 °C pendant 4 mois. Le test de stabilité physique a montré que l'émulsion sans l'émulsifiant TW 60 présente une instabilité par crémage après 24 heures et une séparation de phase à 4 mois d'âge. Les émulsions aux concentrations de 2 % et de 4 % de TW 60 présentent une taille réduite de gouttelettes et une répartition plus homogène de la phase dispersée. Les courbes d'écoulement des émulsions contenant le TW 60 présentent une relation non linéaire entre la contrainte de cisaillement σ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Le modèle rhéologique d'Herschel-Bulkley est le modèle le plus approprié pour nos échantillons. L'analyse rhéologique montre que l'augmentation de la quantité d'émulsifiant TW 60 conduit à la structuration interne de l'émulsion, tant que la concentration du TW 60 est inférieure à la concentration critique C_{cr}. Pour la quantité de 6 %, une déstructuration de l'émulsion est observée et traduite par la diminution de la valeur du coefficient de consistance *k*. Pendant la période de 4 mois de stockage à la température de 12 °C, la structure des émulsions de 2 % et de 4 % a été conservée. Par contre l'émulsion de 6 % est subite à une évolution structurelle. Afin d'assurer la stabilité structurelle de nos échantillons d'émulsion, l'utilisation du TW 60 s'avère suffisant au tour de la concentration critique C_{cr}. La concentration optimale (critique) est évaluée à 3,47 %. Ainsi, nous considérons que ce travail de recherche est une réelle contribution pour promouvoir et proposer une crème cosmétique innovante.

Mots clés : Emulsion, huile de fruits de Pistacia lentiscus, caractérisation rhéologique, antioxydants naturels, stabilité.

Abstract

Pistacia lentiscus fruit oil (PLFO) has huge quantity of natural antioxidant including polyphenols, sterols and tocopherols that could be protecting human skin from damage due to oxidative stress. Therefore, it is important to formulate a cosmetic cream emulsion containing PLFO oil to treat the skin. The aim of the present work is to show the effect of the emulsifier Tween 60 (TW 60) in different concentration (0 %, 2 %, 4 % and 6 %) on the aqueous emulsion based on low quantity (5 %) of PLFO oil. Experimental investigation was carried out by analyzing the steady state shear flow, dynamic oscillatory and creep-recovery, as well as, microscopic analyzing and physical stability under various conditions, 24 hours and 4 months. The emulsions were stored at semi-low temperature (12 °C) during the 4 months. The physical stability test showed that only the emulsion not emulsified yielded a creaming process after a 24 hours and a clear phase separation after 4 months. Emulsions have the concentrations 2 % and 4 % showed narrower and homogeneous droplet size. Flow curves of emulsified emulsions exhibited a non-linear relationship between the shear stress σ and the shear rate $\dot{\gamma}$. Herschel-Bulkley rheological model was the appropriate model for the shear flow. The rheological analysis showed that the increase of emulsifier quantities led to increase the internal structure coherence, whereas, the excess quantity (6 %) made it weakly. Moreover, storage time at semi-low temperature performs the stability and maintain this structure. Thus, the emulsifier TW 60 performed the stability of the emulsion with requirement quantity. Therefore, the optimal quantity is 3.47 %. This data has important consequences to promote the development of innovative cosmetic creams.

Keywords: Emulsion, Pistacia lentiscus fruit oil, Rheological characterization, natural antioxidants, Stability.

Table des matières

Dédicaces
Remerciements
Résumés
Abréviations et nomenclature

Introduction générale 01

Première partie : Synthèse Bibliographique

Chapitre I : Théorie des émulsions

I.1 Définition des émulsions 08
I.2 Domain d'application 09
I.3 Classification des émulsions 10
I.3.1 Classification par type 10
I.3.2 Classification par taille 11
I.4 Effets du surfactant sur l'émulsification 12
I.5 Stabilité d'une émulsion 14
I.5.1 Phénomène de crémage et de sédimentation 15
I.5.2 Phénomène de floculation 16
I.5.3 Phénomène de coalescence 17
I.5.4 Mûrissement d'Ostwald ou diffusion moléculaire 17
I.5.5 Phénomène d'inversion de phase 18
I.6 Granulométrie des émulsions 18
I.7 Rhéologie des émulsions 20
I.7.1 Tenseur des contraintes en cisaillement simple 20
I.7.2 Comportement rhéologique des fluides 22
I.7.2.1 Les fluides Newtoniens 23
I.7.2.2 Les fluides non-Newtoniens 23
I.7.2.3 Comportement rhéologique des fluides à contrainte seuil 25
I.7.2.3.1 Modèle de Bingham 25
I.7.2.3.2 Modèle d'Herschel-Bulkley 25
I.7.3 Fluides thixotropes 26
I.7.4 La viscoélasticité 27
I.7.4.1 Régime statique 27
I.7.4 2 Régime dynamique 31

Chapitre II : Les huiles végétales

II.1 Définition et historique 35

Table des matières

II.2 Compositions chimiques des huiles végétales 36
II.2.1 Fraction saponifiable 37
II.2.1.1 Les triglycérides 37
II.2.1.2 Les acides gras 37
II.2.2 Fraction insaponifiable 41
II.2.2.1 Les tocophérols 41
II.2.2.2 Les composés phénoliques 42
II.2.2.3 Les phytostérols 42
II.2.2.4 Les caroténoïdes 43
II.3 Emulsions à base des huiles végétales 44
II.4 Huile de fruit de *Pistacia lentiscus* (HFPL) 45
II.4.1 Description de la plante de *Pistacia lentiscus* 45
II.4.1.1 Répartition géographique de *Pistacia Lentiscus* 46
II.4.1.2 Aspects pharmacologiques et effets thérapeutiques de *Pistacia lentiscus* 47
II.4.2 L'extraction d'huile de fruit de *Pistacia lentiscus* (HFPL) 48
II.4.2.1 Composition d'huile d'HFPL en antioxydants naturels 49
II.4.2.2 Effet des antioxydants dans les formulations cosmétiques 49

Deuxième partie : Etude Expérimentale

Chapitre III : Matériel et Méthodes

III.1 Les produits utilisés 53
III.1.1 Les agents émulsionnants 53
III.1.2 Les agents de consistance 54
III.1.3 L'agent de conservation 55
III.1.4 L'huile utilisée 55
III.2 Composition de l'émulsion 56
III.3 Méthodes d'émulsification 56
III.3.1 Formulation d'une émulsion 57
III.3.2 Emulsification par les homogénéiseurs 58
III.3.3 Préparation de l'émulsion 58
III.4 Analyse microscopique 60
III.5 Analyse rhéologique 62
III.5.1 Les techniques de mesure en rhéologie 62
III.5.2 Les rhéomètres rotationnels 63
III.5.2.1 La géométrie plan-plan 63
III.5.2.2 La géométrie cône-plan 64

Table des matières

III.5.2.3 La géométrie à cylindres coaxiaux 65
III.5.3 Les tests rhéologiques effectués sur les émulsions 66

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Observation de la séparation des phases 70
IV.2 Evaluation granulométrique des émulsions d'HFPL 71
IV.2.1 Distribution de la taille des gouttelettes 73
IV.2.2 Diamètre moyen de Sauter 75
IV.3 Propriétés rhéologiques des émulsions d'HFPL 77
IV.3.1 Mécanisme de formation d'un gel 77
IV.3.2 Etude de l'écoulement des émulsions d'HFPL 78
IV.3.3 Viscoélasticité en régime dynamique 85
IV.3.3.1 Test de balayage en déformation 85
IV.3.3.2 Test de balayage en fréquences 88
IV.3.4 Viscoélasticité en régime statique 90

Conclusions et perspectives 97

Références bibliographiques 101

La publication 114

Liste des figures et tableaux

Première partie

Chapitre I

Figure I.1 : Schéma descriptif d'une émulsion 08
Figure I.2 : Représentation schématique de différents types d'émulsions simples (H : Huile, E : Eau) 10
Figure I.3 : Représentation schématique de différents types d'émulsions multiples (H : Huile, E : Eau) 11
Figure I.4 : Représentation schématique de l'adsorption en surface des molécules tensioactives à l'interface eau-air et formation micelles 12
Figure I.5 : Schéma d'une micelle. (a) Micelle directe ; (b) Micelle inverse 14
Figure I.6 : Schéma descriptif des processus d'instabilité d'une l'émulsion 15
Figure I.7 : Schéma descriptif des phénomènes de crémage et de sédimentation dans une émulsion 16
Figure I.8 : Schéma descriptif de phénomène de floculation dans une émulsion 16
Figure I.9 : Schéma descriptif de phénomène de coalescence dans une émulsion 17
Figure I.10 : Schéma descriptif de phénomène de murissement d'Ostwald dans une émulsion 17
Figure I.11 : Schéma descriptif de phénomène d'inversion de phase dans une émulsion 18
Figure I.12 : Cisaillement simple entre deux plans parallèles 21
Figure I.13 : Rhéogramme illustre les lois de comportements rhéologiques des fluides 22
Figure I.14 : Les types de comportements rhéologiques réels 24
Figure I.15 : Phénomène de thixotropie pour deux émulsions cosmétiques E/H 26
Figure I.16 : Schema représentatif du (a) modèle de Maxwell et du(b) modèle de Kelvin-Voigt 28
Figure I.17 : Représentation du fluage – recourance (a) Schématisation des 4 éléments du modèle de Burger. (b) Courbe typique de fluage-recouvrance modélisée par le modèle de Burger 29
Figure I.18 : Courbes de fluage-recouvrance obtenues pour un beurre de soin d'émulsion H/E 31
Figure I.19 : Détermination de la région viscoélastique linéaire (LVR) 33

Tableau I.1 : *Tensions superficielles de différents liquides et leurs tensions interfaciales contre l'eau* 13
Tableau I.2 : *Equations linéaires de comportement de systèmes idéaux* 27

Chapitre II

Figure II.1 : Constituants des huiles végétales 36
Figure II.2 : Les triglycérides d'acide gras 37
Figure II.3 : Structure et nomenclature des principales familles des acides gras 39
Figure II.4 : Photo d'une plante de *Pistacia Lentiscus* 45
Figure II.5 : Distribution géographique d'arbre de *Pistacia Lentiscus* 47
Figure II.6 : Les effets du stress oxydatif sur une cellule de la peau 50

Liste des figures et tableaux

Tableau II.1 : *Composition en acides gras et propriétés physiques de différentes huiles végétales* 40
Tableau II.2 : *Teneur en tocophérol des huiles végétales en (mg/kg)* 41
Tableau II.3 : *Teneur totale en composés phénoliques des huiles végétales en (mg/kg)* 42
Tableau II.4 : *Teneur en phytostérol des huiles végétales en (mg/kg)* 43
Tableau II.5 : *Teneur en β-carotène des huiles végétales en (mg/kg)* 43
Tableau II.6 : *Les différentes activités biologiques et pharmacologiques de Pistacia lentiscus* 48

Deuxième partie

Chapitre III

Figure III.1 : Structure moléculaire de l'émulsifiant Tween 60 53
Figure III.2 : Structure moléculaire du co-émulsifiant Span 60 54
Figure III.3 : structure moléculaire de l'alcool Stéarylique 54
Figure III.4 : Structure chimique de l'alcool Stéarylique 55
Figure III.5 : Structure chimique de Cétyle de Palmitate 55
Figure III.6 : Structure chimique de l'alcool benzylique 55
Figure III.7 : Organigramme descriptif des étapes de préparation d'une émulsion 57
Figure III.8 : Principe de dispersion d'un homogénéiseur 58
Figure III.9 : Photo d'un agitateur magnétique équipé d'une plaque chauffante 59
Figure III.10 : Photo d'un agitateur homogénéisateur à affichage numérique de type Ultra Turrax 59
Figure III.11 : Dispositif optique de mesure granulométrique (a) Schéma descriptif du dispositif de mesure, (b) Photo réelle d'un microscope optique équipé d'une caméra 61
Figure III.12 : Fenêtre principale d'ImageJ 62
Figure III.13 : Schéma de la géométrie plan-plan d'une cellule de mesure rhéologique 64
Figure III.14 : Schéma de la géométrie cône-plan d'une cellule de mesure rhéologique 65
Figure III.15 : Schéma de la géométrie à cylindres coaxiaux d'une cellule de mesure rhéologique 66
Figure III.16 : Dispositif de caractérisation rhéologique (a) Schéma explicatif d'un dispositif de mesure rhéologique, (b) Photo réelle du rhéomètre type Anton Paar MCR 302 utilisé pour la mesure rhéologique 67

Chapitre IV

Figure IV.1 : Photo de mise en évidence de la stabilité des différentes émulsions à base d'HFPL à déférentes concentration de TW60 après 24 heures et 4 mois d'âge 71
Figure IV.2 : Photos microphotographiques des échantillons d'émulsions obtenus après 24 heures et 4 mois de préparation pour différentes concentrations de TW60 72
Figure IV.3 : Distribution de la taille des gouttelettes des émulsions pour différentes concentrations de TW60 et 5 % d'huile HFPL, enregistrée après 24 heures and 4 mois. Les valeurs de l'axe horizontal sont multipliées par 0,25 pour les échantillons contenant TW60 74

Liste des figures et tableaux

Figure IV.4 : Variations de diamètre moyen de Sauter en fonction de la concentration d'émulsifiant TW60 après 24 heures et 4 mois 75

Figure IV.5 : Photos des émulsions d'HFPL (a) sans l'émulsifiant TW60, (b) contenant l'émulsifiant TW60 78

Figure IV.6 : Courbes d'écoulement de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement d'émulsions avec les courbes d'ajustement, pour différentes concentrations de TW60 et 5 % d'huile PLFO. Enregistré après 24 heures et 4 mois 80

Figure IV.7 : Présentation semi-Log des courbes de viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement des émulsions à base de 5% d'huile HFPL pour différentes concentrations de TW60, après 24 heures et 4 mois de préparation 83

Figure IV.8 : Courbes des modules d'élasticité et de viscosité en fonction de la déformation des émulsions à différentes concentrations de TW60 et 5 % d'huile d'HFPL après 24 heures et 4 mois 86

Figure IV.9 : Courbes des modules d'élasticité et de viscosité en fonction de la fréquence des émulsions à différentes concentrations de TW60 et 5 % d'huile d'HFPL après 24 heures et 4 mois 89

Figure IV.10 : Courbes de test de fluage-recouvrance enregistrées à 24 heures et 4 mois pour les émulsions à différentes concentrations de TW60 et 5 % d'huile d'HFPL 91

Figure IV.11 : Schéma présentatif des différentes zones de la phase de recouvrance 94

Tableau IV.1 : *Valeurs des constantes a, b et d du modèle d'équation (IV.1) déduites après ajustement avec les valeurs expérimentales issues de courbes de distribution des tailles des gouttelettes* 76

Tableau IV.2 : *Paramètres rhéologiques des émulsions à différente concentration de TW60 et 5 % d'huile HFPL pendant 24 heures et 4 mois, obtenus par l'ajustement du modèle de Herschel-Bulkley* 82

Tableau IV.3 : *Valeurs de viscosité apparente (moyenne ± erreur) en fonction des valeurs de vitesse de cisaillement 0,01 ; 0,1 ; 1 ; 10 et 100 s^{-1} pour des échantillons d'émulsion contenant (0 %, 2 %, 4 % et 6 %) de TW60 et 5 % d'huile de HFPL. Enregistré à 24 heures et 4 mois* 84

Tableau IV.4 : *Valeurs de déformation et de contrainte critiques des émulsions enregistrées à la fin des points de LVR et de croisement* 88

Tableau IV.5 : *Les paramètres du modèle de Burger pour les émulsions obtenues à partir de l'ajustement les courbes de fluage à 24 heures et 4 mois* 93

Tableau IV.6 : *Valeurs de la complaisance maximale et les éléments du modèle de Burger avec leur taux de distribution, obtenues via l'ajustement des courbes de recouvrance des différentes émulsions avec le modèle de Burger à 24 heures et à 4 mois* 95

Abréviations

BA : Alcool Benzylique	**H/E/H** : Huile dans Eau dans Huile
CA : Alcool Cétylique	**HFPL** : Huile de Fruit de *Pistacia Lentiscus*
CMC : Concentration Micellaire Critique	**HLB** : Balance Hydrophile Lipophile.
CP : Palmitate de Cétyle	**LVR** : Région Viscoélastique Linéaire
DTG : Distribution de la Taille des Gouttelettes	**MCR** : Modular Compact Rheometer
E/H : Eau-dans-Huile	**SA** : Alcool Stéarylique
E/H/E : Eau dans Huile dans Eau	**SP** : Span
H/E : Huile-dans-Eau	**TW** : Tween

Lettres romaines

Symbole	Désignation	Unité
$\bar{\bar{D}}$	Tenseur des taux de déformation	[s^{-1}]
$\bar{\bar{I}}$	Tenseur identité	[-]
$\bar{\bar{T}}$	Déviateur des contraintes	[Pa]
B et C	Constantes caractérisant la vitesse de recouvrance	[m/s]
C_{TW60}	Concentration de l'émulsifiant TW60	[%]
C_{cr}	Concentration critique de TW60	[%]
d	Diamètre de la gouttelette	[µm]
d_{10}	Diamètre moyen en nombre	[µm]
d_{20}	Diamètre moyen quadratique	[µm]
d_{30}	Diamètre moyen cubique	[µm]
d_{32}	Diamètre moyen surfacique ou diamètre de Sauter	[µm]
d_{43}	Diamètre moyen en masse ou volume	[µm]
g	Accélération due à la gravité	[m/s^2]
G	Module élastique du solide	[Pa]
G'	Module de conservation (élastique)	[Pa]
G''	Module de perte (visqueux).	[Pa]
G*	Module de cisaillement complexe	[Pa]
G_0	Module élastique des unités de Maxwell et Kelvin-Voigt	[Pa]
G_1	Module élastique des unités de Maxwell et Kelvin-Voigt	[Pa]
J	Complaisance	[Pa^{-1}]
J_0	Variation instantanée d'élasticité	[Pa^{-1}]
J_1	Elasticité retardée	[Pa^{-1}]
J_∞	Recouvrance (Complaisance) résiduelle	[Pa^{-1}]
$J_{Elément}$	Taux de recouvrance élémentaire	[%]
J_{kv}	Recouvrance (Complaisance) retardée	[Pa^{-1}]
J_{max}	Complaisance maximale	[Pa^{-1}]
J_{SM}	Recouvrance (Complaisance) instantanée	[Pa^{-1}]
k	Coefficient de consistance du fluide.	[Pa.s]
n	Indice de viscosité	[-]
n_i	Nombre de particule	[-]
r	Rayon moyen des gouttelettes	[µm]
R%	Taux de recouvrance	[%]
t	Temps	[s]

V	Vitesse de crémage	[m/s]
p	Pression hydrostatique	[Pa]
R	Rayon du cône	[m]
h	Hauteur	[m]
r^2	Coefficient de corrélation	[-]
Ω	Vitesse angulaire	[rad/s]
M	Le moment du couple	[N.m]
F_σ	Facteur de contrainte	[m^{-3}]
F_γ	Facteur de gradient de vitesse	[rad^{-1}]

Lettres grecques

Symbole	**Désignation**	**Unité**
Δρ	Différence de la masse volumique	[kg/m^3]
η	Viscosité dynamique	[Pa.s]
$\bar{\bar{\sigma}}$	Tenseur de la contrainte	[Pa]
$\dot{\gamma}$	Vitesse (taux) de cisaillement	[s^{-1}]
σ	Contrainte de cisaillement.	[Pa]
η_0	Viscosité à cisaillement nul	[Pa.s]
η_∞	Viscosité à cisaillement infini	[Pa.s]
λ_1	Temps caractéristique de relaxation	[s]
η_{pl}	Viscosité plastique	[Pa.s]
γ	Déformation	[%]
η_0	Viscosité associée à l'unité de Maxwell et Kelvin-Voigt.	[Pa.s]
η_1	Viscosité associée à l'unité de Maxwell et Kelvin-Voigt.	[Pa.s]
δ	Angle de déphasage	[rad]
ω	Fréquence	[rad/s]
γ_0	Amplitude	[%]
γ^*	Déformation complexe	[%]
α	Angle du cône	[°]
σ_0	Contrainte seuil	[Pa]

Introduction générale

Ces dernières années, il y a eu une forte demande des produits naturels, en raison de leurs avantages pour le corps humain, notamment les antioxydants naturels. Ils sont très largement utilisés dans de nombreux domaines incluant la diététique, l'agroalimentaire, la cosmétologie et le domaine médical et également l'industrie moderne (Gouda et al. 2017, Costa and Santos 2017, Gaweł-Bęben et al. 2015). Lors du stress oxydatif, les antioxydants aident la peau humaine à lutter contre les radicaux libres produits en quantités dans le corps humain. Les antioxydants inhibaient l'oxydation et contribuent à écarter l'excès des radicaux libres dans les cellules.

L'oxydation est un phénomène responsable du vieillissement cellulaire au niveau de la peau. Il endommage les cellules de la peau tant au niveau de l'épiderme que du derme et participe à leur dégénérescence. L'utilisation d'antioxydants tels que le L-acide ascorbique (vitamine A), l'α-tocophérol (vitamine E) ou aussi les polyphénols (Kaur et al. 2007) est un moyen de compenser et de renforcer la protection endogène de la peau et de prévenir les dommages oxydatifs. En plus, les antioxydants naturels ont des propriétés anti-âges, anti-inflammatoires, anti-cancérigènes et antimicrobiennes (Costa and Santos 2017).

L'utilisation d'ingrédients naturels tels que les antioxydants naturels dans les formulations cosmétiques est une exigence de nombreux chercheurs, fabricants des produits cosmétiques et consommateurs. L'huile de fruit de *Pistacia Lentiscus* (HFPL) contient une quantité importante d'antioxydants naturels, y compris les polyphénols, les stérols et les tocophérols (Ben Khedir al. 2016). Le potentiel antioxydant des divers composés dans HFPL peut être utilisé pour protéger et améliorer la réparation de la peau endommagée par H_2O_2. La teneur totale en phénols dans l'HFPL est d'environ 3000 mg/kg, tandis que celle des tocophérols est d'environ 8111.137 mg/kg (Burton and Inglod 1984). La fraction α-tocophérol dans l'HFPL est plus grande (Mezni et al. 2014) que dans l'huile de tournesol (Dolde et al. 1999, Gunstone 2003) et l'huile d'olive (Velasco and Dobar-ganes 2002). L'α-tocophérol est un antioxydant important dans les membranes cellulaires et les lipoprotéines plasmatiques, il inhibe l'oxydation des lipides en piégeant les radicaux libres (Sies et al. 1992). Par conséquent, les propriétés anti-oxydatives des tocophérols les rendent particulièrement importants pour la réparation de la peau en diminuant les dommages causés par H_2O_2 (Ben Khedir et al. 2016). L'huile HFPL comporte des phytostérols comprenant β-sitostérol (90%), camesterol, cholestérol et stigmastérol (Trabelsi et al. 2012b). Ces composés phytochimiques présentent des

propriétés anti-oxydatives, anti-inflammatoires et anti-mutagènes (Corbière, 2003, Moreno, 2003, Park et al. 2003). Le β-sitostérol favorise les niveaux d'enzymes antioxydants (Vivancos et Moreno 2005) et diminue la production de radicaux libres in vitro (Moreno, 2003). La teneur totale en caroténoïdes dans l'HFPL varie de 5,8 à 10,57 mg/kg. Le β-carotène et la lutéine sont les caroténoïdes dominants dans l'HFPL, leurs concentrations varient de 2,58 à 4,9 mg/kg et de 1,74 à 4,62 mg/kg, respectivement (Mezni et al. 2014). La combinaison d'antioxydants dans l'HFPL protège la peau humaine contre les blessures oxydatives induites par H_2O_2 et prévient la nécrose épidermique et favorise la survie cellulaire. Ces antioxydants soutiennent la jonction dermo-épidermique, préviennent la pycnose nucléaire et diminuent la vacuolisation (Ben Khedir et al. 2016). L'utilisation d'huile HFPL peut être protégé et traité la peau endommagée par H_2O_2. Pour cette raison, il est important de préparer une formulation d'émulsions huile-eau contenant l'huile HFPL en tant que crème cosmétique pour traiter ou protéger la peau. Il est aussi noté que l'huile de *Pistacia Lentiscus* démontre d'autres activités telles que anti-diarrhéique, anti-inflammatoire, antimicrobienne (Benhammou et al. 2008), hépato-protective, anti-hyperlipidémique (Djerrou, 2014) et anti-diabétique (Mehenni et al. 2016). D'autre part, elle peut prévenir contre les effets de la variation hormonale induite par le chlorpyrifos et les dommages oxydatifs dans les ovaires, ainsi que la thyroïde des rats adultes Wistar (Chebab et al. 2017). Elle peut également être utilisée pour le traitement des plaies de circoncision, de l'asthme, de l'estomac, des ulcères (Hmimsa et al. 2004), des douleurs dorsales (Bellakhdar, 1997), des brûlures (Bensegueni, 2007, Djerrou et al. 2010) et de la colite expérimentale (Naouar et al. 2016).

Dans ce travail de recherche, nous avons dispersé une faible quantité d'huile HFPL dans de l'eau pure pour formuler une émulsion de type crème cosmétique stabilisée par l'émulsifiant de type Tween 60 (ou TW60) et un co-émulsifiant. Une émulsion est une dispersion d'un liquide lipophile dans un autre liquide hydrophile, elle est thermodynamiquement instable, cela signifie qu'il y'a des changements dans les propriétés de l'émulsion au cours du temps, tels que la coalescence, la floculation, le crémage et la maturation d'Ostwald (Tadros, 2004). Il est donc indispensable d'ajouter des émulsifiants pour une stabilisation dans le temps, qui vont minimiser la tension superficielle des phases et permettent d'incorporer l'une des phases dans l'autre. L'émulsifiant TW60 est défini comme un tensioactif non ionique avec HLB (Balance Hydrophile Lipophile) élevée (14,9). Il se compose d'une tête de polysorbate en tant que

partie hydrophile et d'une chaîne Oléoyle utilisée comme queue hydrophobe. En raison de son faible coût, de sa non-toxicité et de sa biocompatibilité, il est souvent utilisé pour produire des émulsions stables de type H/E, en particulier, lorsqu'il est utilisé avec Span et l'alcool Cétostéarylique ou d'autres alcools gras. TW60 est écologique, très soluble dans l'eau. Cela rend le choix du TW60 très pratique et sûr pour la formulation. Les étapes de production et de transport des émulsions ainsi que l'application sur la peau affectent les propriétés du produit. Les études rhéologiques sur les émulsions telles que l'étude d'écoulement et l'étude de la viscoélasticité génèrent des données sur la stabilité et la structure interne d'émulsions pour les fabricants.

L'objectif principal de ce travail est de formuler une émulsion de type crème cosmétique stable et consistante, contenant une faible quantité d'huile d'HFPL et de caractériser cette émulsion à deux périodes déférentes, après 24 heures et 4 mois d'âge. Pour cela nous avons préparé 4 émulsions différentes contenant 5 % d'huile d'HFPL à différentes concentrations de l'émulsifiant TW60 (0 %, 2 %, 4 % et 6 %). Les émulsions sont laissées reposer 24 heures à une température ambiante avant de faire les premiers tests, puis stockées 4 mois dans un réfrigérateur à température 12 °C pour faire les seconds tests.

Les tests effectués à 24 heures et 4 mois sont les tests de stabilité physique ou de séparation des phases, accompagnés par des visualisations microscopiques et des caractérisations rhéologiques comprenant les tests d'écoulement et les tests de viscoélasticité en régime dynamique et statique.

L'ensemble des étapes entreprises dans ce travail de recherche a été résumé dans cette thèse de deux parties. La première partie présente une analyse bibliographique sur les différentes propriétés des émulsions telles que les phases et les tensioactifs qui constituent une émulsion et la classification des émulsions selon leurs propriétés, comme la taille des gouttelettes de la phase dispersée. La taille des gouttelettes est obtenue grâce aux observations issues des tests granulométriques. On a présenté aussi la caractérisation rhéologique des émulsions ainsi qu'aux différents comportements des fluides Newtoniens et non- Newtoniens qu'on peut obtenir. Pour les émulsions (crèmes) cosmétiques dont les propriétés sont viscoélastiques, alors, on s'intéressera particulièrement aux tests d'oscillation et de fluage-recouvrance. L'analyse bibliographique incluse aussi les compositions chimiques des huiles végétales et les émulsions contenant ces huiles.

L’origine d’huile d’HFPL avec ces vertus thérapeutiques est présentée, particulièrement son effet antioxydant sur la peau humain.

La deuxième partie, comprend les études expérimentales sur l’huile d’HFPL dispersée dans l’eau, afin de formuler une émulsion cosmétique. Pour cela, une description du matériel de caractérisation optique et rhéologique des émulsions et des produits utilisés dans la formulation de l’émulsion est présentée suivi de l’ensemble des résultats expérimentaux obtenus telles que la séparation des phases, la visualisation microscopique et la caractérisation rhéologique de nos émulsions. Les résultats obtenus sont analysés et discutés pour en tirer le maximum d’informations. Comme tout document scientifique on récapitule l’ensemble des résultats pertinents dans une conclusion générale tout en présentant les éventuelles perspectives de ce travail.

Première partie
Synthèse Bibliographique

Chapitre I

Théorie des émulsions

Les émulsions sont des dispersions liquides dans d'autres liquides non miscibles, elles sont trouvées dans plusieurs domaines tels que, le domaine pharmaceutique, l'agroalimentaire et la cosmétique. Les produits cosmétiques de type émulsion sont utilisés quotidiennement par l'homme. Les émulsions sont présentées sous formes des crèmes de soins comme les crèmes hydratantes pour les peaux grasses et très sèche, les laits hydratants etc…, des produits de maquillage come les mascaras et les fonds de teint, ombres à paupières, des crèmes de protection comme les crèmes solaires et après-soleil, et des produits pour l'hygiène comme les shampooings, les déodorants en stick et les crèmes à raser.

Dans ce travail, nous insistons sur les crèmes de protection de la peau, en particulier celles qui aident la peau à lutter contre les radicaux libres grâce aux antioxydants, ces derniers vont contribuer à éliminer l'excédent de radicaux libres dans les cellules du corps humain. Notre contribution dans cette thématique est de formuler une crème cosmétique contenant l'huile de fruit de *Pistacia Lentiscus* (HFPL) récoltée de l'arbre de *Pistacia Lentiscus*. Cette crème est utilisée pour protéger et améliorer la réparation de la peau endommagée par le stress oxydatif.

I.1 Définition des émulsions

Une émulsion est une dispersion d'un liquide non miscible en petites gouttelettes appelé phase dispersée, interne ou discontinue dans un autre liquide non miscible appelé phase continue, milieu de dispersion ou phase externe, comme le montre la figure I.1.

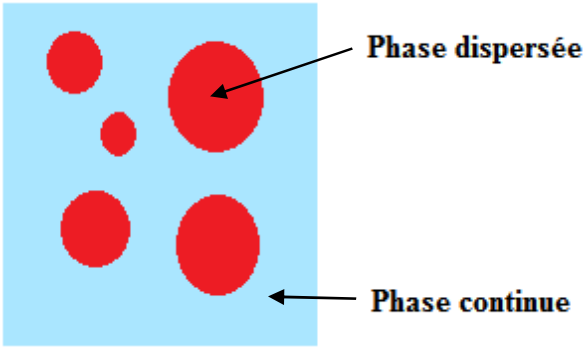


Figure I.1 : Schéma descriptif d'une émulsion

Lorsque la phase dispersée est l'huile dans la solution aqueuse ou phase continue, le système est considéré comme une émulsion huile-dans-eau (H/E). Il est également considéré comme une émulsion eau-dans-huile (E/H) si la phase dispersée est la solution aqueuse (l'eau) et la phase continue est l'huile (Felton, 2013). Ces types d'émulsions sont

appelés émulsions simples, d'autres types d'émulsions appelés émulsions doubles ou multiples contenant simultanément des émulsions H/E et E/H. Elles en résultent alors des émulsions eau dans huile dans eau (E/H/E) ou des émulsions huile dans eau dans huile (H/E/H). Elles sont utilisées en fonction des ingrédients inclus dans la formulation et de l'application envisagée, par voie orale, topique ou parentérale.

I.2 Domain d'application

Les applications des émulsions sont nombreuses et diverses telles que l'alimentaire, la cosmétique, la pharmaceutique, le pétrole… On distingue (Brochette, 2013) :

- Les émulsions dites « naturelles » telles que le lait et la vinaigrette ;
- Les émulsions formées temporairement au cours de certaines étapes de procédés industriels (extraction liquide-liquide et polymérisation en émulsion) ;
- Les émulsions indésirables formées lors de certains procédés, que l'on va chercher à casser, par exemple, l'exploitation de gisements pétroliers. Ce phénomène est également rencontré dans des procédés d'usinage, de dégraissage et de déshuilage d'eaux de rejets avant évacuation.
- Les émulsions formulées, qui sont les plus couramment rencontrées, leur gamme d'utilisation est très variée du fait de leur facilité de formation mais également de par leurs nombreuses textures : fluide, crémeuse, gélifiée… expliquant notamment leur grand intérêt dans la cosmétique (hygiène-beauté) ou l'agroalimentaire.

Les émulsions ont un nombre significatif d'avantages par rapport aux autres formes de liquides (Felton, 2013) :

- Les médicaments faiblement solubles dans l'eau peuvent être facilement incorporés avec un taux de dissolution améliorés et biodisponibilité.
- Il est possible de masquer partiellement ou totalement le goût ou l'odeur désagréable des huiles par émulsifiassions.
- Possibilité de contrôler le taux d'absorption et la pénétration des médicaments.
- Amélioration d'absorption par la diminution de la taille de la phase interne.
- Disponibilité de formulation et technologie pour la livraison ciblée d'organes.
- Différentes tailles de particules (microparticules et nanoparticules) de la phase interne peuvent être obtenues par des techniques de préparation.
- L'eau est un bon solvant et un diluant moins coûteux pour de nombreux médicaments et arômes incorporés dans les émulsions.

I.3 Classification des émulsions

Les émulsions sont classées en deux catégories, une classification selon les phases composées de l'émulsion et l'autre classification selon la taille des gouttelettes de l'émulsion.

I.3.1 Classification par type

Les émulsions sont regroupées en deux types selon les propriétés des phases, émulsions simples et émulsions multiples (doubles).

Emulsions simples : Les émulsions simples sont composées de deux phases, une phase hydrophile et l'autre phase lipophile plus un émulsifiant (Felton, 2013). En fonction de la distribution de l'huile et la phase aqueuse, les émulsions simples sont regroupées en deux types (Tatar et al. 2017) comme le montre la figure I.2.

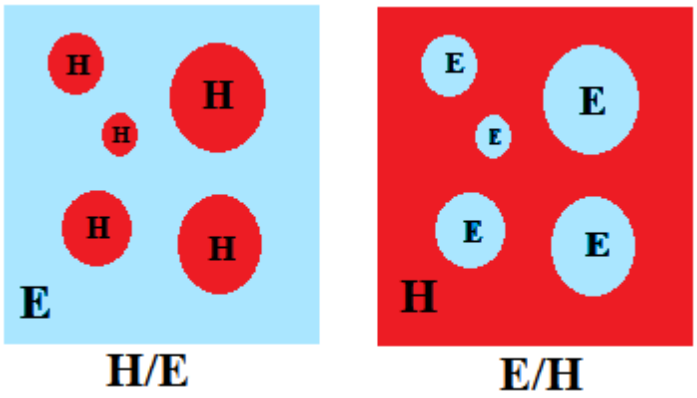


Figure I.2 : Représentation schématique de différents types d'émulsions simples (H : Huile, E : Eau)

- Les émulsions huile-dans-eau (H/E), dans lesquelles des gouttelettes d'huile sont dispersées dans une phase aqueuse. Exemple : La mayonnaise, le lait, la crème, les soupes et les sauces.
- Les émulsions eau-dans-huile (E/H) dans lesquels des gouttelettes d'eau sont dispersées dans une phase huileuse comme la margarine, le beurre et les pâtes à tartiner.

Emulsions multiples : Les émulsions multiples schématisées dans la figure I.3 sont des systèmes complexes et peuvent être décrites comme étant des émulsions incorporées dans d'autres émulsions. Les deux principaux types d'émulsions multiples sont les émulsions doubles eau-dans-huile-dans-eau (E/H/E) et huile-dans-eau-dans-huile (H/E/H) (Tatar et al. 2017).

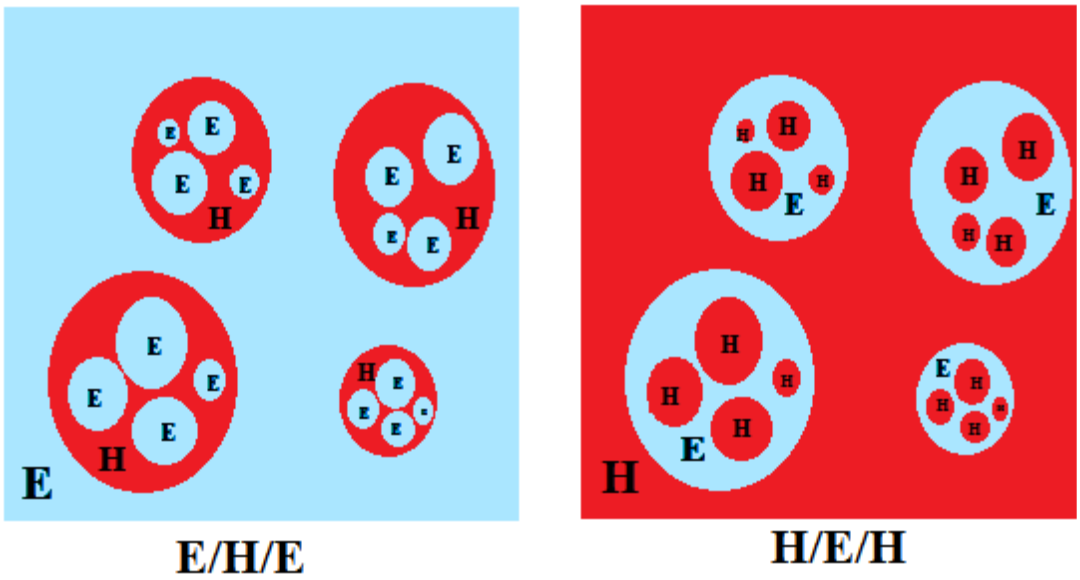


Figure I.3 : Représentation schématique de différents types d'émulsions multiples (H : Huile, E : Eau)

Pour assurer la stabilité des émulsions doubles, la taille optimum des gouttelettes de la phase aqueuse interne doit être inférieure à 10 microns et la taille des gouttelettes de la phase externe doit être inférieure à 100 microns (Guimberteau et al. 2001).

I.3.2 Classification par taille

Les émulsions sont classées en fonction de la taille des gouttelettes de la phase dispersée par les types suivants :

Macro-émulsion : La taille des gouttelettes de la phase dispersée est de l'ordre de micromètre, allant de 1 µm jusqu'à 100 µm. Ces émulsions sont grossières à aspect blanc laiteux.

Mini-émulsions : La taille des gouttelettes de la phase dispersée dans ce type d'émulsion varie de 0,1 µm jusqu'à 1 µm. Leur couleur est blanche dans le champ 0,5 µm à 1 µm et grise dans le champ de 0,1 µm à 0,5 µm.

Micro-émulsion : Les micro-émulsions sont thermodynamiquement stables et comprennent un surfactant et un co-surfactant permettant la formation spontanée du système. Ces émulsions sont transparentes avec une très faible viscosité (Friberg et al. 1983). La taille des gouttelettes est ≤ 0,1 µm (Solans et al. 1997).

Nano-émulsions : Les nanoémulsions sont définies comme des émulsions contenant des gouttelettes à l'échelle nanométrique (Tatar et al. 2017). Ces émulsions sont thermodynamiquement instables. Leur couleur est quasi transparente de taille de gouttelette allant de 20 nm à 200 nm (Solans et al. 2005).

I.4 Effets du surfactant sur l'émulsification

Un surfactant (agent tensioactif) est une substance chimique qui modifie les propriétés interfaciales, en absorbant à la limite entre deux phases non miscibles. La structure chimique du surfactant est constituée de groupes hydrophile et lipophile. Le groupe lipophile de la molécule du surfactant a tendance à s'éloigner des molécules d'eau par une "interaction hydrophobe" (Tanford, 1980). Les molécules du surfactant sont adsorbées spontanément à l'interface lorsqu'elles sont dissoutes dans un système aqueux ou en émulsion, dans lequel une surface d'air-eau ou une interface d'huile-eau est toujours présente. De plus, les molécules de tensioactifs s'auto-assemblées dans l'eau, formant typiquement des micelles, au-delà d'une concentration critique. Ceci est également dû à l'interaction hydrophobe. Le contact défavorable des groupes hydrophobes avec l'eau conduit à la formation d'un compartiment hydrophobe entouré par l'enveloppe hydrophile comme le montre la figure I.4.

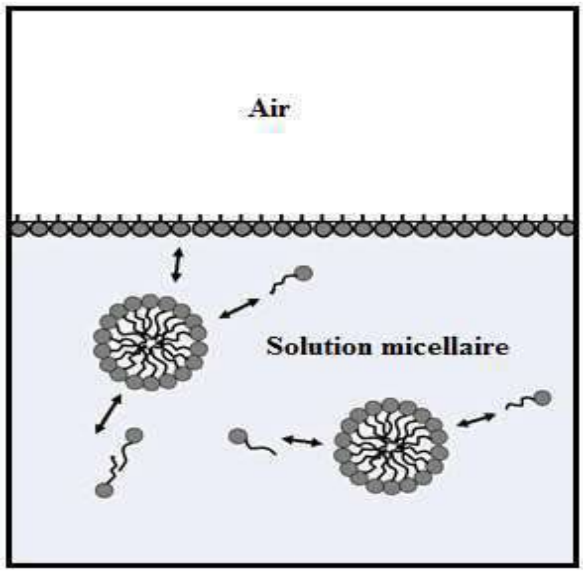


Figure I.4 : Représentation schématique de l'adsorption en surface des molécules tensioactives à l'interface eau-air et formation micelles (Yamashita et al, 2017)

Une autre propriété du surfactant est la réduction de la tension interfaciale. L'agent tensioactif adsorbé à l'interface est capable de réduire l'excès d'énergie libre à l'interface eau-huile. Cet excès d'énergie est appelée « énergie interfaciale » (G_{Interf}), résultant d'un écart entre les interactions intermoléculaires à l'interface liquide-liquide non miscible et dans chaque phase brute. Le tableau I.1 présente les tensions interfaciales de diverses huiles contre l'eau.

Tableau I.1 : Tensions superficielles de différents liquides et leurs tensions interfaciales contre l'eau (Yamashita et al, 2017)

	Tension superficielle (mN/m)	**Tension interfaciale (Eau, mN/m)**
Eau	72,8 (20 °C)	-
Ethanol	22,4 (20 °C)	-
1-Butanol	25,4 (20 °C)	1,8 (20 °C)
1-Hexanol	26,2 (20 °C)	6,8 (20 °C)
1-Octanol	27,5 (20 °C)	8,5 (20 °C)
Hexane	18,4 (20 °C)	50,8 (20 °C)
Octane	21,6 (20 °C)	51,7 (20 °C)
Dodécane	25,4 (20 °C)	52,8 (20 °C)
Hexadécane	27,5 (20 °C)	53,8 (20 °C)
Squalane	28,2 (20 °C)	52,3 (20 °C)
Myristate d'isopropyle	27,8 (20 °C)	28,6 (20 °C)
Huile d'olive	35,8 (20 °C)	31,0 (20 °C)
Polydiméthylsiloxane	21,3 (20 °C)	38,0 (20 °C)

La tension interfaciale proportionnelle à G_{Intef} tend à diminuer avec l'abaissement de la polarité de l'huile. Les émulsions ayant une taille de gouttelettes plus petite, ou une zone d'interface plus grande, ont une surface interfaciale huile/eau plus grande, et une concentration plus élevée de tensioactif est nécessaire pour maintenir la taille des gouttelettes. S'il y a un surfactant insuffisant pour couvrir la grande surface interfaciale, le système se subit à un changement pour minimiser la zone interfaciale, cela pourrait conduire à une séparation de phases.

Notion de HLB : HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) permet de choisir le surfactant en fonction du sens de l'émulsion choisie et d'estimer le rapport hydrophile/lipophile, il a été développé par Griffin en 1949. Les rôles qui peuvent être joués par les surfactants en fonction de leur HLB sont déterminés par une échelle de 1 à 20. Lorsque la valeur du HLB est élevée (HLB $\geq$ 8), la fraction hydrophile est prédominante, dans ce cas le surfactant joue un rôle d'émulsifiant H/E, par contre s'il est faible (HLB < 8) la molécule est plus lipophile qu'hydrophile et son rôle dans ce cas est émulsifiant E/H. Il existe d'autres notions d' HLB pour choisir le surfactant tels que la méthode de Davies en 1961, la méthode de Kawakami 1953 et le Diagramme Conceptuel Organique (Yamashita et al, 2017).

Concentration micellaire critique : A partir d'une certaine concentration en émulsifiant nommée concentration micellaire critique (CMC), les molécules de tensioactifs vont avoir tendance à former des agglomérats nommés micelles, comme le montre la figure I.5.

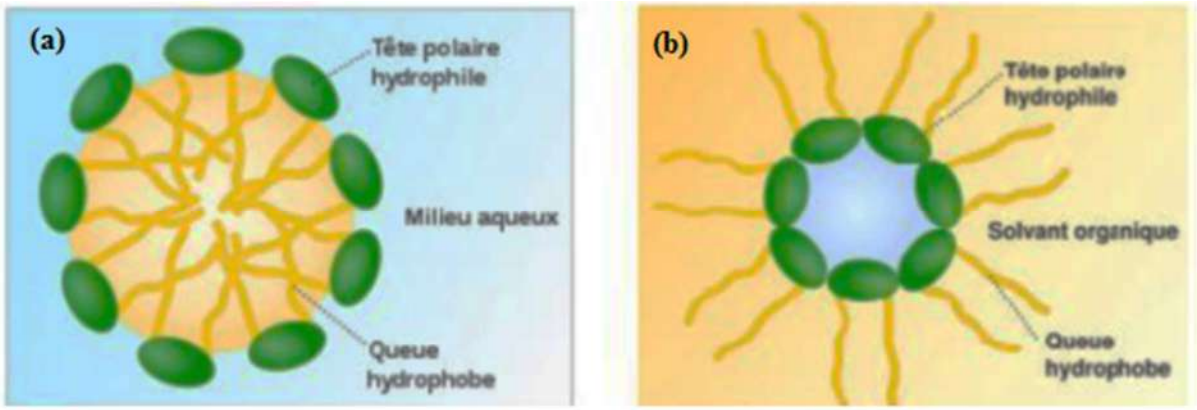


Figure I.5 : Schéma d'une micelle. (a) Micelle directe ; (b) Micelle inverse (Bognolo, 2004)

Dans la solution aqueuse, les extrémités lipophiles du surfactant sont tournées vers l'intérieur de la micelle tandis que les extrémités hydrophobes forment l'interface de la micelle avec le solvant (Bognolo, 2004). Dans un solvant organique, par exemple de l'huile, l'arrangement est inversé en présence des deux phases non miscibles, le tensioactif s'adsorbe à l'interface liquide-liquide et va ainsi modifier la tension superficielle. Cette dernière se réduite jusqu'à atteindre une valeur minimale, qu'elle conservera malgré une concentration faible en tensioactif (CMC). Le tensioactif n'est plus assez concentré pour former des micelles et remplir la totalité de la surface du liquide.

I.5 Stabilité d'une émulsion

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

Stabilité chimique : L'émulsion n'inclut aucune réaction chimique des composants de l'émulsion, qui peut modifier la stabilité physique ou perturber les propriétés applicatives (aspect, couleur, odeur, efficacité).

Stabilité microbiologique : L'émulsion ne doit pas être un milieu de culture pour levures, moisissures et germes bactériens.

Stabilité physique : Pour être stable physiquement, l'émulsion ne montre pas d'une séparation de phases, qui est provoquée soit par la coalescence, soit par un phénomène de

crémage ou de sédimentation. La stabilité physique inclut aussi une invariance de la granulométrie et le comportement rhéologique avec le temps. Les différents types d'instabilité physique sont présentés sur la figure I.6.

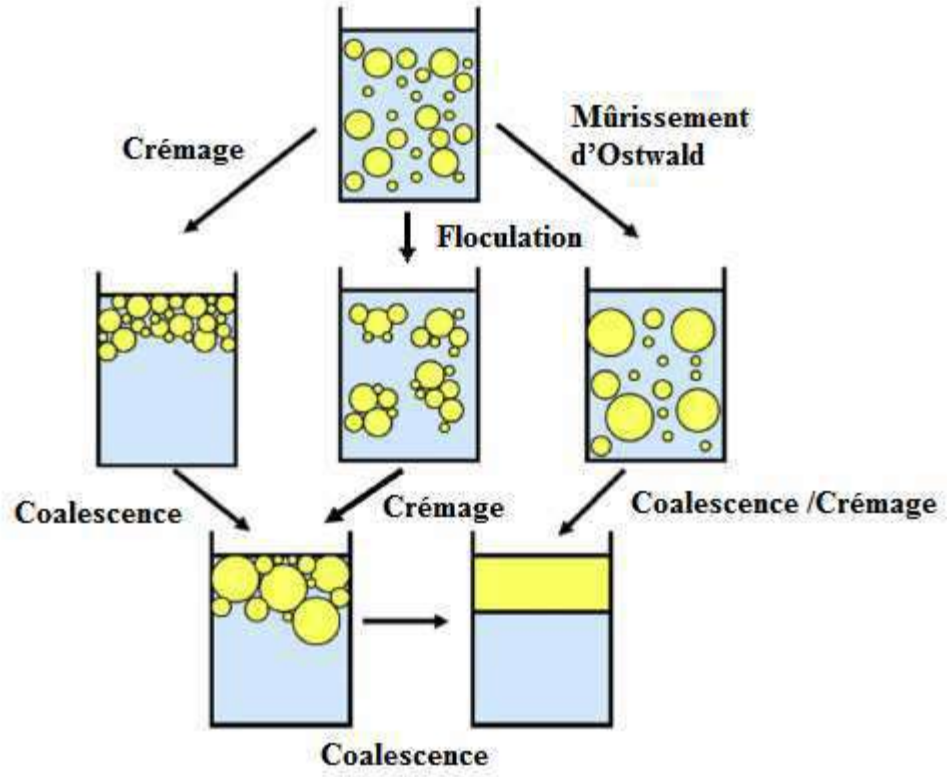


Figure I.6 : Schéma descriptif des processus d'instabilité d'une l'émulsion (Yamashita et al, 2017)

L'instabilité ou la rupture d'une émulsion peut se produire par différentes étapes fondamentales : Crémage et sédimentation, floculation, coalescence et mûrissement d'Ostwald ou diffusion moléculaire. On va les décrire dans les sections suivantes.

I.5.1 Phénomène de crémage et de sédimentation

Le crémage est un phénomène dans lequel la phase dispersée de l'émulsion flotte sur la phase continue résultant de la différence de la masse volumique (Δρ) sous l'influence de la poussée (figure I.7). Si la phase dispersée chute, le phénomène est appelé sédimentation. La vitesse de crémage est donnée par l'équation de Stokes suivante :

$$V = \frac{gr^2\Delta\rho}{\eta} \qquad (I.1)$$

Où : V est la vitesse de crémage ; g est l'accélération due à la gravité ; r est le rayon moyen des gouttelettes ; η est la viscosité de la phase continue.

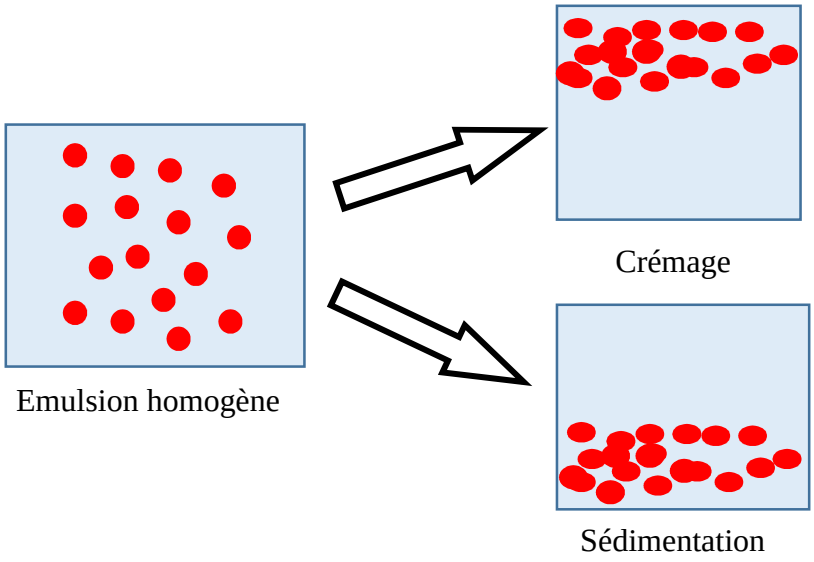


Figure I.7 : Schéma descriptif des phénomènes de crémage et de sédimentation dans une émulsion

On peut éliminer le phénomène de crémage par l'augmentation de la viscosité et la diminution de la différence de la masse volumique ($\Delta\rho$) et du rayon moyen des gouttelettes *r*.

I.5.2 Phénomène de floculation

Ce phénomène se produit en raison de l'agrégation de gouttelettes résultant d'interactions attractives, comme il est indiqué dans la figure I.8.

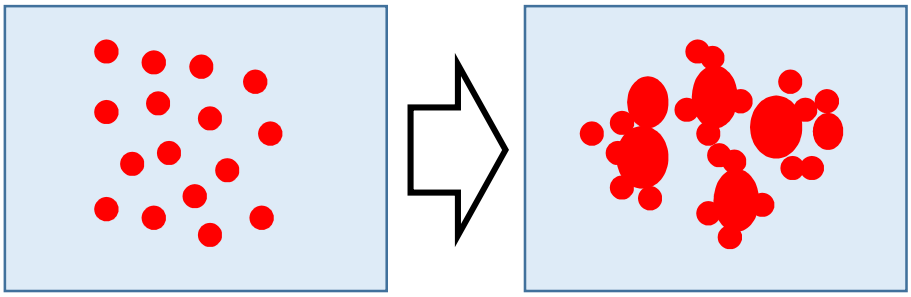


Figure I.8 : Schéma descriptif de phénomène de floculation dans une émulsion

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

I.5.3 Phénomène de coalescence

La coalescence est produite à partir des processus d'amincissement et de rupture du film liquide entre les gouttelettes résultantes de la fusion de deux ou plusieurs gouttelettes, comme il est indiqué à la figure I.9.

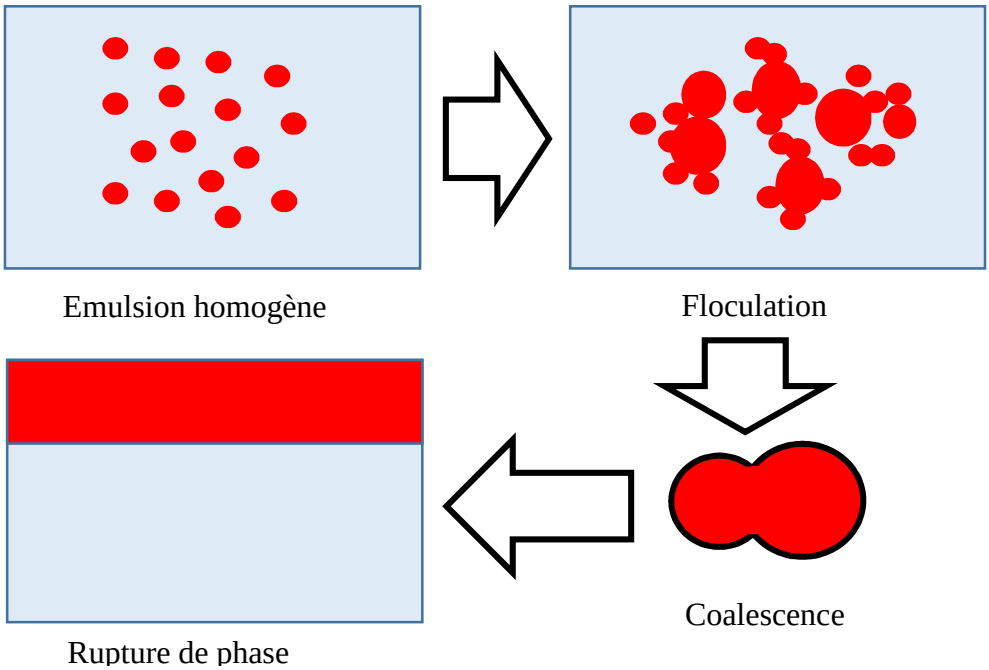


Figure I.9 : Schéma descriptif de phénomène de coalescence dans une émulsion

La limite de la coalescence est la séparation complète de l'émulsion en deux phases liquides distinctes. La force motrice de la coalescence est constituée par des fluctuations de film qui se traduisent par une approche étroite des gouttelettes, les forces de Van Der Waals étant fortes, empêchant ainsi leur séparation.

I.5.4 Mûrissement d'Ostwald ou diffusion moléculaire

Dans ce phénomène, les gouttelettes les plus petites diffusent dans les gouttelettes les plus grosses, comme le montre la figure I.10.

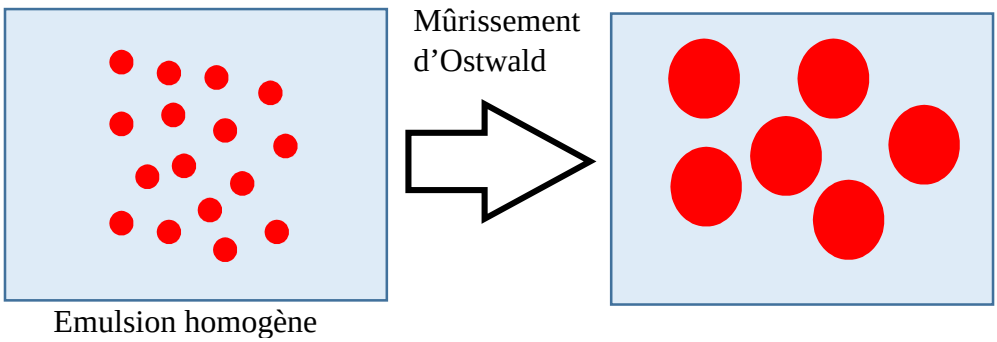


Figure I.10 : Schéma descriptif de phénomène de murissement d'Ostwald dans une émulsion

Le phénomène de Mûrissement d'Ostwald est résultant due à la différence de pression à l'intérieur des gouttes et plus particulièrement à la pression de Laplace s'exerçant à l'interface de la goutte. La pression de Laplace est proportionnelle à la tension interfaciale et inversement proportionnelle à la taille des gouttelettes. Cette pression est faible pour les grosses gouttes et très grande pour les petites gouttelettes. Les petites gouttelettes sont donc difficilement à fragmenter, d'où leur diffusion est répandue dans les plus grosses (Marcel et al. 2004).

I.5.5 Phénomène d'inversion de phase

L'inversion de phase est la transformation de l'émulsion H/E à l'émulsion E/H, ou l'inverse. Ce phénomène d'inversion de phase indiqué dans la figure I.11 peut modifier les propriétés physico-chimiques de l'émulsion. Cette dernière peut être maîtrisée en contrôlant la concentration de l'émulsion, la température, le type et la concentration de l'émulsifiant.

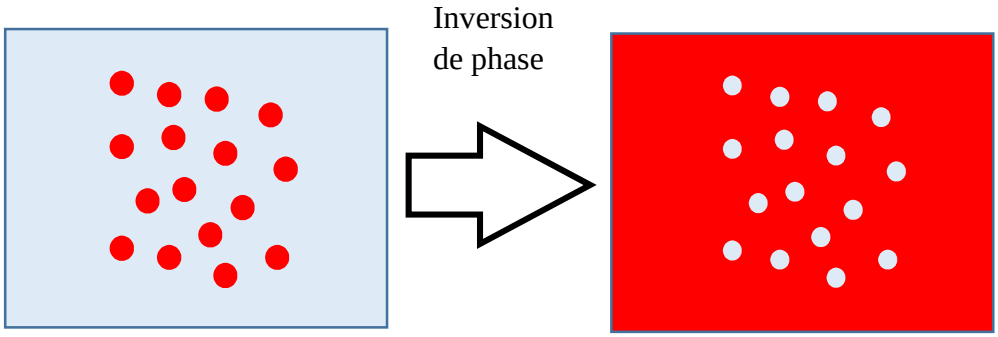


Figure I.11 : Schéma descriptif de phénomène d'inversion de phase dans une émulsion

Il existe deux types d'inversion de phase ; une inversion de phase « traditionnelle » (réversible) et une inversion de phase « catastrophique » (irréversible). L'inversion de phase a lieu généralement lors de la préparation ou de la conservation du produit. Par exemple, lorsque le taux de gouttelettes de la phase dispersée excède à 75 % (émulsion très concentrée), des inversions de phase « catastrophique » peuvent être observées.

I.6 Granulométrie des émulsions

L'étude de la taille moyenne des gouttelettes et leur distribution de la phase dispersée est importante pour maîtriser les propriétés des émulsions cosmétiques lors de leur application. Ceci est appelée étude granulométrique d'émulsion. Les caractéristiques

granulométriques ont une influence sur la viscosité de l'émulsion ainsi la cinétique de déstabilisation. Les attributs de la qualité des émulsions, tels que l'apparence, la stabilité et la rhéologie, sont fortement influencés par la taille des gouttelettes qu'ils contiennent (Friberg and Larsson, 1997, McClements, 1999). La taille moyenne de la particule gouttelette (diamètre équivalent) d'une émulsion est définie par diverses façons. Selon Allen en 1968, il existe une liste de treize paramètres pour déterminer le diamètre équivalent d'une gouttelette, en se basant sur des caractéristiques communes avec une sphère. Le choix d'une sphère comme référence est important en raison de la clarté de son diamètre. Le diamètre équivalent d'une gouttelette de la phase dispersée d'une émulsion est adopté au diamètre de la sphère. Les tailles des gouttelettes d'une émulsion sont rarement uniques, la variation des tailles est représentée sous forme d'une distribution des fréquences relatives d'une quantité, typiquement le nombre, la surface ou le volume.

La distribution de tailles des gouttelettes DTG peut être mesurée en nombre, en surface, en volume, en masse ou en intensité selon l'échantillon et la technique utilisée pour l'étude granulométrique. DTG en nombre présente le nombre relatif des gouttelettes en fonction de leurs tailles. DTG en intensité présente l'intensité relative de la lumière diffusée par les gouttelettes. DTG en masse et en volume sont les mêmes, si toutes les gouttelettes de l'échantillon ont la même masse volumique. Les diamètres moyens selon leurs distributions sont regroupés dans la relation suivante (Brittain, 2001) :

$$d_{pq} = \left[\frac{\sum n_i \, d_i^p}{\sum n_i \, d_i^q}\right]^{\frac{1}{p-q}} \qquad \text{(I. 1)}$$

Avec n_i est le nombre des gouttelettes i et d_i est le diamètre de la gouttelette
A partir de l'équation I.1, on cite quelques diamètres moyens comme suit :

d_{10} est le diamètre moyen en nombre ; d_{20} est le diamètre moyen quadratique ; d_{30} est le diamètre moyen cubique ; d_{43} est le diamètre moyen en masse ou volume ; d_{32} est le diamètre moyen surfacique ou diamètre de Sauter.

Le diamètre moyen ou diamètre de Sauter d_{32} est défini comme le diamètre d'une sphère ayant le même ratio volume/surface que la gouttelette. Il correspond aux valeurs de p = 3 et q = 2 dans l'équation I.1.

I.7 Rhéologie des émulsions

La rhéologie est la science dans laquelle les caractéristiques d'écoulement et la déformation de tout type de matériau sous l'action de contraintes y compris les gaz, les liquides et les solides, sont étudiées. Le terme rhéologie a été inclut par le scientifique américain Eugène Bingham (1878-1945) en 1920. Les études rhéologiques permettent de caractériser l'ensemble des comportements intermédiaires (fluides complexes) entre les liquides parfaits (fluides Newtoniens) et les solides purs (comportements Hookéens), c'est-à-dire le comportement des fluides non-Newtoniens. La rhéologie joue un rôle important dans la production, stockage, transport et application des produits cosmétiques. Elle fournit une caractérisation fine de la structure des émulsions au cours de vieillissement, permettant des corrélations et des interprétations moléculaires. Le comportement rhéologique d'une émulsion dépend de différents paramètres tels que la rhéologie des phases, la distribution de taille, la déformabilité des gouttes et leur interaction. Nous allons tout d'abord rappeler quelques définitions.

I.7.1 Tenseur des contraintes en cisaillement simple

La représentation des contraintes et des déformations sous forme tensorielle est indispensable. Les lois de comportement des émulsions sont des relations tensorielles entre contrainte et déformation. Le tenseur de contrainte peut s'écrire en deux termes. Le premier terme présente la pression au sein du fluide (pression hydrostatique) et le deuxième présente le déviateur des contraintes qui se rapporte aux contraintes tendant à déformer le fluide.

$$\bar{\bar{\sigma}} = -p.\bar{\bar{I}} + \bar{\bar{T}} \qquad (\text{I}.2)$$

Avec : $\bar{\bar{\sigma}}$ est le tenseur de la contrainte ; p est la pression ; $\bar{\bar{I}}$ est la tenseur identité ; $\bar{\bar{T}}$ est le déviateur des contraintes.

En cas d'écoulement d'une émulsion, les couches du fluide se déplacent les unes par rapport aux autres, la vitesse est différente d'un point à un autre. Le tenseur des gradients de vitesses $\bar{\bar{\nabla}}u$ est par conséquent non nul. Les efforts en traction ou en compression sont présentés aux éléments de la diagonale de $\bar{\sigma}$, et les autres éléments représentent des efforts associés au cisaillement.

La loi de comportement est donnée par :

$$\bar{\bar{D}} = \frac{1}{2}\left(\bar{\bar{\nabla}}u + \left(\bar{\bar{\nabla}}u\right)^{T}\right) \qquad (\text{I}.3)$$

$\bar{\bar{D}}$ Tenseur des taux de déformation.

La loi de comportement pour un fluide Newtonien qui est alors une relation biunivoque entre la contrainte et le taux de cisaillement :

$$\bar{\bar{T}} = -2\eta\bar{\bar{D}} \qquad (I.4)$$

Où η est la viscosité dynamique du fluide.

Généralement, la forme tensorielle de la loi de comportement est trop compliquée pour la caractériser expérimentalement. Effectuer des écoulements simples (mouvement laminaire) permettant de sortir une forme des tenseurs plus simple (c'est l'objet de la rhéométrie). L'exemple de cisaillement entre deux plans parallèles est présenté sur la figure I.12, l'un est fixé et l'autre est en translation.

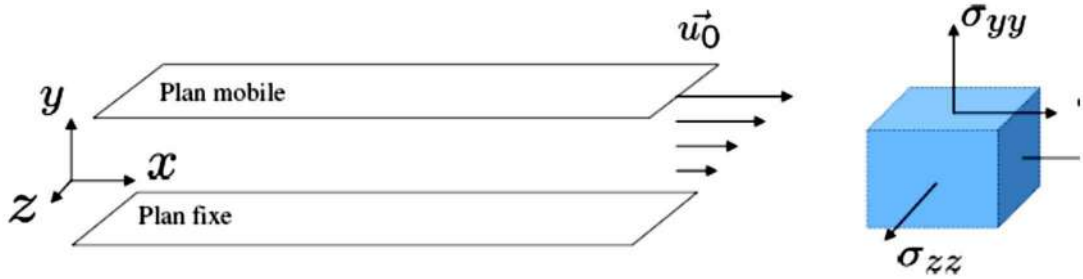


Figure I.12 : Cisaillement simple entre deux plans parallèles

Le fluide constitue des couches infiniment minces, la déformation du fluide est effectuée par le glissement des couches les unes par rapport aux autres, sans transfert de matière entre les couches. Il en résulte des forces de cisaillement à la surface de chaque couche. On obtient alors :

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p & T_{xy} & 0 \\ T_{xy} & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix} \qquad (I.5)$$

et

$$\bar{\bar{D}} = \frac{\dot{\gamma}}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (I.6)$$

Avec : σ_{xy} est la contrainte de cisaillement, qui représente le rapport des forces de cisaillement à l'unité de surface. $\sigma = \sigma_{xy}\ (ou\ \sigma = T = T_{xy});$

$\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement ou le gradient de vitesse, tel que au point de contact avec le plan fixe, la vitesse $u_{(y=0)}$ est nulle. Au point de contact avec le plan mobile où $y = e,$ la vitesse est u_0.

Considérons un élément de volume très petit trouvé à l'instant t = 0 à une distance *y* du plan fixe. A un instant t ultérieur, ce volume aura parcouru une distance d(x,t). Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est définie par :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial d(y,t)}{\partial t}\right) = \frac{\partial u(y,t)}{\partial y} \qquad (I.7)$$

La viscosité dynamique du fluide dans ce cas du cisaillement simple est donnée par :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \qquad (I.8)$$

C'est une grandeur caractéristique du fluide.

I.7.2 Comportement rhéologique des fluides

Le comportement rhéologique des fluides se fait expérimentalement grâce au rhéomètre, par l'écoulement d'un fluide en régime permanant, reliant la contrainte de cisaillement σ au gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ comme le montre la figure I.13.

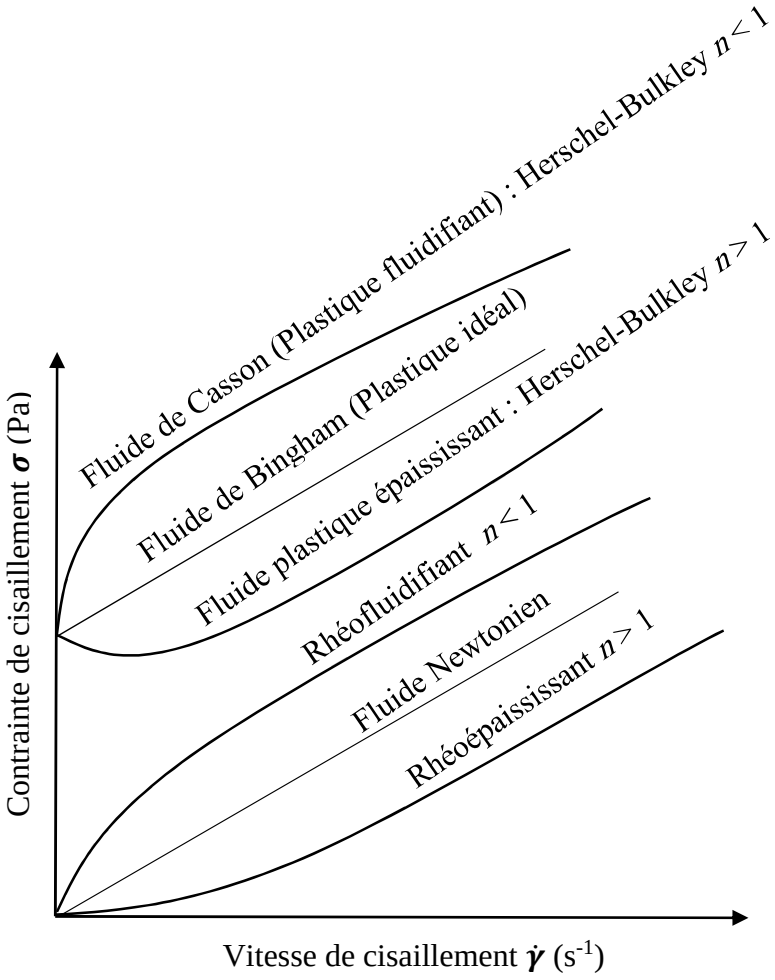


Figure I.13 : Rhéogramme illustre les lois de comportements rhéologiques des fluides

Le rhéogramme obtenu permet de caractériser le comportement du fluide étudié. On distingue deux types de fluides, les fluides Newtoniens et les fluides non-Newtoniens

I.7.2.1 Les fluides Newtoniens

Dans les fluides Newtoniens, la variation de la contrainte de cisaillement σ en fonction du gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ est sous forme d'une droite qui passe par l'origine :

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \qquad (I.9)$$

En plus, la viscosité apparente n'est pas influée par la variation du gradient de cisaillement.

I.7.2.2 Les fluides non-Newtoniens

Dans le cas des fluides non-Newtoniens dont les propriétés ne dépendent pas du temps, une relation non linéaire combine la contrainte de cisaillement et le gradient de cisaillement (vitesse de déformation) $\sigma = f(\dot{\gamma})$ peut s'écrire en loi de puissance. Cette loi permet de décrire la rhéofluidification, le rhéoépaississement ou la viscoplasticité d'un nombre maximal de fluides. La viscosité apparente dans ce type de fluides est influée par la variation de la vitesse de déformation.

***Les fluides rhéofluidifiants ou rhéoépaississants* :** Ces fluides ont une viscosité apparente variable en fonction de la vitesse de cisaillement. En effet, elle est décroissante pour les fluides rhéofluidifiants et croissante pour les fluides rhéoépaississants.

La contrainte de cisaillement en fonction de gradient de cisaillement est décrite par la loi de puissance dite loi d'Ostwald-de-Waele :

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \qquad (I.10)$$

Avec : k est le coefficient de consistance du fluide ; *n* est l'indice de viscosité.

Si ($n < 1$), le fluide a un comportement rhéofluidifiant et la viscosité apparente décroît quand le gradient de vitesses augmente. Si ($n > 1$), le fluide a un comportement rhéoépaississant, et la viscosité apparente croît avec le gradient de vitesses. Si ($n = 1$), alors dans ce cas, on retrouve la loi de comportement d'un fluide Newtonien.

Bien que le modèle d'Ostwald-de-Waele a la possibilité de résoudre un grand nombre de problèmes d'écoulement de fluides non-Newtoniens, mais il reste toujours des difficultés pour décrire le comportement de fluides à des très faibles ou à des très fortes vitesses de cisaillement. Réellement, le comportement rhéofluidifiant ou rhéoépaississant ne l'est que pour une certaine gamme de vitesse de cisaillement comme il est indiqué dans

la figure I.14 (Quemada, 2006). On observe aussi un comportement Newtonien pour les faibles vitesses de cisaillements, avec un éventuel plateau de viscosité η_0 nommée viscosité à cisaillement nul. Et pour des vitesses de cisaillements élevées, il y un plateau de viscosité η_∞ nommée viscosité à cisaillement infini.

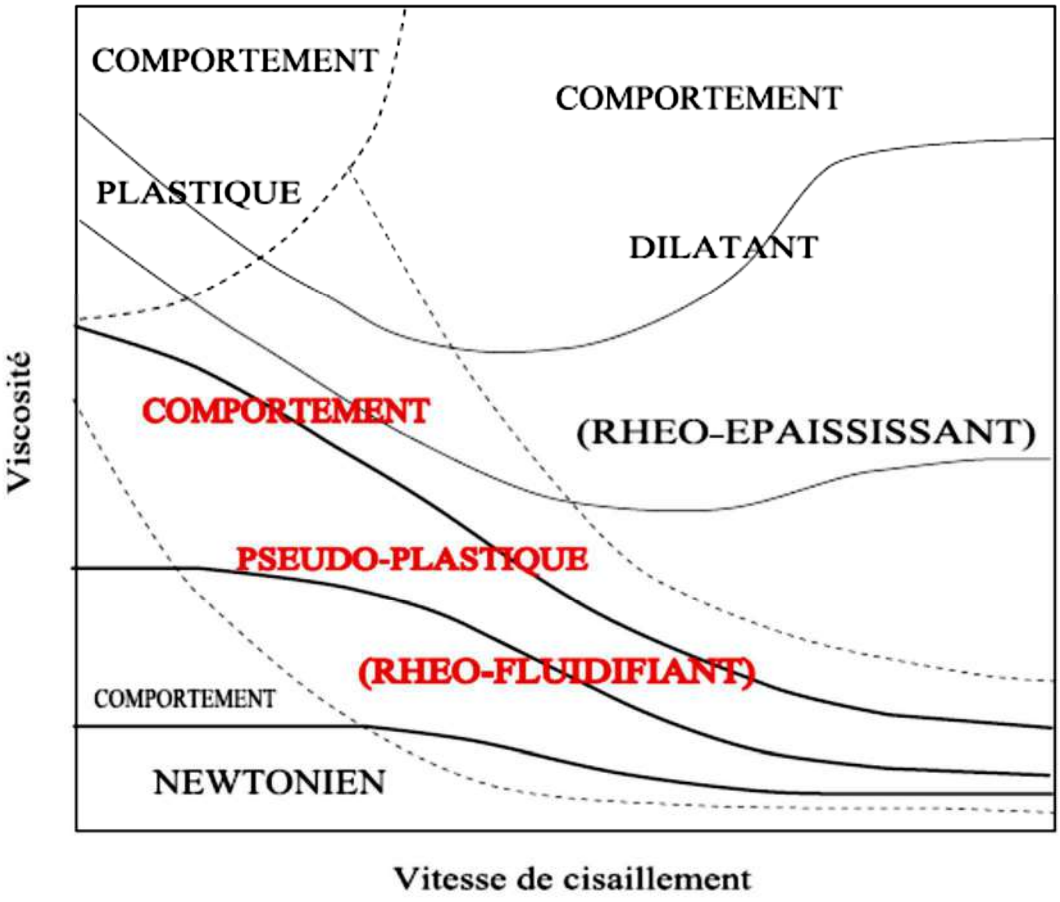


Figure I.14 : Les types de comportements rhéologiques réels (Quemada, 2006)

Il existe d'autres modèles qui prennent en compte ces plateaux Newtoniens de viscosité à cisaillements nul et infini (Barnes, 1999. Couarraze et al. 1983), tels que le modèle de Carreau-Yassuda, de Cross et d'Ellis (Bird et al. 1987).

Modèle de Carreau-Yassuda

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = (1 + (\lambda_1 \dot{\gamma})^b)^{(n-1)/b} \qquad \text{(I. 11)}$$

Modèle de Cross

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda_1 \dot{\gamma})^n} \qquad \text{(I. 12)}$$

Modèle d'Ellis

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda_2 \sigma)^n} \quad \text{(I. 13)}$$

Avec ; η_0 et η_∞ sont respectivement la viscosité à cisaillement nul et infini, λ_1 est un temps caractéristique de relaxation, *b*, λ_2 et *n* sont des constantes et σ est la contrainte.

I.7.2.3 Comportement rhéologique des fluides à contrainte seuil

Le modèle d'Oswald-de Waele, de Carreau-Yassuda, de Cross ou d'Ellis présentent des comportements de fluides sans contraintes seuil. Pour les fluides à contraintes seuil, il intervient un paramètre supplémentaire dans les modèles appelé contrainte seuil σ_0. Au-dessous de cette valeur de contrainte, le matériau se comporte comme un solide élastique et la vitesse de cisaillement reste nulle pendant le temps d'application. Lorsque la contrainte appliquée est supérieure à cette valeur, le matériau se comporte comme un fluide visqueux.

L'interprétation de la contrainte seuil est liée à l'organisation microstructurelle du matériau. L'émulsion est une dispersion de microstructures. Lorsque la dispersion est concentrée, il existe alors un réseau d'interactions fortes à travers l'ensemble de la suspension, c'est le cas de rupture de réseau. Cela provoque l'écoulement de la suspension. Les modèles les plus utilisés pour caractériser le comportement des fluides à contrainte seuil sont : le modèle de Bingham (1922), le modèle d'Herschel-Bulkley (1926) qui généralise le modèle de Bingham, et le modèle de Casson (1959) qui sont indiqués dans la figure I.13 (Oswald, 2005).

I.7.2.3.1 Modèle de Bingham

Les fluides de Bingham ont une contrainte seuil, au-delà de cette contrainte, ils se comportent comme des fluides Newtoniens, comme le montre la relation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 + \eta_{pl} \,.\, \dot{\gamma} \quad \text{(I. 14)}$$

Avec η_{pl} est la viscosité plastique. Les peintures à huile étudiées par Bingham présentent un exemple de ce type de fluides. La viscosité apparente dans ce cas décroit avec la vitesse de cisaillement, il s'agit d'un comportement plastique idéal.

I.7.2.3.2 Modèle d'Herschel-Bulkley

Le modèle d'Herschel-Bulkley a une contrainte seuil et un indice d'écoulement qui caractérise le fluide en comportement fluidifiant ou en comportement épaississant, comme le montre la relation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 + k \,.\, \dot{\gamma}^n \qquad (I.15)$$

Avec *k* est un facteur de consistance du fluide et *n* est l'indice d'écoulement.

Les fluides dans ce cas ont un comportement non idéal, ils sont décomposés en deux types en fonction de l'indice d'écoulement *n*. Si $n < 1$ le fluide a un comportement plastique fluidifiant, si $n > 1$ le fluide a un comportement plastique épaississant, ceci est illustré dans la figure I.13. Ce comportement provient du déplacement des chaines des polymères d'un tube formé par les chaines environnantes, la viscosité de polymère est due au frottement de la chaine sur les parois de tube (Cognard, 2000). On site par exemples : les boues, les pâtes dentifrices, pâte à pain, crèmes etc...

Il existe d'autres modèles dans la littérature avec différents paramètres phénoménologiques ou d'ajustement (Roberts et al. 2001), (Mendes et Dutra, 2004). Le comportement rhéologique le plus fréquemment utilisé pour les émulsions de types crèmes cosmétiques, c'est comme la crème utilisée dans notre étude, est le comportement rhéofluidifiant ou viscoplastique (plastique fluidifiant). Ceci est pour faciliter leur application sur la peau. Les informations caractéristiques aux propriétés d'écoulement d'émulsions de types crèmes cosmétiques permettent aussi aux techniciens de savoir la façon de pomper le produit en usine ou encore l'impression sensorielle perçue par le consommateur lorsqu'il utilisera le produit (Dartnell et al. 1991).

I.7.3 Fluides thixotropes

Les émulsions cosmétiques ont une autre propriété de comportement intéressante appelée thixotrope, illustrée dans la figure I.15, lors d'application d'une valeur constante de cisaillement pendant un temps donné.

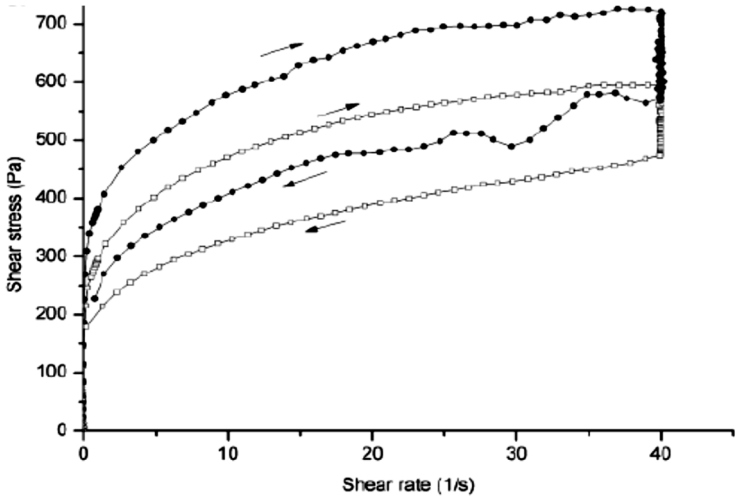


Figure I.15 : Phénomène de thixotropie pour deux émulsions cosmétiques E/H (Lukic et al. 2012)

La viscosité varie avec le temps, lorsque celle-ci décroît, le fluide est dit thixotrope, si la valeur de la viscosité initiale est récupérée après un temps de repos (Barnes, 1997). La courbe d'écoulement obtenue de la contrainte de cisaillement en fonction de vitesse de cisaillement effectué un balayage croissant puis décroissant, présente alors une hystérésis entre la montée et la descente de la courbe. L'aire comprise entre les deux courbes est proportionnelle à l'ampleur de cette propriété.

I.7.4 La viscoélasticité

Lorsqu'une émulsion cosmétique soumis à une déformation, sa réponse est intermédiaire entre le comportement élastique d'un solide idéal et un fluide visqueux Newtonien régie par les lois données dans le tableau I.2. C'est la propriété viscoélastique.

Tableau I.2 : Equations linéaires de comportement de systèmes idéaux

Loi de Newton Pour un liquide parfait	**Loi de Hooke** Pour un solide parfait
$\sigma = \eta.\dot{\gamma}$ σ : contrainte (Pa) η : viscosité du liquide (Pa.s) $\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement (s^{-1})	$\sigma = \eta.\gamma$ σ : contrainte (Pa) G : module élastique du solide (Pa) γ : déformation (%)

L'étude de cette propriété est effectuée en régime statique par l'application d'une contrainte constante (essais de fluage-recouvrance) et en régime dynamique (essais en oscillation) (Tadros, 1996, 2004).

I.7.4.1 Régime statique

L'étude de comportement viscoélastique des émulsions cosmétiques dans le régime statique est effectuée via le test de fluage-recouvrance. La première étape de test correspond au fluage et est déterminée par l'application d'une contrainte constante à l'échantillon pendant un temps donné, dont la déformation est suivie en fonction du temps. La deuxième étape consiste à supprimer la contrainte appliquée où la déformation est à nouveau enregistrée en fonction du temps afin d'obtenir la courbe de recouvrance.

Test de fluage : Le test de fluage permet de générer une courbe de complaisance en fonction du temps correspond à la déformation du fluide *J(t)*, ce qui est déterminé par la déformation γ(t) divisée par la contrainte appliquée σ_0.

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} \qquad (I.16)$$

Lorsqu'une contrainte est imposée à un solide parfait purement élastique, une déformation est créée immédiatement, d'une valeur constante et proportionnelle à la contrainte. Cette déformation est annulée juste après la suppression de la contrainte. La déformation élastique est donc instantanée et totalement récupérable. Un solide parfait est modélisé par un ressort de complaisance élastique *J*, qui représente l'inverse du module élastique de Hooke G. Pour un liquide purement visqueux, sa déformation croît d'une façon linéaire avec le temps lorsqu'il est soumis à une contrainte constante, le matériau s'écoule ainsi éternellement. La modélisation d'un liquide purement visqueux se fait par un amortisseur de viscosité η_0. Les modèles les plus couramment utilisés pour modéliser les propriétés viscoélastiques des émulsions de type crèmes cosmétiques sont le modèle de Maxwell, schématisé dans la figure I.16a, et le modèle de Kelvin-Voigt, schématisé dans la figure I.16b. Ils combinent un ressort et un amortisseur associés en série pour le premier et en parallèle pour le deuxième.

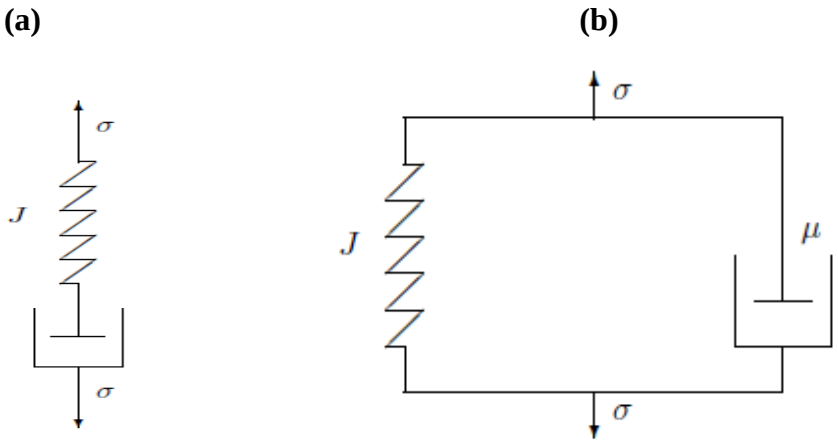


Figure I.16 : Schema représentatif du (a) modèle de Maxwell et du(b) modèle de Kelvin-Voigt

Il existe un autre modèle qui combine les deux modèles précédents (Maxwell et Kelvin-Voigt) appelé modèle de Burger (Sherman, 1970) comme la montre la figure I.17. Il se compose d'une association en série de l'unité de Maxwell et l'unité de Kelvin-Voigt présentée dans le schéma de la figure I.17a. Ce modèle est largement utilisé pour caractiriser la viscoélastisité des émulsions dans le domaine alimentaire (Das and Ghosh, 2006; Dolz et al., 2008; Yilmaz et al., 2012) et dans le domaine cosmétique (Lorenzo et al., 2012; Korhonen et al., 2002).

La fonction de fluage *J(t)* du modèle de Burger est spécifiée par la relation suivante :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} = J_0 + J_1\left[1 - \exp\left(\frac{-t}{J_1\eta_1}\right)\right] + \frac{t}{\eta_0} \qquad \text{(I. 17)}$$

Où J_0 et J_1 étant respectivement les inverses des modules élastiques G_0 et G_1 des ressorts des unités de Maxwell et Kelvin-Voigt, et η_0 et η_1 étant les viscosités associées aux amortisseurs des deux unités.

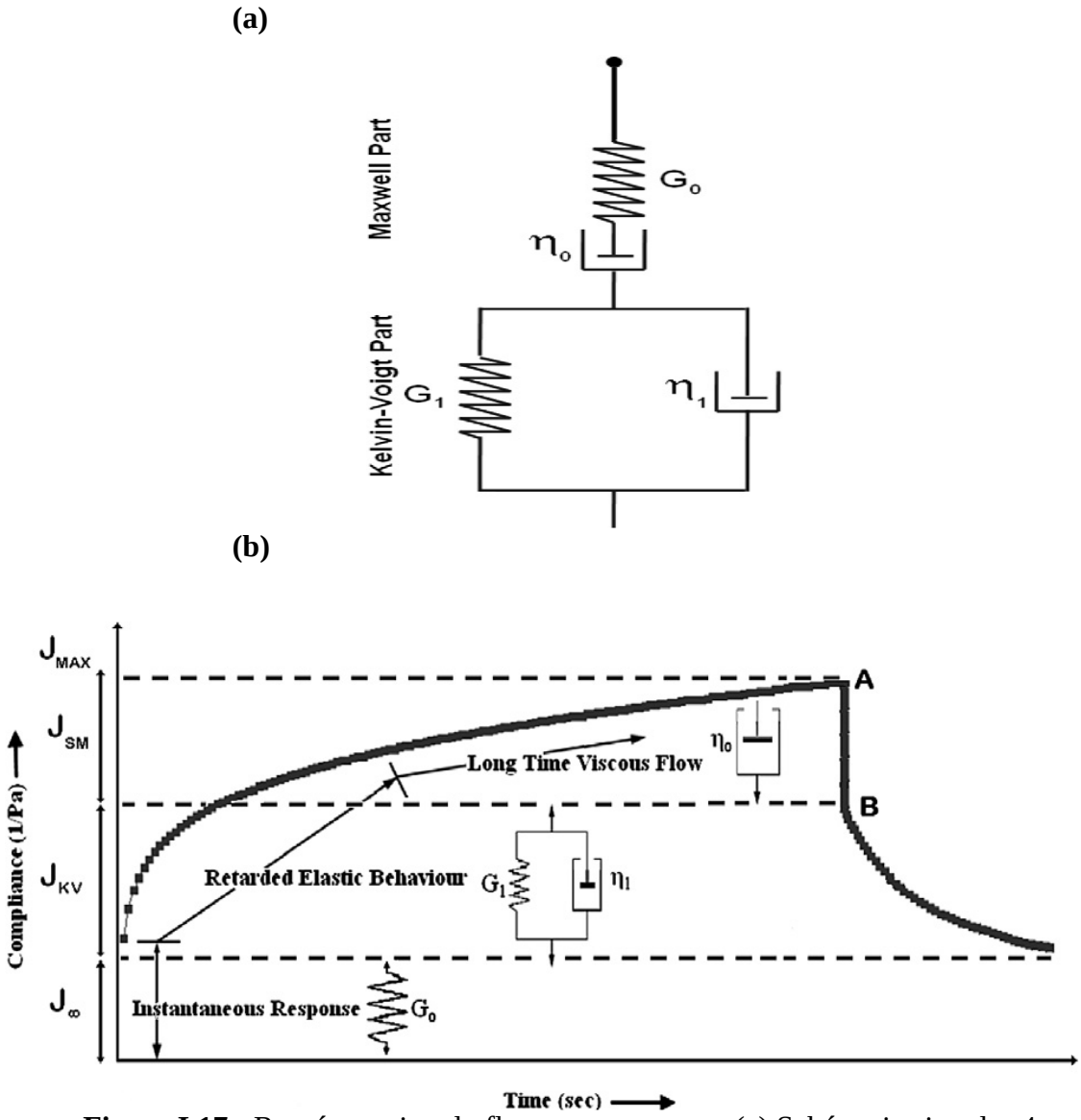


Figure I.17 : Représentation du fluage – recourance (a) Schématisation des 4 éléments du modèle de Burger. (b) Courbe typique de fluage-recouvrance modélisée par le modèle de Burger (Yilmaz et al. 2012)

A partir du shéma de la figure I.17b, la partie fluage comprend trois variations : la première variation est la complaisance J_0, ce qui représente la variation instantanée de l'élasticité G_0 (ressort de l'unité de Maxwell). La deuxième variation J_1, partie courbée du graphe, est assez rapide avec le temps, représente l'élasticité retardée de l'unité de

Kelvin-Voigt. La troisième variation, représentée par la pente $1/\eta_0$, est linéaire avec le temps. Ce régime correspond à un écoulement permanent Newtonien, dû à l'amortisseur de l'unité de Maxwell.

La discription de la structure interne de l'émulsion est déterminée par l'obtention des valeurs des paramètres du modèle de Burger J_0, J_1, η_0, η_1.

Test de recouvrance : La réponse de recouvrance du système après la suppression de la contrainte présente des caractéristiques différentes de celles du fluage. La courbe de la recouvrance tend vers l'infini. La complaisance de cette phase est déterminée par l'équation suivante :

$$J(t) = J_\infty + J_{KV} \exp(-Bt^C) \qquad (I.18)$$

Où B et C sont des constantes caractérisant la vitesse de recouvrance du système.

La partie recouvrance se divise en trois parties :

- La première partie est quasi instantanée (J_{SM}), correspondant au ressort de l'unité de Maxwell.
- La deuxième partie est dite recouvrance retardée J_{KV}, elle est plus lente de manière exponentielle et tend vers une asymptote à des temps très longs. Elle correspond à l'unité de Kelvin-Voigt.
- La troisième partie est dite résiduelle (J_∞), due au glissement de l'amortisseur de l'unité de Maxwell, correspond à une déformation permanente irréversible.

La recouvrance instantanée J_{SM} est déterminée par la relation suivante :

$$J_{SM} = J_{max} - (J_\infty + J_{KV}) \qquad (I.19)$$

Avec J_{max} est la complaisance maximale.

Taux de recouvrance : Le taux de recouvrance de chaque élément du modèle de Burger peut être déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$J_{Elément}\% = \left(\frac{J_{Elément}}{J_{max}}\right) \times 100 \qquad (I.20)$$

$J_{Elément}$ peut être J_{SM}, J_{KV} ou J_∞.

Finalement le taux de recouvrance % R est déterminé par la relation suivante :

$$\% R = \left(\frac{J_{max} - J_\infty}{J_{max}}\right) \times 100 \qquad (I.21)$$

La figure I.18 présente un exemple des tests de fluage-recouvrance appliqués sur l'émulsion H/E de soin pour différentes valeurs contraintes (Tadros et al. 2008). Ce test est destiné pour déterminer la valeur de la contrainte critique.

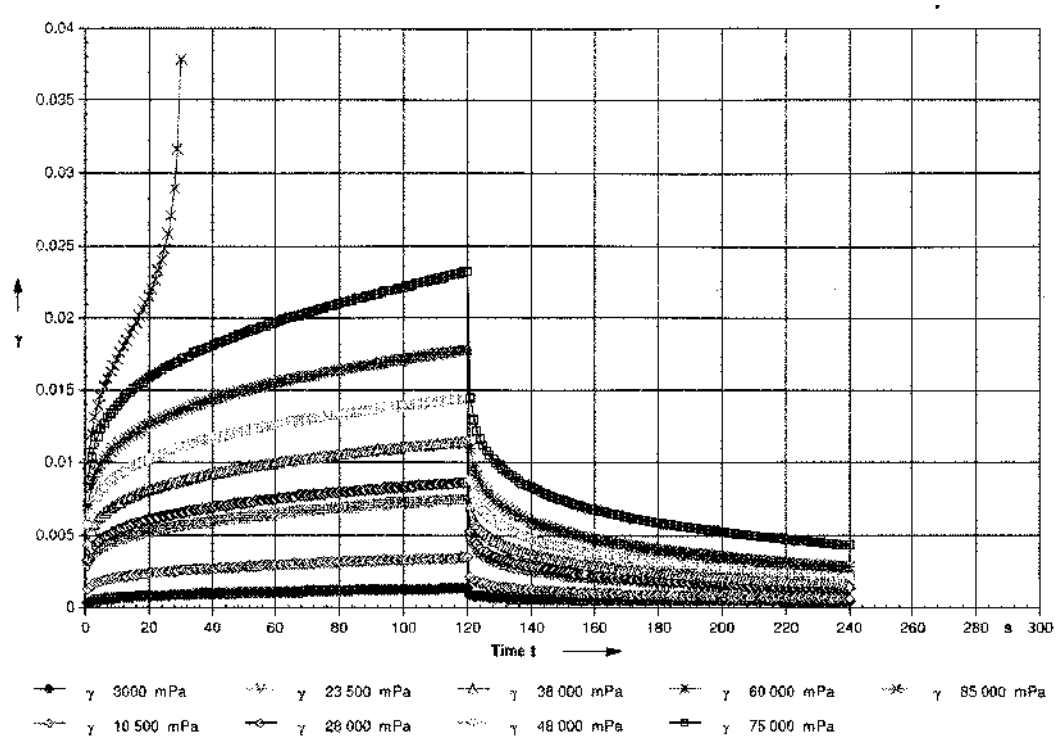


Figure I.18 : Courbes de fluage-recouvrance obtenues pour un beurre de soin d'émulsion H/E (Tadros et al. 2008)

Le test de fluage-recouvrance permet d'obtenir une caractérisation complète des propriétés viscoélastiques des émulsions type crème cosmétique, sollicitées de manière statique. Cette caractérisation permet la détermination de la contrainte seuil d'écoulement qui traduit le début de rupture de la structure de l'émulsion laissant place à la viscosité du système qui commence à diminuer (Tadros et al. 2008). C'est la limite du domaine linéaire viscoélastique et est déterminée par des tests successifs de fluage-recouvrance à des contraintes fixes croissantes. La contrainte seuil de l'émulsion considérée selon la figure I.18 est estimée à la valeur 75 Pa.

I.7.4 2 Régime dynamique

Nous avons présenté l'étude de la propriété viscoélastique des émulsions de type crème cosmétique en régime statique, il existe d'autre méthode qui présente un intérêt fondamental et qui consiste à étudier le comportement viscoélastique du matériau de façon dynamique. Les tests dynamiques permettent une identification extrêmement précise de la structure de l'émulsion au repos, en impose à l'émulsion un mouvement harmonique de faible amplitude. Ceci est réalisé dans un rhéomètre oscillant en déterminant les grandeurs viscoélastiques telles que les modules dynamiques. Le test est effectué dans le domaine linéaire, correspondant au domaine de déformations pour lequel

le matériau peut être déformé sans modification de sa structure microscopique. Les amplitudes de la contrainte et de la déformation dans ce domaine restent proportionnelles pour les faibles déformations. La déformation sinusoïdale produite en fonction de la fréquence ω et l'amplitude γ_0 s'écrit alors :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t) \quad \text{(I. 22)}$$

De plus, la contrainte correspondante σ oscille à la même fréquence mais est déphasée d'un angle δ par rapport à la déformation sinusoïdale imposée. S'écrit par la relation suivante :

$$\sigma\,(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad \text{(I. 23)}$$

Si l'angle de déphasage est nul impliquant le comportement d'un solide élastique pur, si l'angle de déphasage est π/2 correspond au comportement d'un liquide visqueux pur, si l'angle de déphasage est compris entre 0 et π/2 correspond au comportement d'un liquide viscoélastique.

L'angle de déphasage est 45°, le comportement du fluide dans ce cas est entre un solide parfait et un liquide parfait, et les composantes visqueuse et élastique ont les mêmes points. Pour faciliter les calculs, il est important d'utiliser des grandeurs complexes. La déformation et la contrainte complexes respectivement sont écrites alors :

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad \text{(I. 24)}$$

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t+\delta)} \quad \text{(I. 25)}$$

Le module de cisaillement complexe G* est déterminé via la relation suivante :

$$\sigma^* = G^*\gamma^* = (G' + iG'')\gamma^* \quad \text{(I. 26)}$$

$$G^* = (G' + iG'') \quad \text{(I. 27)}$$

Avec G' est le module de conservation (élastique) et G" est le module de perte (visqueux). Ils sont donnés par :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} cos\ \delta \quad \text{(I. 28)}$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} sin\ \delta \quad \text{(I. 29)}$$

et $$tan\ \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{(I. 30)}$$

La viscosité dynamique est donnée par :

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{(I. 31)}$$

Dans le cadre de notre travail, deux types d'expériences sont réalisées, l'une est un balayage en déformation (**strain sweep**) et l'autre un balayage en fréquence (**frequency sweep**). Dans le cas d'expérience de balayage en déformation (**strain sweep**), cette expérience a pour but de déterminer la limite de la région viscoélastique linéaire (LVR) démontrée dans la figure I.19, où le matériau ne perd pas le caractère solide. Ceci est effectué à une température et fréquence constantes et en augmentant la déformation par des petits pas. Dans ce domaine, les modules G' et G" sont indépendants de la variation de déformation et G'> G". La limite du domaine linéaire est déterminée lorsque le module élastique G' perd 10 % de sa valeur au plateau (Korhonen et al. 2002). La contrainte dans ce point appelée contrainte critique permet d'évaluer le seuil d'écoulement.

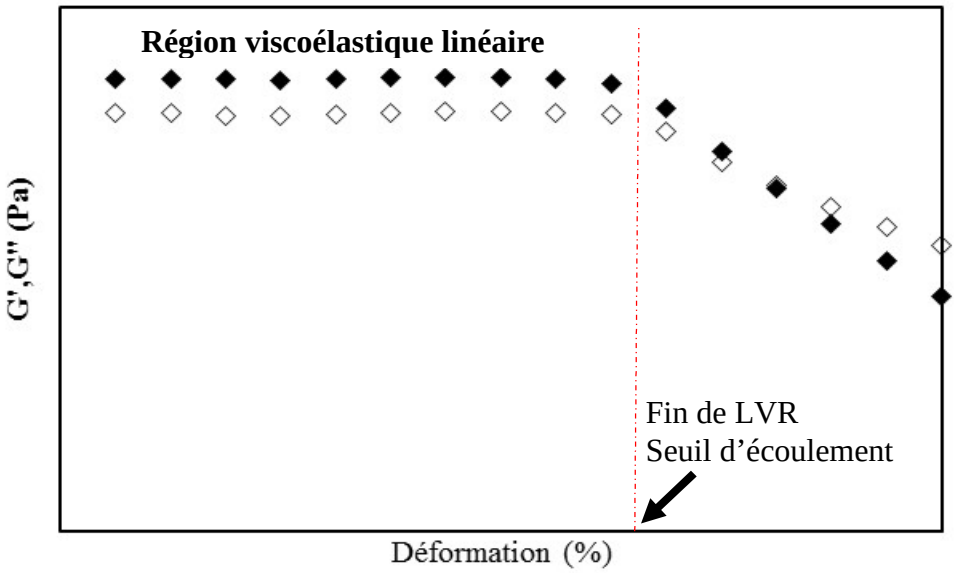


Figure I.19 : Détermination de la région viscoélastique linéaire (LVR)

L'expérience de balayage en fréquence est effectuée directement après la première expérience à une amplitude de signal fixée et choisie dans le domaine linéaire. Les modules G' et G" sont enregistrés avec la variation de fréquence. Ce qui permet d'avoir des informations sur les caractéristiques physiques du matériau.

Des temps de relaxation (fréquences particulières où G' = G", où la courbe G' atteint un maximum en même temps que la courbe G" passe par un point d'inflexion) sont déterminés. Ils correspondent aux temps que mettent les interactions à se régénérer après la perturbation oscillatoire. Plus les temps de relaxation sont courts, plus les interactions sont fortes, donc plus le comportement du matériau est élastique.

Chapitre II

Les huiles végétales

Les huiles végétales sont extraites à partir des graines et des fruits des plantes oléagineuses par expression à froid. Leur consommation fait partie de la vie nourricière, cosmétique et pharmaceutique de l'homme, elles représentent la source d'énergie la plus importante pour l'organisme. Les huiles végétales sont riches et variées en vitamines et acides gras, qui sont essentiels pour l'alimentation humaine. Leur usage est aussi valorisé en cosmétique et pharmaceutique, elles protègent et réparent les tissus cutanés, favorisent la pénétration et limitent les risques d'irritation cutanée ou de brûlure. Elles représentent des effets « thérapeutiques » à part entière (anti-inflammatoire, cicatrisante, anti-infectieuse, etc.). Les huiles végétales ne présentent pas en règle générale de toxicité, alors, leur application sur la peau est possible pour les enfants, les enceintes et les allaitantes.

II.1 Définition et historique

Le mot « huile » désigne les triglycérides qui se trouvent à l'état liquide à température ambiante. Les triglycérides entrent dans les composants de nombreuses plantes, notamment les plantes légumineuses (arachide, soja), les fruits (amande, olive, palme, pépins de raisin), les graines de (colza et tournesol), les céréales (maïs) et le coton. La formule générale des triglycérides s'écrit comme suite :

$$\begin{array}{l} CH_2 — OCOR_1 \\ | \\ CH — OCOR_2 \\ | \\ CH_2 — OCOR_3 \end{array}$$

Où R_1, R_2 et R_3 sont des chaînes carbonées d'acides gras

Les huiles végétales sont solubles dans les solvants organiques non-polaires et insolubles dans l'eau. Elles sont des composés organiques non-volatiles, hydrophobes et parfois amphiphiles (Latham, 2001).

Les huiles végétales sont classées en deux types, les premiers types sont les huiles végétales fluides comprenant l'huile d'arachide, de colza, de germe de maïs, de tournesol, de soja et d'olive. Les deuxièmes types sont les huiles végétales concrètes (graisse) comprenant l'huile de coprah (provenant de la noix de coco) et l'huile de palme (Uzzana, 1992).

L'utilisation des huiles végétales est commencée dès la préhistoire, essentiellement pour l'éclairage, les rites spirituels et les soins du corps. Les premières huiles qui sont trouvées à l'Ouest méditerrané et à l'Est d'Asie sont l'huile d'olive et l'huile de sésame environ 3 millénaires avant notre ère. L'extraction de ces huiles s'effectuée avec une faible force

mécanique fournissant par l'être humain ou l'animal de trait et n'exigeait aucune cuisson préalable. Elles resteront pendant longtemps les seules huiles comestibles. Ensuite, s'ajouteront les huiles de fruits secs (noix, noisette, pistache, etc.), des fruits de divers palmiers, cocotier, noix de palme, noix palmiste et plus récemment, celles des graines de moutarde, de colza et de coton. Avec l'avènement de l'ère industrielle, des procédés de raffinage utilisant une simple pression à froid pour l'extraction des huiles végétales (soya, maïs, pépins de raisin). Puis avec l'industrialisation, il a été inventé le procédé de pressage à chaud permettant de presser plus vite des graines qui ont impossible à presser comme le soya, le maïs et les pépins de raisin (Julien, 1969).

II.2 Compositions chimiques des huiles végétales

Les huiles végétales sont composées de nombreux constituants représentées par des fractions saponifiable allant de 98 jusqu'à 99 % et insaponifiable allant de 1jusqu'à 2 %. Les constituants composés les huiles végétales sont résumés dans l'organigramme de la figure II.1

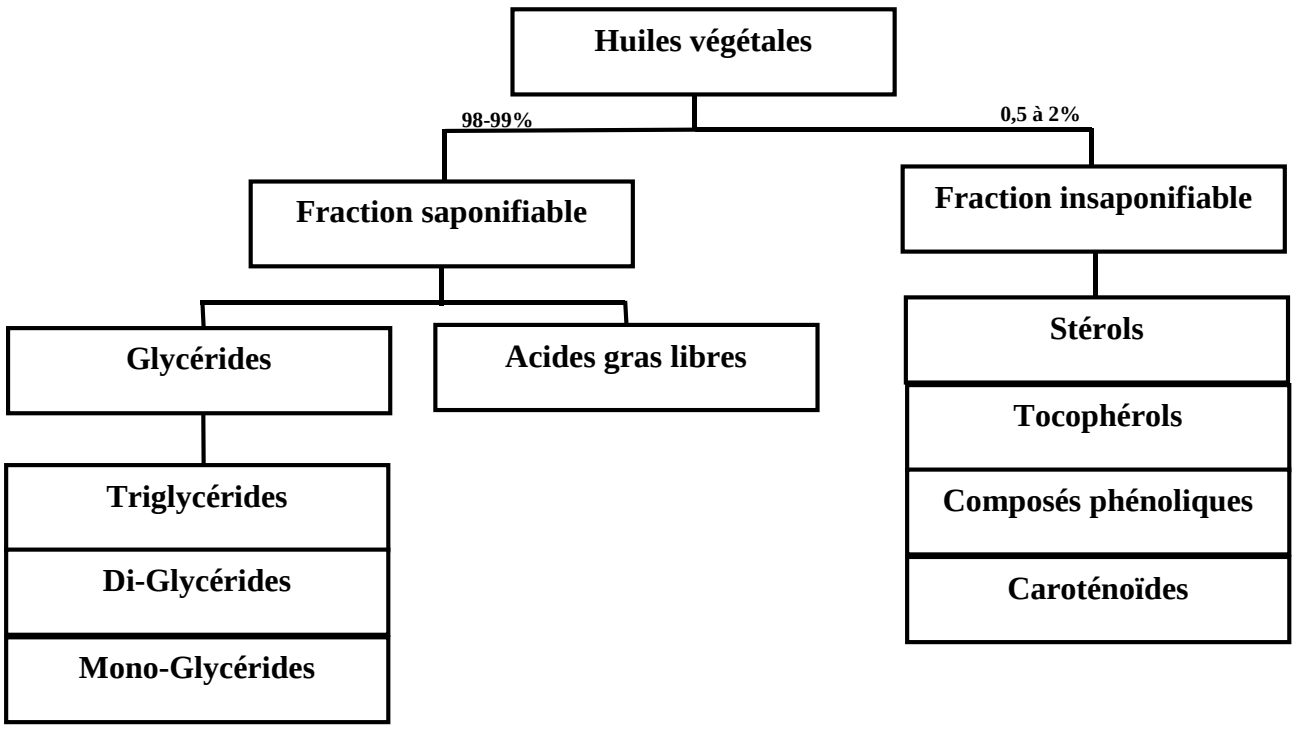


Figure II.1 : Constituants des huiles végétales

D'après la figure II.1, Les composants dominants dans les huiles végétales sont les triglycérides. Ils représentent 95 % du poids des huiles brutes et 98 % du poids des huiles raffinées. Le reste des constituants (1 - 5 %) ce sont des phospholipides (0.1 - 0.2 %), des stérols,

des tocophérols (vitamine E) et quelques substances anti-nutritives (Morin et Pagès-Xatart-Parès, 2012).

II.2.1 Fraction saponifiable

La composition de la fraction saponifiable représente plus de 98 % des huiles végétales. Elle est formée par tous les acides gras, qu'ils sont regroupés en formant des triglycérides et diglycérides ou monoglycérides.

II.2.1.1 Les triglycérides

Les triglycérides sont des lipides nécessaires pour le corps humain permettant le stockage des acides gras, ils constituent une bonne réserve d'énergie. La structure de triglycéride présentée sur la figure II.2 est composée d'une molécule de glycérol combinée avec trois molécules d'acides gras.

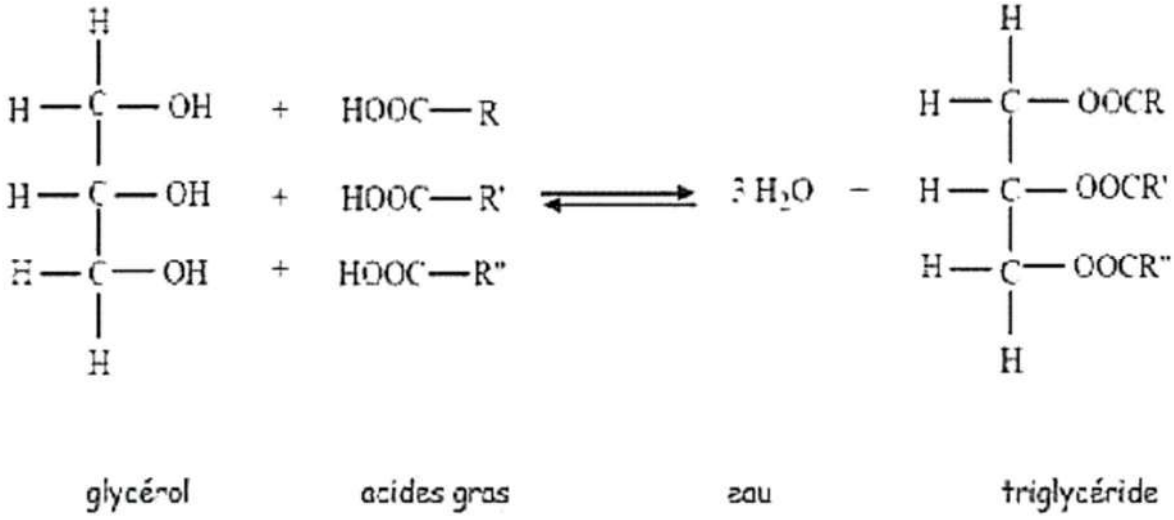


Figure II.2 : Les triglycérides d'acide gras (Adams, 2001)

Le glycérol est formé d'une chaine de trois atomes de carbone, chaque atome inclut un groupement d'hydroxyle (-OH). Ce groupement est réagi avec le carboxyle (-COOH) des acides gras pour former des esters (Ringuette, 1999).

II.2.1.2 Les acides gras

Les acides gras sont des constituants importants pour les membranes cellulaires et tous les tissus. Ils assurent de nombreuses fonctions physiologiques. Les acides gras jouent un rôle indispensable – tant structurel que fonctionnel – dans le système nerveux, cardio-vasculaire, hormonal, immunitaire, etc. Ce sont également des substances qui stockent de l'énergie (dans le tissu adipeux) et en fournissent à l'organisme, lors d'un effort musculaire par exemple.

Leur structure générale constituée de carbone (C) d'hydrogène (H) et d'oxygène, elle est à la forme de R-COOH. Leur classification est effectuée selon les deux critères suivants (Karleskind, 1992) : le premier critère est basé sur la longueur de la chaîne carbonique, où, les longueurs des chaînes couvrent un large éventail, depuis un acide de 4 atomes de carbone jusqu'aux acides de 30 atomes de carbone, on distingue alors :

- ✓ Les acides gras à chaîne courte comportant 4 à 8 atomes de carbones
- ✓ Les acides à chaîne moyenne comportant 8 à 12 atomes de carbones
- ✓ Les acides gras à chaîne longue comportant 14 à 18 atomes de carbones
- ✓ Les acides gras à chaîne très longue renfermant 20 atomes de carbones et plus.

Le deuxième critère basé sur le degré d'instauration de la chaîne carbonique. On distingue trois groupes d'acides gras :

a. Les acides gras saturés

Les acides gras saturés ont des atomes de carbone totalement saturés en hydrogène, on les appelé saturés, car la liaison entre les atomes de carbone est simple.

Les principaux acides saturés dans les huiles végétales sont l'acide palmitique (C16) et l'acide stéarique (C18), accessoirement les acides myristiques (C14) et lauriques (C12) (Karleskind, 1992).

b. Les acides gras mono-insaturés

Les acides gras mono-insaturés, appelés Oméga-9, font partie des lipides très importants pour l'organisme. Ils comportent une double liaison. Les principaux acides gras mono-insaturés dans les huiles végétales sont l'acide palmitoléique (C16) et surtout l'acide oléique (C18) qui représente 30 % des acides gras fournis par l'alimentation (Siret, 2004).

c. Les acides gras polyinsaturés

Les acides gras polyinsaturés comprennent 18, 20, et 22 atomes de carbone présentés dans leurs chaînes en deux ou plusieurs double – liaisons. Ces liaisons sont séparées par un groupement méthylène (CH2). Les principaux AGPI sont l'acide linoléique (18 : 2), l'acide linolénique (18 : 3) et l'acide arachidonique (20 : 4) (Siret, 2004).

Les différenttes structures des acides gras saturés, mono-insaturés et polyinsaturés sont résumées sur la figure II.3 avec un éxemple pour chaque type.

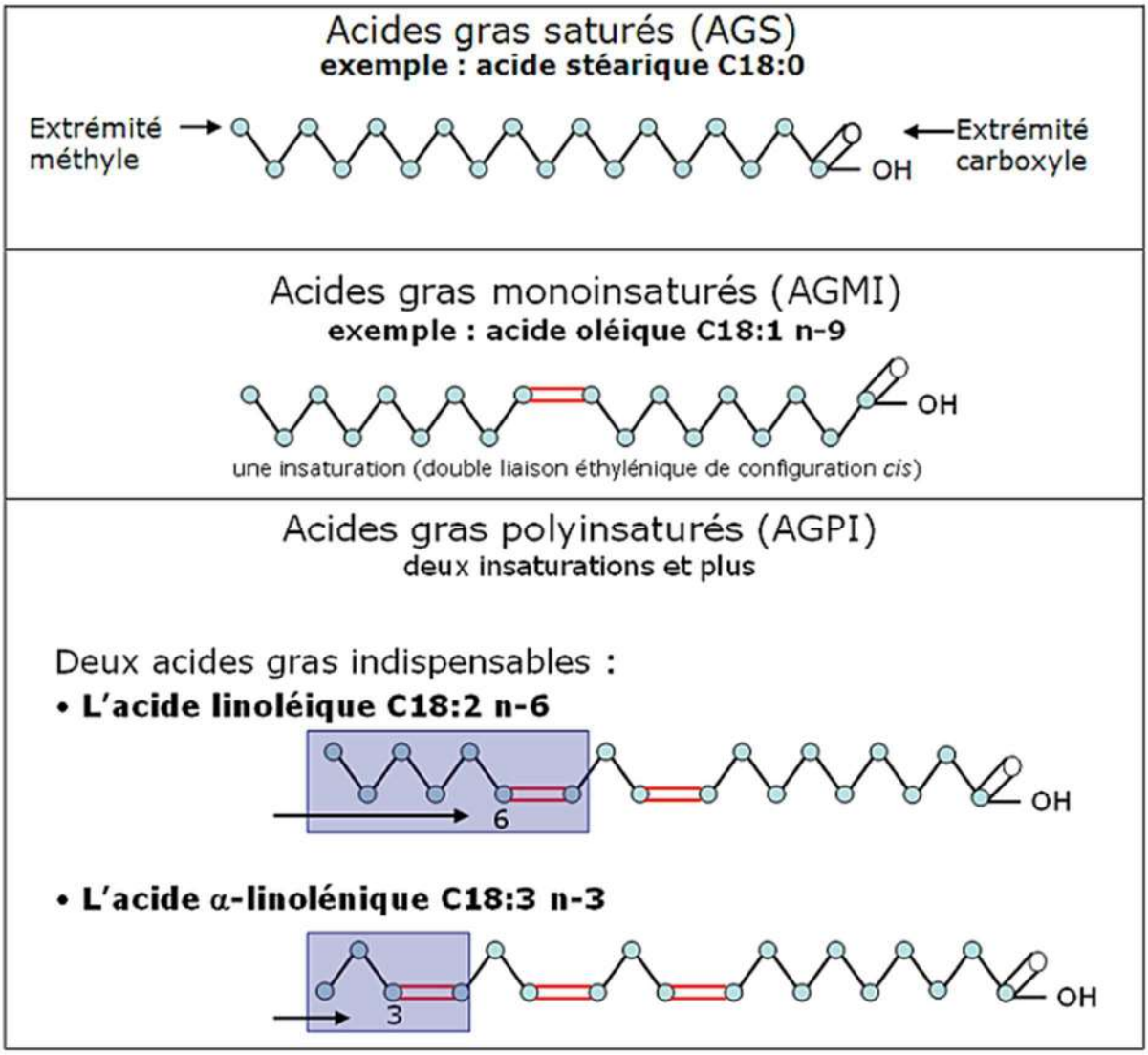


Figure II.3 : Structure et nomenclature des principales familles des acides gras (Guesnet et al. 2005).

Le tableau II.1 présente une liste de différentes huiles végétales avec leurs compositions en acides gras, noms botaniques, teneur en huile et quelques indices montrant leurs propriétés physiques.

Tableau II.1 : Composition en acides gras et propriétés physiques de différentes huiles végétales (Karak, 2012)

Composition de différents acides gras (%)										
Nom	**Nom botanique**	**Teneur en huile (%)**	**Palmitique**	**Stéarique**	**Oléique**	**Linoléique**	**Linolénique**	**Autres acides**	**I.I***	**I.S***
Féverole africaine	Parkia filicoidea	15–20	31	7,70	8,8	42,50	–	- Palmitoléique (2,7) - Arachidique (4,2) - Béhénique (3,1)	104	176
Abricot	Prunus armeniaca	40–50	4–7	-	58–74	20–34	–	–	95–110	190
Huile de canola	Brassica Juncea	25	3,5	1,5	60,1	20,1	9,6	-Erucic (2)	110–120	188–198
huile de castor	Ricinus communis L	40–55	1	1	3	3–4	< 0.2	- Ricinoléique (89)	82–88	175–187
Chia	Salvia hispanica L	30	7,4	3,0	6,65	18,80	63,45	–	200	192
Maïs	Zea Mays L	48	8–12	2–5	19–49	34–62	–	- Caprique (7)	103–128	187–193
huile de coton	Gossypium barbadense L	40	25	2,8	17,1	52,7	–	- Caprylique (4)	97–115	189–198
Kamala	Mallotus philippensis	35	3,2	6,9	2,2	13,6	–	- Kamlolenic (72)	183	178,3
Graine de lin	Linum usitatissimum	35–45	9–10	7–8	10–21	13–15	50–61	–	170–204	189–196
Lesquerella	Lesquerella Fendleri	23–29	1,3	2,1	18,1	9,3	14,0	-Lesquérolique (51,4), gadoléique (1,2)	107	168
Huile de Nahar	Mesua ferrea L	70–75	15,9	9,5	52,3	22,3	–	–	82–89	190–200
Niger	Guizotia Abyssinica	35–40	5,0–8,4	2,0–4,9	31,1–38,9	51,6–54,3	–	- Myristique (1,7–3,4)	130–135	190
Neem	Azadirachta indica	40–45	19,4	18,3	45,7	14,4	–	-Arachidique (1,4)	65–80	180–205
Oiticica	Licania rigida	30 5	6–8	4–6	5	8–10	–	-Licanique (73-76)	140–180	187–193
Perilla	Perilla ocymoides	30–35	7.5	–	8.5	37	46.5	–	193–201	190–205
Colza	Brassica napus L	36	3–4	1–2	9–16	11–16	7–12	-Eicosenoïque (10), Érucique (42)	94–120	168–187
Soja	Glycine max	16–22	10,5	3,2	22,3	54,5	8,3	-Eicosanoïque (0.9), arachidique (0,2)	130	189–195
Tournesol	Helianthus annuus	40	6.3	4.2	18.3	69.0	0.4	–	110–143	188–194
Tung	Aleurites fordii	50–60	3–5	1–2	4–9	4–10	1–3	-Eléostéarique (77–88)	166–170	188–197
Uda	Xylopia aethiopica	11,5	18,0	–	26,5	45,1	–	–	115,5	207,2
Undi	Calophyllum inophyllum L	70	17,9	6,1–19,2	36,2–53,1	15,8–28,5	–	-Érucique (3,3)	82–98	191–202

* I.I : indice d'iode est souvent utilisé pour déterminer la quantité d'instauration dans les acides gras, I.S : indice de saponification.

II.2.2 Fraction insaponifiable

Les huiles végétales contiennent des constituants insaponifiables, qui sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les solvants organiques après saponification. La teneur en insaponifiable de ces constituants est généralement de l'ordre de 0,5 à 2 %. Ce sont des mélanges complexes comprenant des stérols, des hydrocarbures (squalène…), des triterpènes, des alcools gras (cires), des pigments liposolubles, des vitamines, etc. On va présenter quelques constituants dans les paragraphes suivant.

II.2.2.1 Les tocophérols

Les huiles végétales contiennent des quantités notables de la vitamine E ou tocophérol, cet élément possède des propriétés antioxydantes qui contribuent à la conservation des huiles et inhibent les agents oxydants **(**Shin et al. 2009, Trumbo et al. 2002). Il est possible de les trouvées (vitamines) sous forme (α, β, γ, δ). Leur teneur varie de 200 à 1200 mg/kg dans les huiles végétales. Le tableau II.2 présente la teneur en tocophérol de quelques huiles végétales**.**

Tableau II.2 : Teneur en tocophérol des huiles végétales en (mg/kg) (Yang et al. 2018)

Huiles	**α-tocophérol**	**β-tocophérol**	**γ-tocophérol**	**δ-tocophérol**	**Total**
Huile de graines d'Eucommiaulmoides Oliver	8,2	6,3	906,2	146,9	1067,6
Huile de graines d'argousier	325,0	62,7	459,1	51,3	898,1
Huile de mais	317,1	24,4	516,4	28,6	886,5
Huile de graines de Torreya Grandis	30	510	30	-	570
Huile de graines de pivoine	12,1	-	484,2	25,6	521,9
Huile de graine de périlla	33,5	-	453,9	10,9	498,3
Huile de pépins de raisin	249,5	12,1	140,0	21,9	423,5
Huile d'onagre	118,6	-	273,3	-	391,9
Huile d'amande	17,5	-	347,2	15,1	379,8
Huile de lin	21,1	1,7	339,7	14,6	377,1
Huile de graine de tomate	23,4	49,0	136,9	136,5	345,8
Huile de carthame	318,2	5,2	5,0	0,7	329,1
Huile de riz	299,5	14,7	8,5	-	322,7
Huile de noix	13,9	-	169,2	26,3	209,4
Huile de camélia	121,1	1,2	3,9	1,6	127,8

Il a été prouvé que les mélanges de tocophérols dans les huiles végétales permettent la prévention contre les maladies cardiovasculaires et l'agrégation plaquettaire (Liu et al. 2003, Liu and Wallin, 2002, Saldeen and Saldeen, 2005).

II.2.2.2 Les composés phénoliques

Les composés phénoliques jouent un rôle important dans la prévention de diverses maladies, telles que le cancer et l'hyperlipoïdémie (Alu'Datt et al. 2017). Ils sont composés d'un groupe de molécules comprenant au moins un cycle aromatique et un groupe hydroxyle, il est possible de les classés en acides phénoliques, flavonoïdes, stilbènes et lignanes (Fine et al. 2016). Le tableau II.3 présente teneur totale en composés phénoliques de quelques huiles végétales.

Tableau II.3 : Teneur totale en composés phénoliques des huiles végétales en (mg/kg) (Yang et al. 2018)

Huiles	Teneur total en composés phénoliques	Huiles	Teneur total en composés phénoliques
Huile de graines de Torreya Grandis	12630	Huile de pépins de raisin	75,81
Huile de graine de périlla	11090	Huile de riz	56,32
Huile d'amande	644,54	Huile d'onagre	48,62
Huile de carthame	231,40	Huile de camélia	19,83
Huile de graines de citrouille	128,84	Huile de maïs	18,65

Les composés phénoliques sont présents dans toutes les huiles végétales et ont une activité anti-oxydante importante, ce qui permet d'inhiber les agents oxydants et protéger le corps humain (Siger et al. 2008).

II.2.2.3 Les phytostérols

Les phytostérols sont des lipides végétaux leur structure est très proche du cholestérol. La présence de ces éléments aide à la régulation du taux de cholestérol sanguin en baissant le taux de cholestérol. Ils contribuent à la prévention des maladies cardiovasculaires (García-Llatas and Rodríguez-Estrada, 2011**,** Kamaleldin and Moazzami, 2009). Le tableau II.4 présente la teneur en phytostérol de quelques huiles végétales.

Tableau II.4 : Teneur en phytostérol des huiles végétales en (mg/kg) (Yang et al. 2018)

Huiles	Stigmastérol	β-sitostérol	Campestérol	Total
Huile de riz	106,0	493,3	175,9	775,2
Huile de maïs	32,6	266,3	191,7	490,6
Huile de lin	53,5	237,5	112,1	403,1
Huile de graine de périlla	10,5	318,6	18,7	347,8
Huile de carthame	25,4	168,3	50,0	243,7
Huile de pépins de raisin	24,9	145,5	39,0	209,4
Huile de graines de citrouille	1,3	182,3	2,3	185,9
Huile de graines de pivoine	-	148,6	5,9	154,5
Huile de graines de Torreya Grandis	5,9	109,3	20,0	135,2
Huile de Walnut	17,5	75,1	23,1	115,7
Huile de graines d'argousier	-	104,7	-	104,7
Huile d'onagre	29,2	44,0	18,2	91,4
Huile d'amande	2,5	34,6	9,6	46,7
Huile de camélia	9,6	18,5	7,1	35,2

Les phytostérols possèdent aussi d'autres activités, telles que l'activité anti-inflammatoire, immunomodulatrice, anti-cancérogène et anti-oxydante (Bouic, 2001, Othman and Moghadasian, 2011, Woyengo et al. 2009).

II.2.2.4 Les caroténoïdes

Les caroténoïdes (vitamine A) sont des pigments plutôt orange et jaunes. Liposolubles, Ils sont de la famille des terpénoïdes, leur formation est due à la polymérisation d'unités isopréniques à structure aliphatique ou alicyclique (Alais et al. 2008). Les caroténoïdes se trouvent en trois types α, β et γ. Les principaux types rencontrés dans les huiles végétales sont les β carotènes. (Gul et al. 2015, Yonekura and Nagao, 2007). Le tableau II.5 présente la teneur en β carotène de quelques huiles végétales.

Tableau II.5 : Teneur en β-carotène des huiles végétales en (mg/kg) (Yang et al. 2018)

Huiles	β-carotène
Huile de graine de tomate	765,7
Huile de lin	76,9
Huile de graines d'argousier	55,3
Huile de maïs	0,07

Les caroténoïdes sont largement utilisés dans l'industrie agroalimentaire, les industries cosmétique et pharmaceutique pour leurs propriétés antioxydantes et leur capacité de photoprotection (Gul et al. 2015, Maughan, 2005, Mayne, 1996, Singh and Goyal, 2008).

Les huiles végétales ont des vertus nutritionnelles, pharmaceutiques et cosmétiques en raison de leurs divers composants. Les acides gras mono et poly-insaturés constituent une source d'énergie essentielle pour le corps humain et participent à son bon fonctionnement, de point de vue nutritionnel. Particulièrement, ces huiles regorgent les acides gras oméga-3 et oméga-6, qui n'ont pas fabriqués par l'organisme. La consommation de ces constituent pourrait réduire les risques de maladies coronariennes, ainsi que les accidents cardio-vasculaires et les infarctus du myocarde.

L'acide oléique (un oméga-9) de la vitamine E ralentit le vieillissement cutané. En plus, la vitamine E est considérée comme un puissant antioxydant présent dans les huiles végétales surtout dans les huiles de première pression à froid. Elle protège les membranes cellulaires du corps, particulièrement les globules blancs et les globules rouges (cellules du système immunitaire).

Il n'y a pas de cholestérol dans les huiles végétales, mais leurs compositions en phytostérols participent à la régulation du cholestérol sanguin lorsqu'il y une alimentation variable des huiles.

La richesse des huiles végétales en acides gras, en vitamines (A, D et E) et d'autres constituants les rend très utiles en cosmétique, en raison de leurs propriétés nourrissantes, hydratantes et protectrices. En particulier la protection de la peau contre les agents oxydants et le ralentissement du vieillissement, ce qui nous intéresse dans ce travail de recherche.

II.3 Emulsions à base des huiles végétales

La large diversité des caractéristiques et compositions physico-chimiques exhibée par ces huiles végétales présentes des sources importantes de nombreux éléments bénéfiques au corps humain. Ces huiles sont traitées par des procédés industriels pour les amener au consommateur sous forme d'émulsions. Les émulsions peuvent être agroalimentaire, pharmaceutique ou cosmétique (Gouda et al. 2017, Costa and Santos 2017, Gaweł-Bęben et al. 2015) incluent notamment le lait, les potages, les sauces de salade, la mayonnaise, le beurre, la margarine, les crèmes, les shampoings, etc…

On s'intéresse beaucoup plus, dans ce travail de recherche, aux émulsions contenant des huiles végétales qui peuvent être utiles en tant qu'antioxydants alimentaires pour prévenir

l'organisme humain contre l'oxydation. En plus, les émulsions huile dans eau (H/E) sont les formulations les plus adaptées aux consommateurs en tant que produits de soin avec une sensation non collante de la peau. Dans ce sens, des émulsions H/E sont obtenues en utilisant diverses huiles végétales ont été rapportées par plusieurs chercheurs, comme l'émulsion d'huile de ricin (Howard and Matthew 1996), des émulsions à base des huiles de tournesol et de sésame (Ramesh and Nagarkar 2007) et récemment, des émulsions à base des huiles d'orange et de maïs (Erika Meroni and Vassilios Raikos 2018).

II.4 Huile de fruit de *Pistacia lentiscus* (HFPL)

Ce travail de recherche scientifique rentre dans le cadre de la valorisation des produits nationaux à savoir l'huile végétale de Pistacia Lentiscus (HFPL) qui connue sous le nom de زيت الضرو présente en abondance dans les zonez côtières de l'Algérie, pour en faire une émulsion cosmétique commerciale.

II.4.1 Description de la plante de *Pistacia lentiscus*

La plante « *Pistacia lentiscus* » illustrée dans la figure II.4 appelée lentisque est un petit arbuste de hauteur 2 à 3 mètres, fortement ramifié à partir de la base.



Figure II.4 : Photo d'une plante de *Pistacia Lentiscus*

La plante est située de type mâle et femelle séparée à feuillage persistant, c'est de la famille des Anacardiaceae. Sa sève est une résine transparente utilisée pour la composition de vernis, mastics et colles des pansements (Alloune et al. 2012). Pistachier lentisque est connu sous

l'appellation de : Darou, dherou ou drou en Arabe local, lentisque et arbre au mastic en Français et lentisk en Anglais. Selon More et White (2005) la plante *Pistacia lentiscus* est caractérisée par ses propres compositions comme les feuilles, les fleurs, le fruit, l'écorce, le mastic etc ...

- ***Ecorce*** : L'écorce est de couleur rougeâtre sur les jeunes branches et devient grise avec le temps. Lorsque l'écorce est coupée, la plante laisse passer un flux de résine irritante, incolore à forte odeur.
- ***Feuilles*** : Les feuilles sont persistantes, alternées, à rachis finement ailé, irrégulièrement imparipennées, composées de 4 à 10 paires de folioles elliptiques et lancéolées, coriaces, entières et sessiles. Elles sont vertes foncées lavées de pourpre, luisantes en dessus mates et pâles en dessous.
- ***Fleurs*** : Les fleurs sont de 2-3 mm de largeur de couleur verte ou rougeâtre, unisexuées, denses, elles sont disposées en épis cylindriques courts, serrés, latéraux à l'aisselle des feuilles.
- ***Fruit*** : Le fruit est appelé *EL KHODIRI* par la population Algérienne. Le fruit est une petite drupe sèche de 4 mm de long, globuleuse et légèrement comprimée, de couleur rouge puis noire à maturité, l'écorce de fruit est grisâtre et devient noirâtre avec le temps (Garnier et al. 1961). Le noyau renferme une seule graine (Garnier et al. 1961, Bayer et al. 1987).
- ***Mastic*** : L'incision du tronc d'arbre de *Pistacia Lentiscus* fournit un suc résineux appelée mastic. Il est utilisé dans des médicaments pour traiter ulcère gastrique (Al-Said et al. 1986).

II.4.1.1 Répartition géographique de *Pistacia Lentiscus*

Pistacia est un genre particulier des Anacardiacées trouvé généralement en sites arides tels que l'Asie, la région méditerranéenne de l'Europe et de l'Afrique et les îles de Canaries, comme le montre la figure II.5 (Xie et al, 2014). L'arbre de *Pistacia Lentiscus* est largement distribué à l'état sauvage dans les écosystèmes extrêmes du bassin méditerranéen, particulièrement, dans les régions ensoleillées à basse altitude (Garnier et al.1961, Baba-Aissa, 1999, Palacio et al. 2005, Abdelwahed et al. 2007, Bhouri et al. 2010). En Algérie, cet arbre s'étend le long de la côte, exactement dans les régions subhumides et semi-arides.

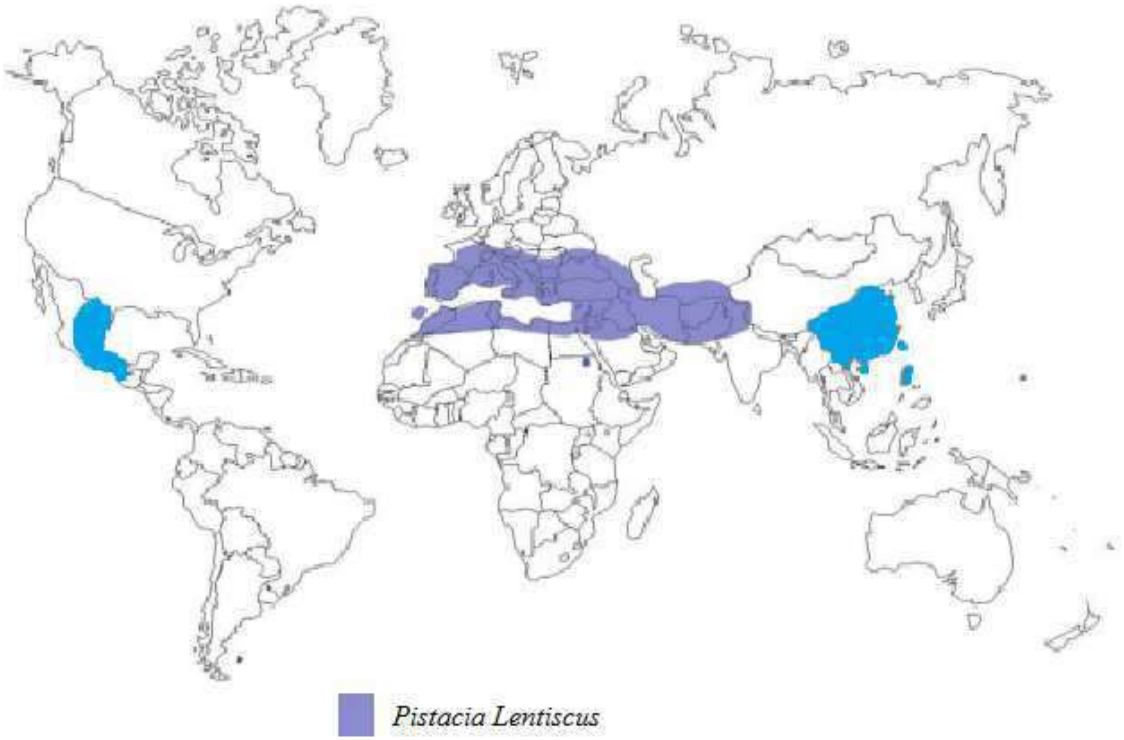


Figure II.5 : Distribution géographique d'arbre de *Pistacia Lentiscus* (Xie et al. 2014)

A partir de la figure II.5, on remarque que la zone côtière de l'Algérie est riche en cette plante, alors, il est indispensable d'intensifier les recherches sur les bienfaits cosmétique, pharmaceutique et alimentaire de cette plante pour un intérêt médicinal et pour des raisons économique du pays.

II.4.1.2 Aspects pharmacologiques et effets thérapeutiques de *Pistacia lentiscus*

En médecine traditionnelle, les fruits, les écorces et les feuilles de *Pistacia lentiscus* sont utilisés sous forme d'huile soit par voie interne, soit en transcutanée depuis la civilisation grecque (Dogan et al. 2003, Ljubuncic et al. 2005, Delille, 2007). Ils constituent une source importante de substances actives. Les études expérimentales résumées sur le tableau II.6 montrent principalement les différentes activités biologiques et pharmacologiques de cette huile.

Les parties de la plante de *Pistacia lentiscus* sont utilisées principalement en médecine pour le traitement de nombreuses maladies, telles que l'eczéma, infections buccales, diarrhées, lithiases rénales, jaunisse, maux de tête, ulcères, maux d'estomac, asthme et problèmes respiratoires (Villar et al. 1987).

Tableau II.6 : Les différentes activités biologiques et pharmacologiques de *Pistacia lentiscus*

Activité biologique	Extraits/composés	Partie	Référence
Antioxydante	Acide gallique et 1, 2, 3, 4, 6 pentagalloylglucose	Fruits	Abdalwahed et al. 2007
	Triterpènes	Résine	Assimopoulou et *al*. 2005
	Extrait éthanolique	Feuilles	Benhammaou et *al*. 2008
	Etraits phénoliques	Feuilles	Berboucha et al. 2010
	Acide Di gallique	Fruits	Bhouri et *al*. 2010
Antimicrobienne	Extrait éthanolique	Feuilles	Benhammaou et *al*. 2008
	Ether alcochol, éther de pétrol, éthyle acétate, chloroforme	Feuilles	Kordali et *al*. 2003
	Huiles essentielles	Feuilles et résine	Kordali et *al*. 2003
Anti Apoptotique	Polaires	Résine	Dedoussis et *al*. 2004
Anti mutagénèses et anti cancéreuse	Acide galliue et 1, 2, 3, 4, 6-pentagalloylglucose	Fruits	Abdelwahed et *al*. 2007
anti cancéreuse	Extrait éthanolique	Résine	Balan et *al*. 2007
Antigénotoxique	Acide Di gallique	Fruits	Bhori et *al*. 2010
Antihémolytique	Extraits phénoliques	Feuilles	Djeridane et *al*. 2007
Hépatoprotective	Extraits aqueux	Feuilles	Ljubuncic et *al*. 2005

L'huile extraite du fruit de *Pistacia lentiscus* est conseillée pour les diabétiques et est utilisée pour traiter les douleurs d'estomac et en cas de circoncision (Hmimsa, 2004). Elle est utilisée pour soigner les brûlures (Bensegueni, 2007) ou les douleurs dorsales (Bellakhdar, 1997).

II.4.2 L'extraction d'huile de fruit de *Pistacia lentiscus* (HFPL)

L'huile d'HFPL est extraite du fruit de la plante de *Pistacia lentiscus*. Elle est produite à l'Est de l'Algérie dans les zones côtières. Les fruits mûrissent vers la fin d'été au début de l'automne. Ils prennent une coloration noire après le rouge. Ils sont récoltés et bouillis dans de l'eau chaude puis écrasés à l'aide d'une presse. Des baies s'exultent un liquide épais de couleur jaune verte. Les baies de *Pistacia lentiscus* peuvent fournir 20 à 25% d'huile. Cette huile n'est entièrement liquide qu'à la température de 32 à 34 °C, en deçà de laquelle, l'huile se transforme progressivement en matière blanche, susceptible de cristallisation (Leprieur, 1860).

Les activités biologiques d'huile d'HFPL en particulier présentent des effets anti-diarrhéique, anti-inflammatoire, antimicrobienne (Benhammou et al. 2008). hépatoprotective, anti-hyperlipidémique (Djerrou, 2014) et antidiabétique (Mehenni et al. 2016). Elle peut prévenir contre l'effet aux variations hormonales induites par le chlorpyrifos et aux dommages oxydatifs dans les ovaires ainsi que la thyroïde des rats adultes Wistar (Chebab et al. 2017). Elle peut également être utilisée pour le traitement des plaies de circoncision, de l'asthme, de l'estomac, des ulcères (Hmimsa et al. 2004), des douleurs dorsales (Bellakhdar, 1997), des brûlures (Bensegueni, 2007, Djerrou et al. 2010) et de la colite expérimentale (Naouar et al. 2016).

II.4.2.1 Composition d'huile d'HFPL en antioxydants naturels

L'huile d'HFPL contient une grande quantité d'antioxydants naturels comme les polyphénols, les stérols et les tocophérols (Ben Khedir al. 2016). La teneur totale en phénols dans HFPL est d'environ 3000 mg/kg, et en tocophérols est d'environ 8111.137 mg/kg (Burton et Inglod, 1984). L'huile de HFPL enrichie en antioxydant α-tocophérol, ce qui est important dans les membranes cellulaires et les lipoprotéines plasmatiques, elle inhibe l'oxydation des lipides en piégeant les radicaux libres (Sies et al. 1992). L'HFPL comporte des phytostérols comprenant β-sitostérol (90%), camesterol, cholestérol et stigmastérol (Trabelsi et al. 2012). Ces composés phytochimiques présentent des propriétés anti-oxydatives, anti-inflammatoires et anti-mutagènes (Corbière, 2003, Moreno, 2003, Park et al. 2003). Le β-sitostérol favorise les niveaux d'enzymes antioxydants (Vivancos et Moreno 2005) et diminue la production de radicaux libres (Moreno, 2003). La teneur totale en caroténoïdes dans l'HFPL est variée de 5,8 à 10,57 mg/kg. Le β-carotène et la lutéine sont les caroténoïdes dominants dans l'HFPL, leurs concentrations varient de 2,58 à 4,9 mg/kg et de 1,74 à 4,62 mg/kg, respectivement (Mezni et al. 2014). La combinaison d'antioxydants dans l'HFPL protège la peau humaine contre les blessures oxydatives induites par H_2O_2, prévient la nécrose épidermique et favorise la survie cellulaire. Ces antioxydants soutiennent la jonction dermo-épidermique, préviennent la pycnose nucléaire et diminuent la vacuolisation (Ben Khedir et al. 2016).

II.4.2.2 Effet des antioxydants dans les formulations cosmétiques

Le vieillissement est effectué selon la théorie du stress oxydatif, dans laquelle des molécules très réactives appelées radicaux libres ou espèces oxygénées réactives (ROS), liées à l'oxygène, endommagent à chaque instant les molécules les plus vitales comme l'ADN ou les composantes des membranes cellulaires. Elles sont produites en excès, le système antioxydant naturel est

insuffisant pour éliminer toutes les ROS, dans ce cas, ces molécules causent alors des dommages importants et favorisent plusieurs maladies chroniques. L'oxydation au niveau de la peau est un phénomène responsable du vieillissement cellulaire. Il endommage les cellules de la peau au niveau de l'épiderme comme le montre la figure II.6. La génération des radicaux libres dans la peau est provient principalement de l'exposition aux Ultras Violettes UV (Kaur et al. 2007), à la pollution (Lupo 2001), au tabac ou encore aux produits chimiques.

Par conséquent, les antioxydants aident la peau humaine à lutter contre les radicaux libres résultant d'une concentration élevée pendant le stress oxydatif. Alors, ils vont contribuer à éliminer l'excédent de radicaux libres dans les cellules.

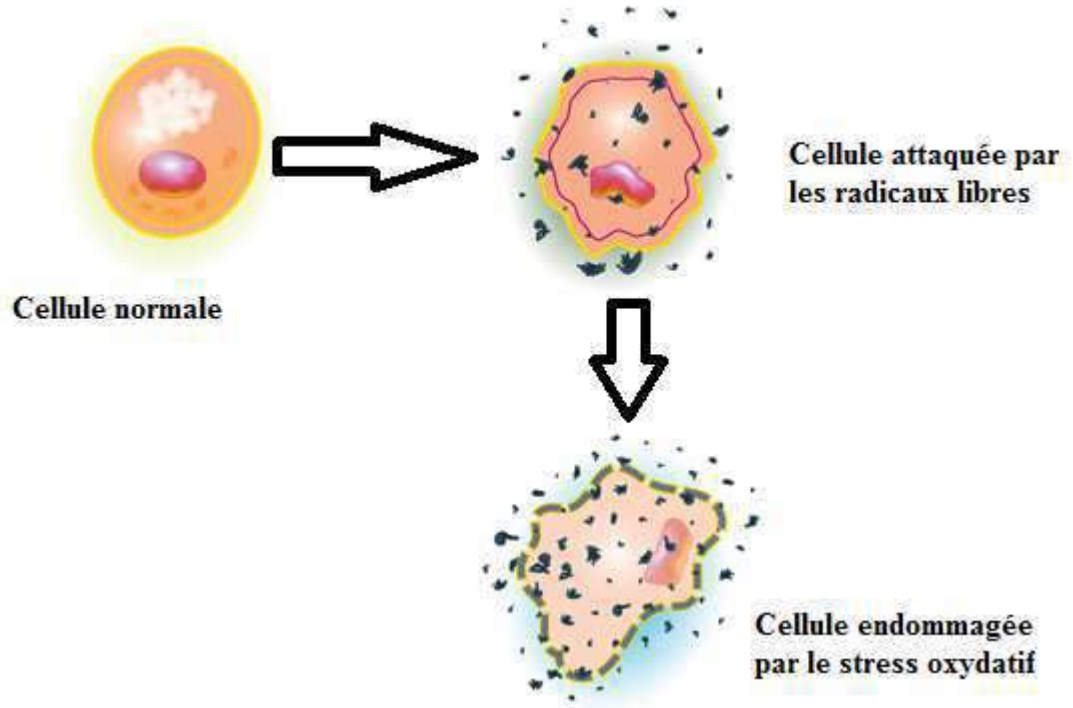


Figure II.6 : Les effets du stress oxydatif sur une cellule de la peau

L'utilisation des antioxydants dans les formulations cosmétiques comme les crèmes de soins anti-âge tels que le L-acide ascorbique (vitamine A), l'α-tocophérol (vitamine E) ou encore les polyphénols est un moyen de compenser et de renforcer la protection endogène de la peau et de prévenir les dommages oxydatifs (Kaur et al. 2007). Les antioxydants ont la capacité de piéger les radicaux libres et d'inhiber la peroxydation des lipides (Laguerre et al. 2007).

L'utilisation d'huile HFPL dans une crème cosmétique peut protéger et traiter la peau endommagée par le stress oxydatif. Pour cette raison, il est important de préparer une formulation d'émulsions huile-dans-eau contenant l'huile HFPL en tant que crème cosmétique pour traiter ou protéger la peau contre le stress oxydatif.

Deuxième partie
Etude Expérimentale

Chapitre III

Matériel et Méthodes

L'objectif principal de ce travail est d'utiliser l'huile de fruit de *Pistacia Lentiscus* (HFPL) dans une formulation cosmétique type crème (émulsion) stable, plus structurée et consistante. Cette crème sera destinée pour le soin et traitement de la peau contre les dommages causés par le stress oxydatif. L'huile de HFPL a un effet antioxydant, car elle contient une quantité importante d'antioxydant naturel (Ben Khedir el. 2016).

Dans cette tentative expérimentale, l'huile de HFPL est dispersée dans de l'eau (H/E) en faible concentration pour formuler une émulsion de type crème stabilisée par l'émulsifiant Tween 60 à différentes concentrations avec des produits de consistance et de conservation. L'émulsifiant TW60 est un tensioactif non ionique qui a une valeur d'HLB élevée de 14,9. Il est utilisé dans les produits pharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires.

La caractérisation des différents échantillons d'émulsions préparées s'effectue en plusieurs étapes à 24 heures et 4 mois de leur préparation. Apres les tests de stabilité qui consiste à mettre en évidence le phénomène de séparation de phase, on effectue les mesures granulométriques en utilisant des observations microscopiques et on termine par la suite par les mesures rhéologiques sous le rhéomètre à contrainte imposée.

III.1 Les produits utilisés

Les produits utilisés dans la formulation d'émulsion sont des agents émulsionnants, des produits de consistances et de conservation.

III.1.1 Les agents émulsionnants

Tween®60 (TW60) : Ce produit est appelé aussi Polysorbate 60, son nom scientifique est Monostéarate de sorbitane polyoxyéthylène, c'est un émulsifiant non ionique. Sa valeur d'HLB est de 14,9. L'émulsifiant TW60 a une formule chimique brute de $C_{64}H_{126}O_{26}$ et une masse molaire égale à 1 311,7 g/mol. Sa structure moléculaire est donnée sur la figure III.1.

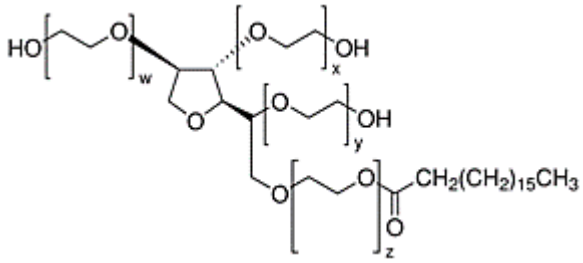


Figure III.1 : Structure moléculaire de l'émulsifiant Tween 60

Span®60 (SP60) : Il est appelé aussi mono-stéarate de sorbitane, est un agent de consistance et un co-émulsifiant pour l'émulsion H/E. Il fait partie d'une vaste gamme de matériaux d'esters, notamment les esters de sorbitan. Sa formule chimique brute est $C_{24}H_{46}O_6$ et de masse molaire est 430,62 g/mol. Il est souvent utilisé en association avec un ou plusieurs produits de Tweens. Sa valeur d'HLB est de 4,7. La structure moléculaire de SP60 est présentée sur la figure III.2.

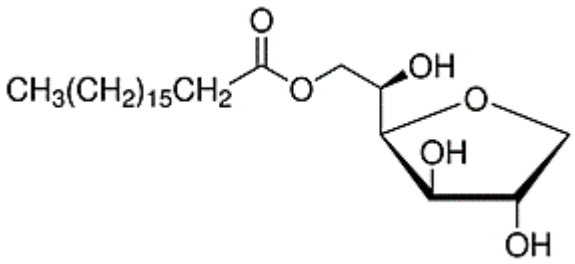


Figure III.2 : Structure moléculaire du co-émulsifiant Span 60

III.1.2 Les agents de consistance

Les agents de consistance utilisant dans la formulation sont des alcools gras. Ils sont l'Alcool Stéarylique (SA), l'Alcool Cétylique (CA) et le Cétyle de Palmitate (CP).

Alcool Stéarylique (SA) **:** Il est appelée aussi octadécan-1-ol, est un alcool primaire de la famille des alcools gras. Sa formule brute est de $C_{18}H_{38}O$. Il se présente sous la forme de granulés blancs et a une faible odeur. Généralement, il s'utilise comme un émulsifiant et agent de consistance dans les émulsions cosmétiques. Il n'est pas soluble dans l'eau. Sa masse molaire est de 270,49 g/mol. La structure moléculaire de l'alcool Stéarylique est présentée sur la figure III.3.

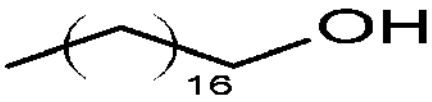


Figure III.3 : structure moléculaire de l'alcool Stéarylique

Alcool Cétylique (CA) **:** Il est connu aussi par le nom de n-hexadécanol, est un alcool gras de formule brute $C_{16}H_{34}O$. Généralement, il s'utilise comme un co-émulsifiant avec l'alcool Stéarylique et un agent de consistance dans les formulations cosmétique. Sa masse molaire est 242,44 g/mol. La structure chimique de l'alcool Stéarylique est présentée sur la figure III.4.

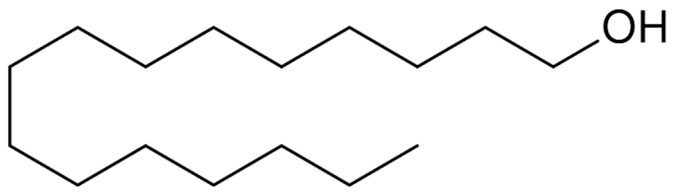


Figure III.4 : Structure chimique de l'alcool Stéarylique

***Cétyle de Palmitate (CP)* :** Le Cétyle de Palmitate est l'ester dérivé de l'acide palmitique et l'Alcool Cétylique de formule brute $C_{32}H_{64}O_2$. C'est un agent émollient et de consistance. Sa masse molaire est de 480,85 g/mol. La structure chimique de Cétyle de Palmitate est présentée sur la figure III.5.

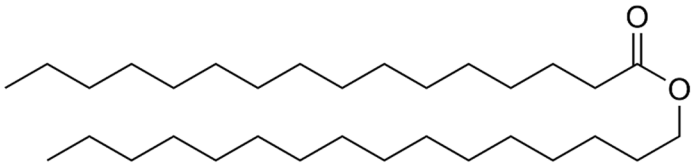


Figure III.5 : Structure chimique de Cétyle de Palmitate

III.1.3 L'agent de conservation

L'émulsion contient une phase aqueuse (l'eau), alors, il est indispensable d'utiliser des agents de conservation, justement, pour éviter l'activité microbienne et avoir une grande stabilité microbiologique dans le temps. Dans ce travail de recherche, on a utilisé l'Alcool benzylique (BA) comme agent de conservation. Sa formule brute est de C_7H_8O et masse molaire est de 108,14 g/mol .La structure chimique de l'alcool benzylique est présentée sur la figure III.6.

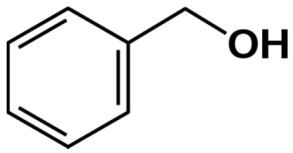


Figure III.6 : Structure chimique de l'alcool benzylique

III.1.4 L'huile utilisée

L'huile de fruits de *Pistacia lentiscus* (HFPL) a été choisie pour formuler l'émulsion, en raison de ses vertus médicinales dans la lutte contre l'oxydation, qui déjà expliquées dans la première partie de synthèse bibliographique. L'huile d'HFPL est achetée du marché local. Cette huile est extraite selon un procédé traditionnel à partir des fruits de *Pistacia lentiscus* récoltés dans la région de Miliana située à 120 Km ouest d'Alger. Sa masse volumique est $\rho = 0{,}9099$ g/cm^3 et d'indice de réfraction $I_r = 1{,}4069$ à 25 °C.

III.2 Composition de l'émulsion

L'émulsion est principalement composée de l'huile de HFPL et d'autre matériaux tels que : Tween®60 (TW60) et Span®60 (SP60) utilisés comme émulsifiant et co-émulsifiant respectivement, un agent de conservation l'Alcool benzylique (BA) et des agents de consistance qui sont l'Alcool Stéarylique (SA), l'Alcool Cétylique (CA) et le Cétyle de Palmitate (CP). La solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L est utilisée pour l'ajustement du pH de l'émulsion.

Tableau III.1 : Concentrations en % (gr/gr) des ingrédients utilisés dans la formulation d'émulsion H/E

Echantillon	HFPL	TW60	SP60	SA	CA	CP	BA	NaOH	Eau
1	**5**	**0**	1.9	4	4	2	1	0.12	**81.98**
2	**5**	**2**	1.9	4	4	2	1	0.12	**79.98**
3	**5**	**4**	1.9	4	4	2	1	0.12	**77.98**
4	**5**	**6**	1.9	4	4	2	1	0.12	**75.98**

Le tableau III.1 résume l'ensemble des concentrations de différents constituants utilisés dans les différents échantillons. Dans la suite de ce travail, on ne mentionnera que les concentrations de l'émulsifiant TW60 dans la suspension aqueuse à base de l'huile HFPL en faisant abstraction des autres produits de consistance et de conservation utilisés pour réaliser une crème cosmétique.

III.3 Méthodes d'émulsification

La dispersion fine est indispensable pour maintenir une émulsion stable aussi longtemps que possible. La distribution des tailles des gouttelettes et leur forme dépendent toujours du processus et des conditions d'émulsification et de la durée de stockage, car les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement non équilibrés. Les procédés d'émulsification sont le plus souvent classés en deux grandes catégories (Poux et al. 2004) :

1- Générateurs de cisaillement : Ils comprennent les dispositifs rotor-stator, les mobiles spécifiques à l'émulsification (turbines et hélices) et les broyeurs colloïdaux.
2- Des procédés utilisant le phénomène de cavitation come les techniques ultrasoniques et les homogénéisateurs à haute pression.

III.3.1 Formulation d'une émulsion

En général les étapes de formulation d'une émulsion selon Poux et al en 2005 sont résumées dans la figure III.7 dans un organigramme.

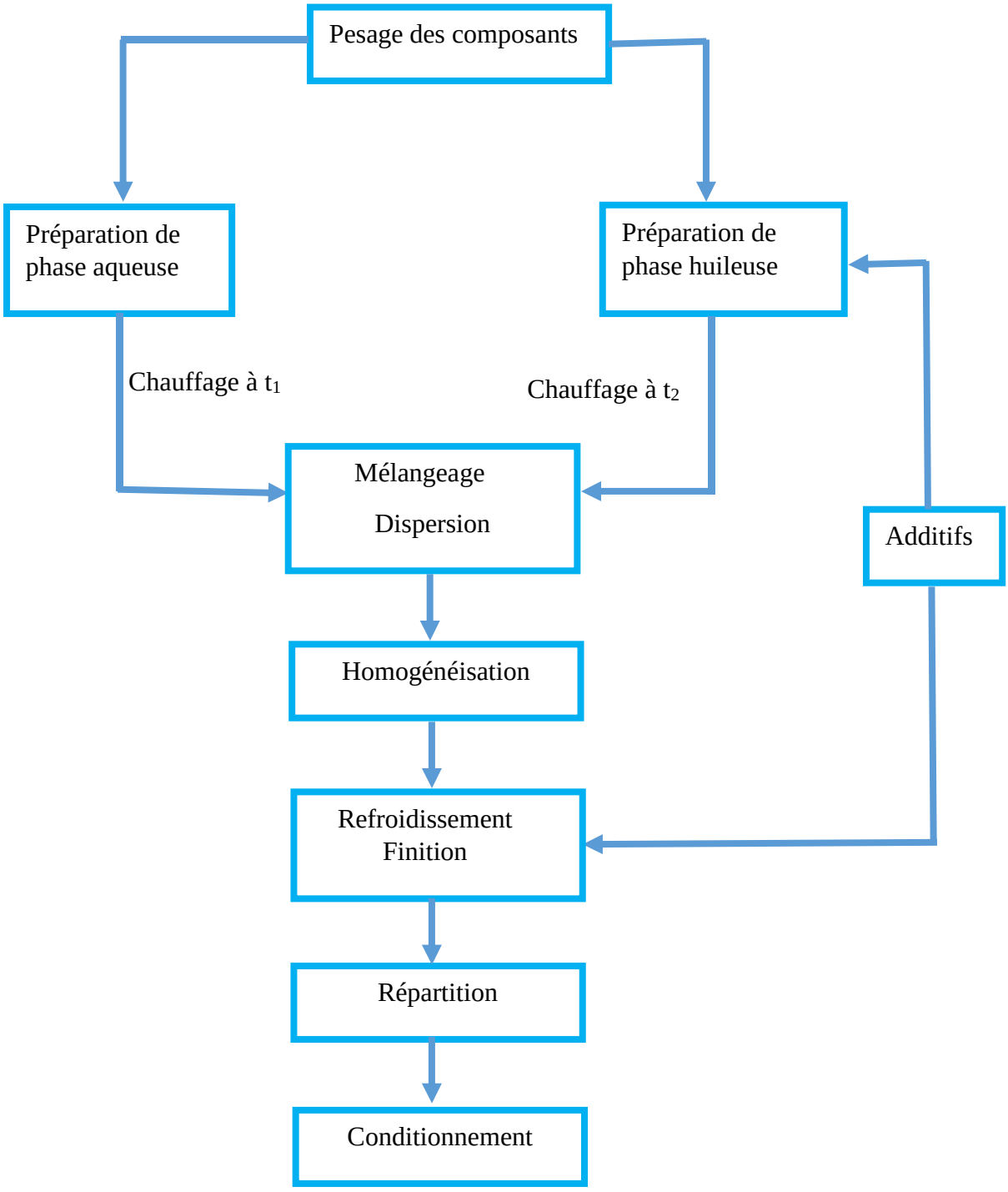


Figure III.7 : Organigramme descriptif des étapes de préparation d'une émulsion (Poux et al. 2005)

La formulation d'une émulsion est passée par deux grandes étapes successives : La première étape est appelée pré-émulsification où le mélange de la phase hydrophile et

lipophile sont formés en grosses gouttes d'environ 100 µm de diamètre. La deuxième étape est appelée homogénéisation où la rupture des grosses gouttes en petites gouttelettes d'environ 10 µm ou moins.

III.3.2 Emulsification par les homogénéiseurs

L'émulsifiacation par l'agitation mécanique s'effectué par des instruments mécaniques dites homogénéiseurs.

Les instruments homogénéiseurs rendent la granulométrie désirée et augmentent la stabilité de l'émulsion à homogénéiser. Leur principe de fonctionnement est résumé sur la figure III.8. Ils sont composés d'un système rotor-stator dans lequel le liquide est aspiré à travers la tête de travail, puis traverse les lames du rotor-stator où il va subir un fort cisaillement avant d'être expulsé et ressortir.

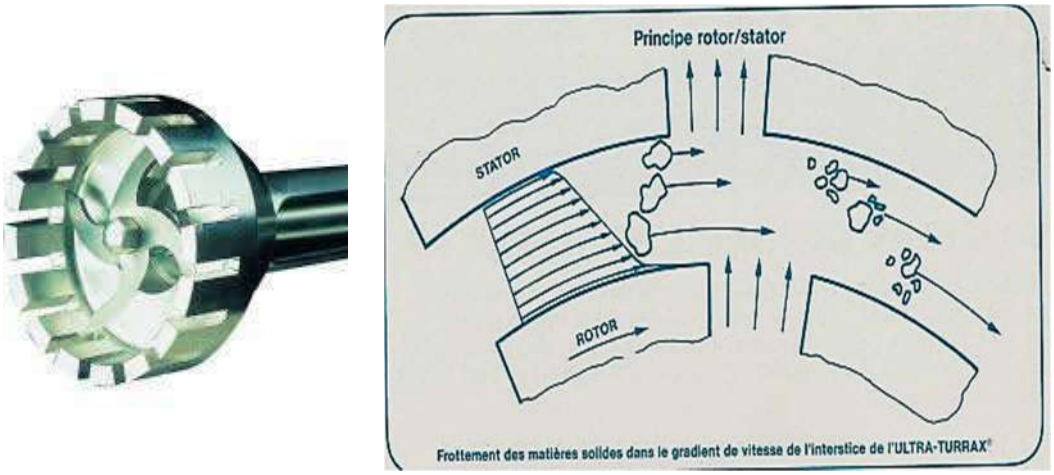


Figure III.8 : Principe de dispersion d'un homogénéiseur (Poux et al. 2005)

Le fluide sorti contient des gouttes très petites de l'ordre du micromètre. C'est pourquoi ces systèmes sont utilisés directement ou après l'étape de pré-émulsification (Poux et al. 2005).

III.3.3 Préparation de l'émulsion

Dans ce travail de recherche, la préparation de l'émulsion s'effectue en deux grandes étapes, une première étape de pré-émulsification suivie d'une seconde autre étape d'homogénéisation.

Etape de pré-émulsification **:** Cette étape nécessite une préparation de la phase huileuse et de la phase aqueuse. La phase huileuse (phase A) est effectuée par l'ajout à l'huile de HFPL à une quantité appropriée de TW60 à diverses concentrations comme le

montre le tableau III.1, d'Alcool Stéarylique, d'Alcool Cétylique et de Cétyle de Palmitate. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à 70 °C en utilisant un bain d'eau et agité jusqu'à la fusion complète des composants. La phase résultante est mélangée avec le SP60 à la même température.

La phase aqueuse (phase B) est préparée par dissolution de l'Alcool Benzylique dans de l'eau distillée. Le mélange est ajusté à un pH = 6 ± 0,1 par la solution NAOH (0,1 mol/L) sous agitation moyenne et chauffé à 50 °C comme le montre la photo figure III.9.



Figure III.9 : Photo d'un agitateur magnétique équipé d'une plaque chauffante

La formulation finale est obtenue en ajoutant lentement la phase huileuse chaude à 70 °C dans la phase aqueuse sous agitation. Puis on poursuit l'agitation à la température ambiante pendant 15 à 20 minutes.

***Etape d'homogénéisation* :** L'émulsion obtenue dans l'étape précédente comporte des gosses gouttelette d'huile, alors dans cette étape les gosses gouttelette se divisent en petites gouttelette grâce à l'effet mécanique de l'homogénéisateur assuré par l'agitateur Ultra Turrax (T25, IKA® Works, Inc., Etats-Unis) de la figure III.10, tournant à la vitesse de rotation de 18000 tours /mn pendant trois minutes.



Figure III.10 : Photo d'un agitateur homogénéisateur à affichage numérique de type Ultra Turrax

Les émulsions résultantes produites contenant l'émulsifiant TW60 se présentent sous forme de crèmes. Les émulsions obtenues ont des valeurs de pH = 6 ± 0,3. Elles sont conservées à la température ambiante dans un environnement sombre pendant 24 heures puis stockées à 12 °C dans un réfrigérateur pendant 4 mois, pour effectuer les mesures nécessaires. Afin d'évaluer la stabilité des différentes émulsions dans le temps, on introduit une quantité de chaque émulsion dans des tubes en verre cylindriques scellés par des bouchons en caoutchouc et stockés dans un réfrigérateur à une température de 12 °C. Apres 4 mois de stockage, on observe si séparation de phase ait lieu.

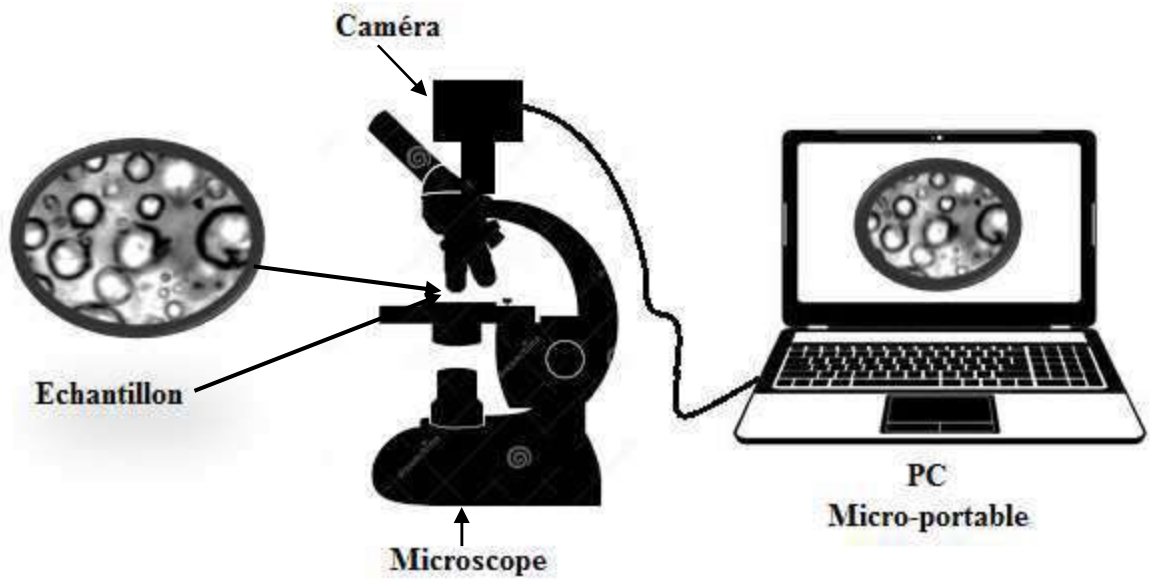
III.4 Analyse microscopique

Il existe aujourd'hui plusieurs techniques pour la caractérisation des gouttelettes. Les méthodes les plus utilisées pour mesurer la granulométrie des gouttelettes dans la gamme allant du nanomètre au millimètre (Allen, 1997, Allen, 1997, Bernhardt, 1994, Xu, 2000) sont classées en deux familles : les méthodes directes où la mesure des tailles des gouttelettes est réalisée directement à partir d'une capture d'images prises par un microscope optique, et les méthodes indirectes où la mesure est effectuée par une grandeur physique dépendant de la taille des gouttelettes. Elles sont basées sur l'exploitation des phénomènes physiques tels que la réaction des gouttelettes avec des ondes lumineuses (ou acoustiques) ou la sédimentation des gouttelettes dans une suspension.

La microscopie optique est une technique très performante pour la caractérisation optique des micro-émulsions, elle permet d'obtenir des informations telles que l'évaluation de la taille des gouttelettes, d'observer leur forme, de déterminer l'état d'agrégation et l'identification de certaines instabilités comme la coalescence.

La mesure microscopique des émulsions obtenues est effectuée après 24 heures et 4 mois en utilisant le microscope OPTIKA (B-350 OPTIKA, Italie) avec un grossissement de X100. Le microscope est équipé d'une caméra liée à un microordinateur permettant des prises de microphotographies des différents échantillons via le logiciel Optika View Lite 2.11. Le traitement des différentes microphotographies est assuré par le logiciel ***Image J*.** La méthode de mesure granulométrique des échantillons des émulsions avec le dispositif utilisé sont présentés sur la figure III.11.

(a)



(b)



Figure III.11 : Dispositif optique de mesure granulométrique (a) Schéma descriptif du dispositif de mesure, (b) Photo réelle d'un microscope optique équipé d'une caméra

La détermination de la distribution des gouttelettes des différentes émulsions et leur diamètre moyen d_{32}, appelé aussi diamètre de Sauter, est donner par la relation suivante :

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d^3}{\sum n_i d^2} \qquad \text{(III. 1)}$$

***Description du logiciel Image J* :** Le logiciel de traitement des images Image J est un logiciel multiplateforme et open source développé par les National Institutes of Health,

en 1987 (Peres, 2016). L'écriture du logiciel est effectuée en langage Java et il y une possibilité d'ajout de nouvelles fonctionnalités à partir des plugins et macros.

ImageJ s'expose sous forme d'une petite fenêtre flottante présentée sur la figure III.12 contient un barre de menu principale pour les différentes fonctionalité de traittement qui permet d'ouvrir d'autres fenêtres flottantes de données. La fenêtre principale contient aussi un autre barre des boutons et des outils disponibles (sélection rectangulaire, ovale, main libre, etc…).

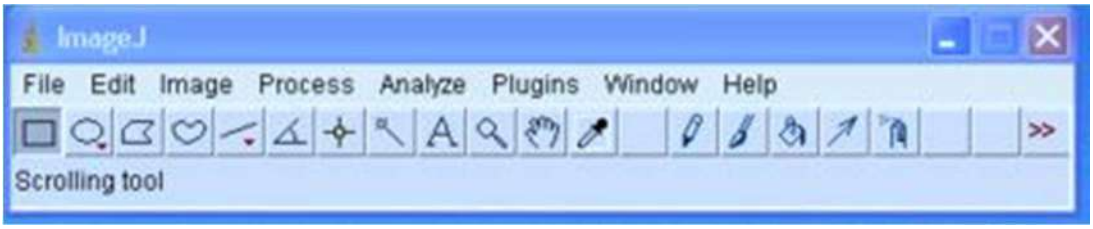


Figure III.12 : Fenêtre principale d'ImageJ

Les opérations de traitement disponible sur Image J sont principalement la visualisation et l'ajustement de l'histogramme des niveaux de gris, le débruitage, la correction d'éclairage, la détection de contours, la transformation de Fourier directe et inverse, le seuillage, les opérations logiques et arithmétiques entre images, etc…

A partir du logiciel Image J, il est possible de compter les particules d'une image, d'évaluer leurs proportions, de mesurer leurs surfaces et les distances qui les séparent, d'extraire des coordonnées de contours, etc…

III.5 Analyse rhéologique

La mesure granulométrique a permis de déterminer la taille et la distribution des gouttelettes des différentes émulsions, indiquant que les diamètres des différentes gouttelettes ne dépassent pas 100 μm, ceci permet de considérer que les différentes émulsions comme fluide complexe homogène respectant les règles de base d'exploitation de la caractérisation rhéologique.

III.5.1 Les techniques de mesure en rhéologie

Les dispositifs de mesure rhéologique tels que le rhéomètre ou le viscosimètre permettent de relier les paramètres macroscopiques (couple, vitesse de rotation, déplacement, etc...) par les paramètres régissant la loi de comportement (la contrainte de cisaillement σ, la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la déformation γ). Grâce à des composants géométriques et d'hypothèses d'écoulement. Il existe plusieurs types de rhéomètres ou

viscosimètres permettant de déterminer le comportement rhéologique d'écoulement tels que les rhéomètres capillaires basant sur l'écoulement dans une conduite cylindrique, les rhéomètres rotatifs où le fluide est cisaillé entre deux cylindres coaxiaux, entre deux plans ou entre un plan et un cône (Ben Azouz, 2010).

III.5.2 Les rhéomètres rotationnels

Dans les rhéomètres rotationnels le fluide est cisaillé entre deux surfaces, l'une est fixé et l'autre en mouvement rotationnel par rapport à son axe. Les deux surfaces sont deux géométries cône-plan, plan-plan ou deux cylindres coaxiaux. L'application d'un couple au plan mobile favorise une contrainte de cisaillement rotationnelle sur le fluide, et la déformation ou le taux de déformation résultant (gradient de vitesse) est mesuré.

Les rhéomètres rotationnels sont les outils rhéologiques les plus utilisés dans la rhéométrie pour déterminer la viscosité, la structure et la performance des fluides non Newtoniens comme les pâtes et les gels aux liquides qui possèdent les structures les plus fragiles. Le cisaillement des fluides est contrôlé avec précision dans la région où la contrainte de cisaillement est très faible. Ces instruments sont utilisés pour étudier la stabilité et mesurer le seuil d'écoulement.

Les rhéomètres rotationnels sont généralement pilotés par un ordinateur via un logiciel qui permet outre le pilotage, de tracer des courbes et effectuer des modélisations mathématiques. Ils sont classés en deux familles, l'une est les rhéomètres à déformation imposée et l'autre est les rhéomètres à contrainte imposée.

Les rhéomètres à vitesse imposée : dans ce type de rhéomètres, l'appareil impose une vitesse de rotation ou un taux de cisaillement et mesure la force de résistance du produit à la rotation du mobile (ou contrainte de cisaillement). Les rhéomètres à contrainte imposée : le rhéomètre dans ce cas impose une contrainte de cisaillement et mesure la vitesse de rotation du mobile.

Les géométries les plus utilisées dans les rhéomètres rotatifs sont cône-plan, plan-plan et cylindres coaxiaux. Les critères de choix de la géométrie de mesure sont liés avec la valeur de la viscosité du matériau utilisé ainsi que la taille des particules constituant la structure interne de l'échantillon (El Kissi et al. 2010).

III.5.2.1 La géométrie plan-plan

Dans cette géométrie, le cisaillement s'effectue entre deux disques parallèles de rayon R, séparés par une distance h, le disque en haut est en mouvement rotationnel de vitesse

de rotation Ω (rad.s^{-1}), et le disque en bas restant fixe. Le schéma de la géométrie plan-plan est présenté sur la figure III.13.

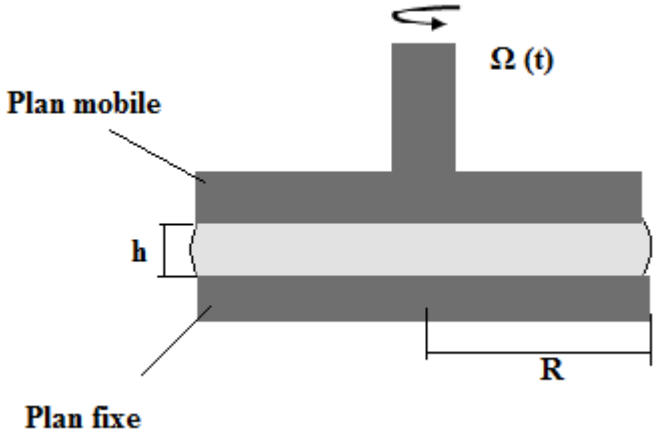


Figure III.13 : Schéma de la géométrie plan-plan d'une cellule de mesure rhéologique

Dans cette géométrie, la vitesse est nulle auprès de l'axe central et maximale aux extrémités de la géométrie. Donc le cisaillement n'est pas homogène dans tout l'échantillon, ce qui présente un inconvénient de la géométrie et peut donc affecter la caractérisation du fluide.

Pour les fluides à seuil d'écoulement, une partie de l'échantillon peut ne pas être cisaillée au début dans le cas des faibles vitesses de rotation. Une zone de faible cisaillement peut se développer au voisinage de l'axe de rotation et du plan fixe.

III.5.2.2 La géométrie cône-plan

Le fluide est cisaillé entre deux plans l'un est fixé et l'autre est un cône tronqué en rotation comme le montre la figure III.14. Le cône fait un angle α avec le plan inférieur et tourne à une vitesse angulaire Ω. Dans cette géométrie le gradient de vitesse et la contrainte ne varient pas à l'intérieur du volume de l'échantillon cisaillé, tant que l'angle du cône reste assez petit (α < 6 °).

Cette géométrie (ou rhéomètres cône-plan) est très utile, car on ne dispose que d'une faible quantité de fluide. Quelques gouttes sont suffisantes pour faire le cisaillement. Mais, on ne peut pas atteindre à des vitesses de cisaillement élevées.

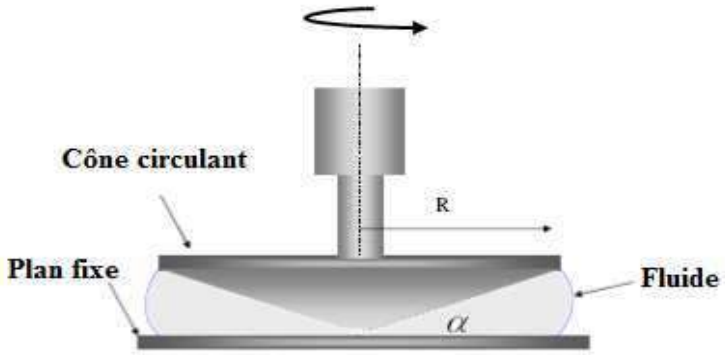


Figure III.14 : Schéma de la géométrie cône-plan d'une cellule de mesure rhéologique

Le calcul de la contrainte et le gradient de vitesse est engendré par les mesures de couple et de vitesse de rotation en utilisant les facteurs géométriques donnés par les relations suivantes :

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \qquad \text{(III. 2)}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha} \qquad \text{(III. 3)}$$

Avec α est l'angle du cône, R est le rayon du cône. Ω est la vitesse angulaire et M est le moment appliqué

La viscosité est donnée par la relation suivante :

$$\mu = \frac{3M\alpha}{2\pi\,\Omega\,R^3} \qquad \text{(III. 4)}$$

III.5.2.3 La géométrie à cylindres coaxiaux

La géométrie dans ce cas est composée de deux cylindres coaxiaux indiquée dans la figure III.15. L'un est en rotation de R1 et l'autre est de R2 et est fixé. Le fluide est cisaillé entre les deux cylindres. La distribution des contraintes est définie dans tout l'entrefer. Alors, la contrainte varie de manière proportionnelle à l'inverse du carré du rayon et par conséquent plus l'entrefer est large plus la variation est importante. Il en résulte que le gradient de vitesse n'est pas homogène dans l'entrefer entre les cylindres. Mais en faisant l'hypothèse que l'espace entre les deux outils est faible ($R2 - R1 \ll R1$), nous estimons les facteurs géométriques moyennés valables pour les fluides Newtoniens et faible pour les fluides rhéofluidifiants :

$$F_\sigma = \frac{R_2^2 + R_1^2}{4\pi h\, R_2^2 R_1^2} \qquad \text{(III. 5)}$$

$$F_\gamma = \frac{R_2^2 + R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \qquad \text{(III. 6)}$$

Avec h est la hauteur d'immersion du cylindre intérieur.

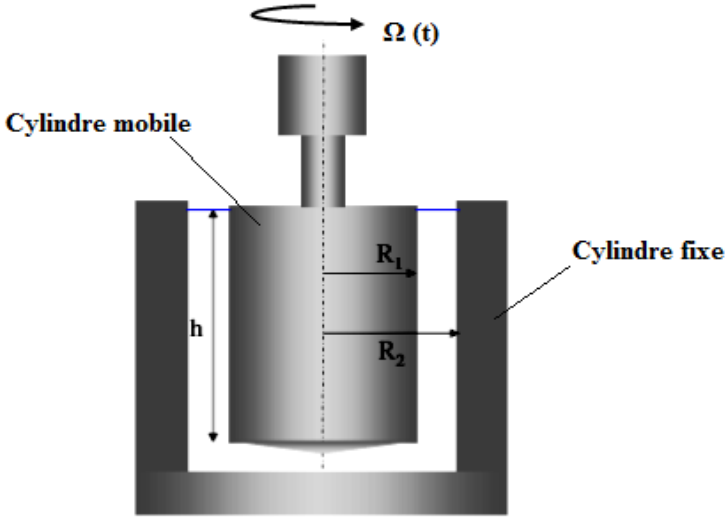


Figure III.15 : Schéma de la géométrie à cylindres coaxiaux d'une cellule de mesure rhéologique

Les différentes émulsions préparées à base d'huile d'HFPL et l'émulsifiant TW 60 sont des crèmes de haute viscosité, alors, la géométrie cône-plan est adaptée dans le présent travail pour effectuer les tests rhéologiques tels que l'écoulement, fluage-recouvrance et les tests dynamiques en oscillation.

III.5.3 Les tests rhéologiques effectués sur les émulsions

Les tests rhéologiques sont effectués sur des échantillons d'émulsions après 24 heures et 4 mois de préparation en utilisant le rhéomètre à contrainte imposée Anton Paar Modular Compact Rheometer MCR 302, avec la géométrie cône-plan de 25 mm de diamètre et de 1°d'angle comme le montre la figure III.16. Les mesures sont réalisées à une température de 20 °C assurée par un système à effet Peltier. La collection des informations est assurée par le logiciel Anton Paar RheoCompass.

L'étude rhéologique des différentes émulsions est une caractérisation expérimentale comprenant trois étapes distinctes et complémentaires. Ces étapes sont principalement les tests d'écoulements, les tests dynamiques de viscoélasticité et les tests de fluage – recouvrance.

(a)



(b)



Figure III.16 : Dispositif de caractérisation rhéologique (a) Schéma explicatif d'un dispositif de mesure rhéologique, (b) Photo réelle du rhéomètre type Anton Paar MCR 302 utilisé pour la mesure rhéologique

On commence par les tests d'écoulement, qui permettent de déterminer les courbes qui lient les contraintes de cisaillement et la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement. Alors, en introduisant au système une plage de vitesse de cisaillement de 0 à 100 s^{-1} parcourue en 121 secondes. A partir de ces tests, nous pouvons déduire le type de comportement rhéologique des différentes émulsions ainsi que le ou les modèles appropriés.

Le second type de tests permet d'évaluer la viscoélasticité des différentes émulsions. Ces tests sont dits aussi études en régime dynamique. Cette évaluation comprend deux tests, le premier est le balayage en déformation qui permet de déterminer la région viscoélastique linéaire. Il est exécuté à une fréquence constante de 1Hz sous un intervalle

de déformation allant de 0,001 à 10 %. Suivi directement par le deuxième test de balayage en fréquence. Il est exécuté sous une gamme de fréquence allant de 0,1 à 100 rad/s sous une contrainte constante pour chaque échantillon.

Le troisième type de test est le test appelé fluage - recouvrance. Les différents échantillons sont soumis à une contrainte de cisaillement constante de 5 Pa, qui se trouve dans la région viscoélastique linéaire déterminée lors des tests LVR. Le temps de sollicitation est de 150 secondes pour le fluage et de 150 secondes pour la recouvrance.

Les résultats des différents tests microscopiques et rhéologiques effectués sur les quatre émulsions obtenues à 24 heures et à 4 mois sont présentés et discutés en détail sur le chapitre suivant.

Chapitre IV

Résultats et discussions

La préparation d’une émulsion cosmétique stable et structurée a fait l'objet de nombreux travaux de recherches scientifiques dans le monde entier, où les chercheurs, les fabricants ainsi que les consommateurs s’y sont intéressés de plus près. Les produits stabilisants tels que les tensioactifs, des particules solides (émulsions de Pickering), des polymères synthétiques ou des macromolécules biologiques sont utilisés pour proposer des émulsions de plus en plus élaborées. La stabilité et la structure interne des différentes émulsions d'huile HFPL ont été évaluées sur une période de 4 mois stockées à une température de 12 °C. Le TW60 est utilisé comme un émulsifiant pour différentes concentrations avec un co-émulsifiant SP60 pour stabiliser notre émulsion. Quatre émulsions sont obtenues et soumises à l’étude après 24 heures et 4 mois d’âge. La couleur et l'odeur de ces émulsions n'ont pas changé, ce qui signifié qu’elles n’ont pas subi de dégradation biologique.

Afin d’évaluer la stabilité et l’évolution structurelle des différentes émulsions de HFPL, une série de mesures est nécessaire pour déterminer la séparation de phase, la distribution des tailles des gouttelettes de la phase dispersée ainsi que la mesure de leurs élasticités et de leurs viscosités.

IV.1 Observation de la séparation des phases

La stabilité de l'émulsion est déterminée via l’observation de la séparation physique des phases après 4 mois. D’après la figure IV.1, l'échantillon qui ne contient pas de l’émulsifiant TW60 (0 %) révèle un phénomène de crémage après 24 heures traduisant une instabilité gravitationnelle et une nette séparation des phases apparait après 4 mois. Par contre, les autres échantillons contenant l’émulsifiant TW60 sont restés inchangés après la même période et il n’y a aucune séparation des phases. Ceci, signifie que les concentrations d’émulsifiant TW60 utilisées sont suffisantes pour stabiliser l’émulsion de HFPL. Les molécules amphiphiles de l’émulsifiant TW60 forme une surface séparatrice autour des gouttelettes d’huile situées dans la phase aqueuse, ce qui permet de baisser la tension superficielle entre la phase dispersée d’huile et la phase continue qui est l’eau.

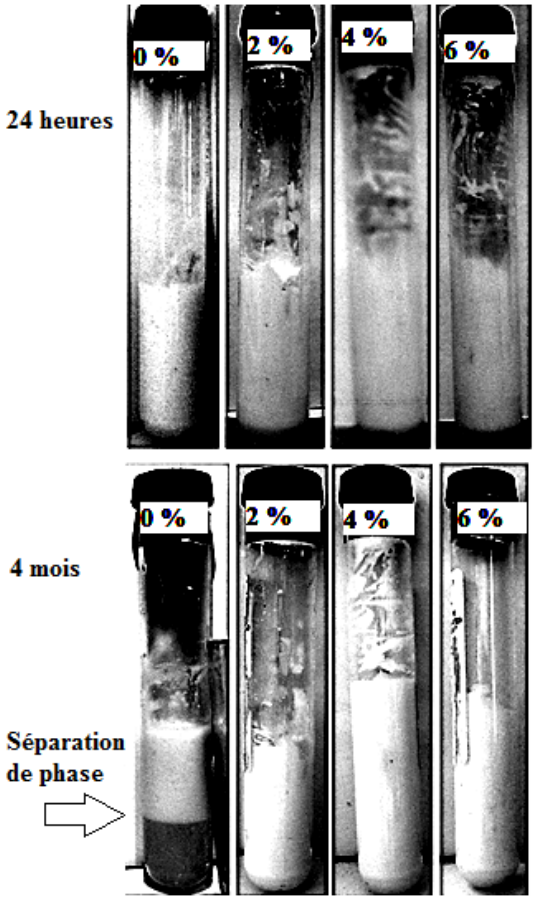


Figure IV.1 : Photo de mise en évidence de la stabilité des différentes émulsions à base d'HFPL à déférentes concentration de TW60 après 24 heures et 4 mois d'âge

L'effet macroscopique du TW60 sur les différentes émulsions a été mis en évidence comme première étape, elle sera poursuivie d'observations microscopiques pour évaluer l'effet de la concentration sur la structure interne de l'émulsion.

IV.2 Evaluation granulométrique des émulsions d'HFPL

La visualisation microscopique permet de mieux mettre en évidence la structure interne des différentes émulsions d'HFPL en fonction de la concentration du TW60. Les différentes visualisations permettent d'obtenir la distribution des tailles des gouttelettes et de mettre en évidence les phénomènes liés à l'instabilité des émulsions comme la coalescence, la floculation, etc… Dans la présente étude, les quatre émulsions obtenues sont observées au microscope optique après 24 heures et 4 mois d'âge comme le montre la figure IV.2. On observe de grosses gouttelettes moins nombreuses pour l'échantillon qui n'a pas l'émulsifiant TW60 après 24 heures, elles sont plus nombreuses et plus serrées après les 4 mois de conservation, en raison de l'instabilité de cette émulsion engendrant le processus de crémage.

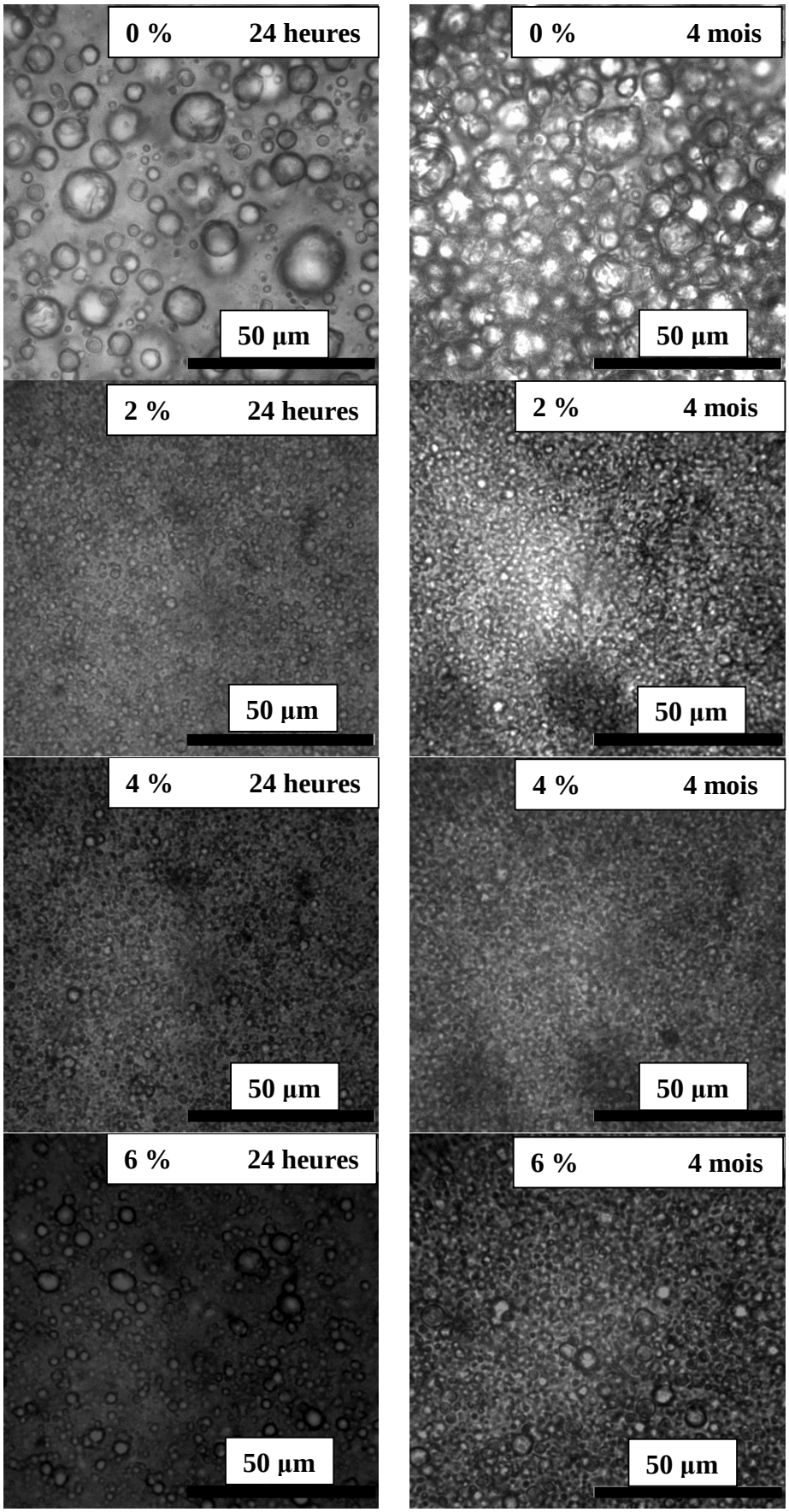


Figure IV.2 : Photos microphotographiques des échantillons d'émulsions obtenus après 24 heures et 4 mois de préparation pour différentes concentrations de TW60

Les microphotographies des échantillons contenant l'émulsifiant TW60 à des concentrations 2 % et 4 % révèlent la présence de nombreuses petites gouttelettes. Alors, que l'ajout de TW60 augmente le nombre de gouttelettes et réduit leurs tailles, que cela soit après 24 heures ou 4 mois de préparation traduisant une grande stabilité des différentes émulsions. En revanche, pour les émulsions à 6 % de TW60, les images font apparaitre de grosses gouttelettes, traduisant une perte de stabilité entre les deux phases de l'émulsion, la phase dispersée et la phase continue.

Et pour une meilleure exploitation de ces images microscopiques, une série de traitements images successives permettent de représenter avec précision la distribution de la taille des gouttelettes.

IV.2.1 Distribution de la taille des gouttelettes

La taille des gouttelettes est l'un des paramètres les plus importants dans l'évaluation de la stabilité et la caractérisation des émulsions. Dans cette étude la petite taille des gouttelettes d'émulsions améliore l'infiltration cutanée de l'huile d'HFPL composant actif à travers la peau (Izquierdo et al. 2007, Sonneville-Aubrun et al. 2004).

La détermination des différentes distributions des tailles des gouttelettes est essentiellement effectuée grâce à l'exploitation d'un logiciel de traitement d'images commerciale nommé ***Image J***, dédié pour des microphotographies du même type que celles obtenues sous le microscope électronique et l'influence de la concentration de l'émulsifiant TW60 sur la distribution des tailles des gouttelettes des émulsions est illustré sur la figure IV.3.

Pour l'échantillon qui ne contient pas de TW60 après 24 heures et 4 mois de préparation, les gouttelettes présentent des grandes tailles non homogènes allant de 1 à 17 μm de diamètre. La présence d'émulsifiant réduit considérablement la distribution des tailles des gouttelettes et augmente leur nombre. Le diamètre des gouttelettes varie de 0,25 μm à 2,25 μm. Par conséquent, pour les concentrations de 2 % et 4 % de TW60 dans les émulsions à base de l'huile HFPL, la distribution des tailles de gouttelettes apparait plus ou moins homogène relativement aux autres. Également, cette distribution n'a pas été affectée de manière significative par le temps de vieillissement, ce qui signifie que les émulsions présentent une structuration impliquant leur stabilité.

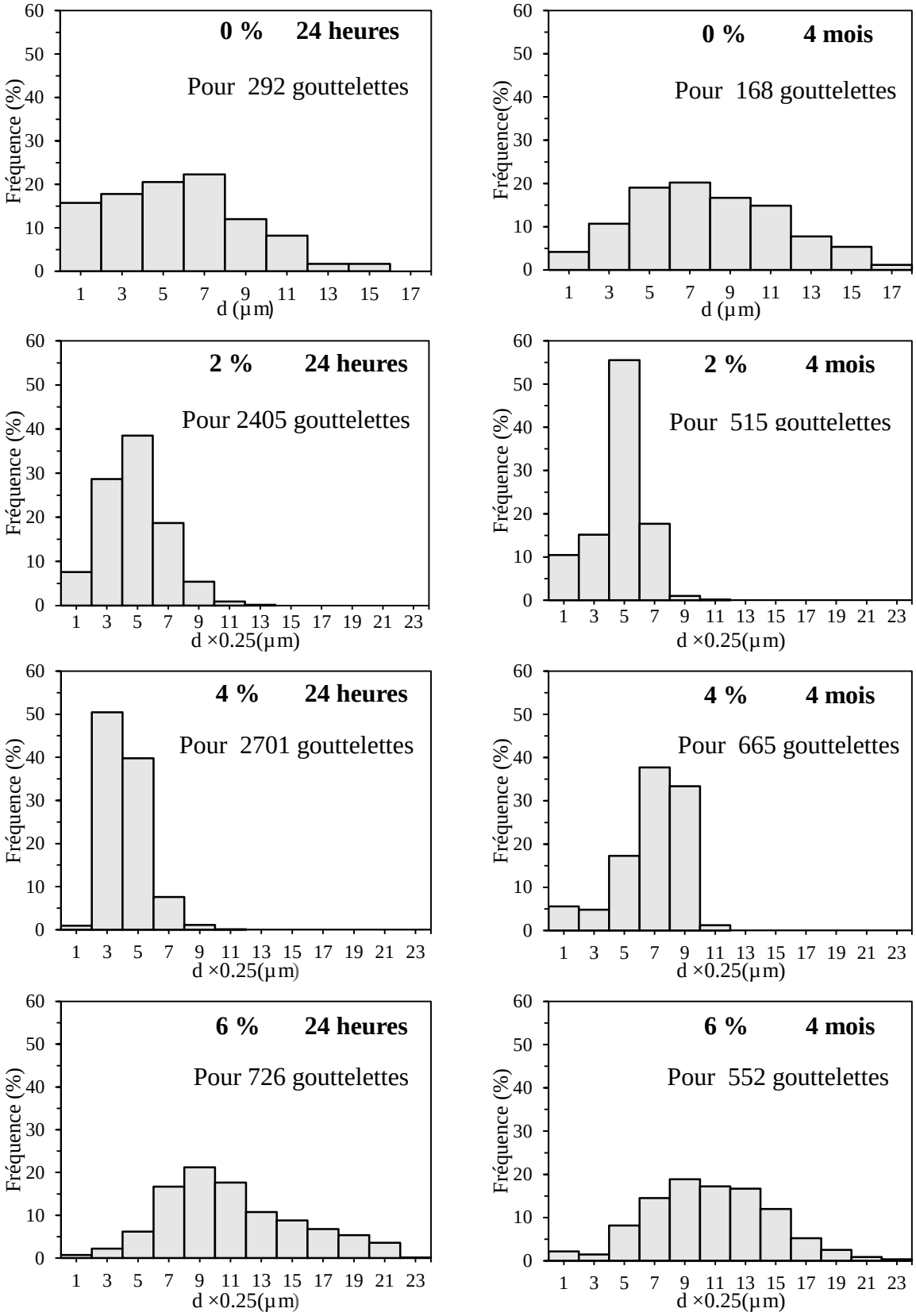


Figure IV.3 : Distribution de la taille des gouttelettes des émulsions pour différentes concentrations de TW60 et 5 % d'huile HFPL, enregistrée après 24 heures and 4 mois. Les valeurs de l'axe horizontal sont multipliées par 0,25 pour les échantillons contenant TW60

En revanche, l'excès de la quantité d'émulsifiant conduit à une distribution des tailles de gouttelettes non homogène avec une diminution du nombre de gouttelettes. Leurs diamètres atteint 5,75 µm, par conséquent, l'excès de l'émulsifiant réduit probablement la stabilité de l'émulsion. D'où, l'utilisation des quantités appropriées d'émulsifiant TW60 dans l'émulsion huile de HFPL/eau rend l'émulsion plus homogène grâce à la réduction de la tension superficielle et facilitant ainsi la suspension les gouttelettes d'huile d'HFPL dans la phase aqueuse.

D'autre représentation de la taille des gouttelettes des différentes émulsions en fonction de la concentration de TW60 permet de voir l'évolution du diamètre moyen des gouttelettes avec la quantité de l'émulsifiant TW60 et le temps, ainsi que la détermination de sa concentration critique.

IV.2.2 Diamètre moyen de Sauter

Le diamètre moyen de Sauter d_{32} permet de déterminer la taille moyenne des gouttelettes d'émulsion, il est calculé à partir de la relation IV.1. En utilisant le logiciel ***Image J*** pour définir le nombre et la taille des gouttelettes via les microphotographies obtenues. La figure IV.4 illustre la variation du diamètre moyen de Sauter (d_{32}) des gouttelettes d'huile d'HFPL en fonction de la concentration C_{TW60} de l'émulsifiant TW60.

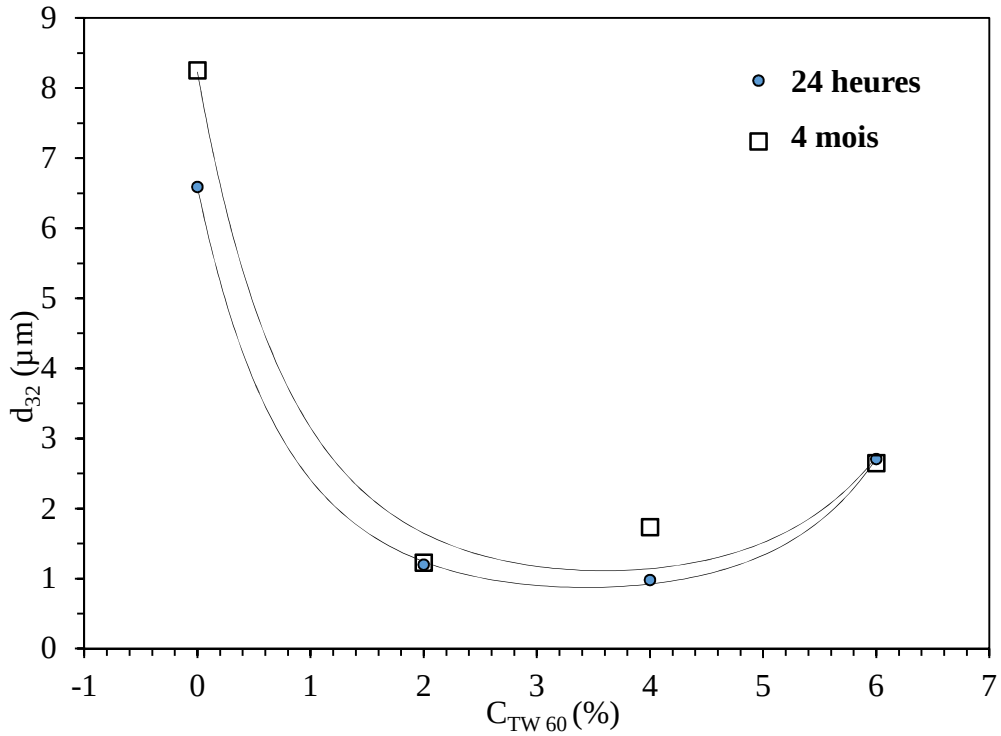


Figure IV.4 : Variations de diamètre moyen de Sauter en fonction de la concentration d'émulsifiant TW60 après 24 heures et 4 mois

L'augmentation de la concentration de TW60 conduit à une diminution de d_{32} jusqu'à 1,2 µm et 0,98 µm pour les concentrations 2 % et 4 % respectivement. Ceci est expliqué par l'augmentation de la viscosité de la phase continue par l'ajout d'émulsifiant (Krstonošić et al. 2015), ce qui réduit la mobilité des gouttelettes en raison d'adsorption des molécules TW60 sur les surfaces des gouttelettes d'huile. En conséquence, la formation de couches plus épaisses d'émulsifiant en interphase, qui empêche la coalescence entre les gouttelettes et rend l'émulsion plus stable avec le temps. Cependant, l'excès de la concentration de l'émulsifiant conduit à augmenter le diamètre moyen qui minimise la stabilité de l'émulsion. Pour cela, il est important de sélectionner la quantité appropriée ou concentration critique C_{cr} de l'émulsifiant TW60 pour stabiliser l'émulsion avec une taille des gouttelettes d'huile HFPL les plus petites possibles. L'approche analytique de l'évolution du diamètre moyen de Sauter est déterminée par l'exploitation de l'expression exponentielles suivante :

$$d_{32} = e^{a+bC_{TW60}+dC_{TW60}^2} \quad \text{(IV. 1)}$$

Avec a, b et d sont des constantes. Leurs valeurs avec erreur d'ajustement (Fitting) sont indiquées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Valeurs des constantes a, b et d du modèle d'équation (IV.1) déduites après ajustement avec les valeurs expérimentales issues de courbes de distribution des tailles des gouttelettes

Âge	a	b	d	r^2
24 heures	1,88± 0,01	-1,18± 0,03	0,17± 0,01	0,999
4 mois	2,11± 0,08	-1,11± 0,2	0,15± 0,04	0,949

En utilisant la dérivée nulle de l'équation IV.1 pour estimer la valeur de la concentration critique C_{cr} de l'émulsifiant TW60.

$$(d_{32}^{'}) = (b + 2dC_{TW60})e^{a+bC_{TW60}+dC_{TW60}^2} = 0 \quad \text{(IV. 2)}$$

D'où

$$C_{cr} = \frac{-b}{2d} \quad \text{(IV. 3)}$$

La concentration critique de l'émulsifiant TW60 nécessaire pour une émulsion stable et des gouttelettes plus petites ne doit pas être dépassée 3,47 %. Le diamètre moyen de Sauter correspondant à cette valeur est de 0,84 µm. Cette taille est inférieure à 1 µm, valeur très importante exigée par la rhéologie pour prétendre à des mesures rhéologiques

ultérieures. Pour les fluides complexes présentant des particules solides, et /ou liquides et/ou gaz en suspension dans une phase continue, la théorie de la mesure rhéologique suppose que l'échantillon à caractériser est homogène à l'échelle du millimètre et que la plus grande taille des particules en suspension ne doit pas dépasser le dixième de l'entrefer de la géométrie de mesure choisie. Ceci permet de négliger les effets de la microstructure du fluide complexe sur la mesure rhéologique (Pal, 1996).

Le temps de stockage à une température semi-basse conduit à une augmentation significative de la taille moyenne des gouttelettes pour l'échantillon sans TW60. A cause de l'absence d'émulsifiant, le film liquide interfacial entre les gouttelettes devient plus mince et se brise avec le temps. D'où, la coalescence des gouttelettes se produit et forme des grosses gouttelettes, c'est l'instabilité de l'émulsion. Cependant, la taille moyenne des gouttelettes pour les échantillons contenant TW60 reste inchangée avec le temps. Ce qui confirme l'apport stabilisant de l'émulsifiant TW60 sur les émulsions d'HFPL.

IV.3 Propriétés rhéologiques des émulsions d'HFPL

La distribution interne des gouttelettes des différentes émulsions d'HFPL montre que la taille des gouttelettes de la phase dispersée est inférieure à 100 μm, ce qui offre une possibilité supplémentaire pour caractériser leurs comportements. L'ensemble des conditions nécessaires pour entreprendre des tests rhéologiques sont ainsi remplies. Les tests rhéologiques permettent la mise en évidence du ou des types de comportements mécaniques des émulsions. A partir desquels on déduit les paramètres physiques caractéristiques comme la viscosité et l'élasticité nécessaires par exemple au dimensionnement des systèmes du génie des procédés. Ces paramètres physiques renseignent sur structure microscopique interne de l'émulsion et son évolution lors de la production, du transport et son application sur la peau.

IV.3.1 Mécanisme de formation d'un gel

L'échantillon ne contenant pas l'émulsifiant TW60 présente un comportement liquide, en revanche, les autres échantillons contenant l'émulsifiant TW60 présentent un comportement de type gel comme le montre la figure IV.5.



(a) (b)

Figure IV.5 : Photos des émulsions d'HFPL
(a) sans l'émulsifiant TW60, (b) contenant l'émulsifiant TW60

Le processus de formation d'un gel à base d'HFPL est principalement assuré par l'ajout du l'émulsifiant TW60. Le TW60 et le SP60 sont adsorbés et forment des couches superficielles à l'interface entre l'eau et l'huile HFPL. Cette structure interfaciale est suffisante pour réduire l'énergie interfaciale et fournir une forte stabilisation contre la floculation, l'agrégation et la coalescence. Les molécules TW60 sont non-ioniques et ont une capacité insuffisante pour former un réseau fortement associé avec les molécules voisines. Pour cette raison, l'ajout des éléments de consistance tels que SA, CA et CP améliorent la formation du réseau entre les gouttelettes d'huile, pour donner lieu à un gel. Dans ce cas, l'augmentation de la quantité de TW60 conduit à créer des petites gouttelettes d'huile, ce qui permet d'augmenter la consistance du réseau, jusqu'à produire un gel rigide. Si la quantité d'émulsifiant TW60 dépasse la concentration critique, le phénomène inverse est observé, les images obtenues au microscope optique de la figure IV.2 pour la concentration de 6 % de TW60 affirment la formation de grosses gouttelettes d'huile affaiblissant ainsi le réseau pour donner lieu à un gel fragile.

IV.3.2 Etude de l'écoulement des émulsions d'HFPL

L'étude en écoulement des émulsions d'HFPL est très importante pour évaluer la texture de la formulation, ainsi que son application sur la peau. En outre, les propriétés d'écoulement des émulsions fournissent également des informations sur le traitement, la manipulation, le stockage et le comportement mécanique du produit (DeMan, 1999).

La détermination des courbes d'écoulement des émulsions d'HFPL est réalisée à la température de 20 °C après 24 heures et 4 mois de préparation. Les tests d'écoulement sont effectués en utilisant la géométrie cône-plan. Les courbes obtenues de la figure IV.6,

représentent l'évolution de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement pour différentes concentrations de l'émulsifiant TW60 dans 5 % d'huile d'HFPL comme détaillé dans le tableau I.1.

Les courbes d'écoulement présentent une relation non linéaire entre la contrainte de cisaillement σ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, ce qui implique que leur viscosité change en fonction de la vitesse de cisaillement. Ces variations sont dues aux différentes interactions intermoléculaires traduisant la coexistence du caractère élastique et du caractère visqueux. L'augmentation de la vitesse de cisaillement engendre une réorganisation des différents éléments constituant l'écoulement en les forçant à se déplacer en couches parallèles au plan de cisaillement offrant ainsi une diminution de la résistance à l'écoulement (Tadros, 2011). Le comportement rhéologique de l'ensemble des émulsions à base d'HFPL obéissent à cette règle, où, en l'absence de contrainte de cisaillement, les différentes émulsions font apparaitre des contraintes seuils en fonction de la concentration de l'émulsifiant TW60 et la viscosité instantanée diminue avec le gradient de cisaillement. Le comportement rhéologique global des différentes émulsions en fonction des concentrations de TW60 s'apparente au modèle rhéologique de type Herschel-Bulkley, dont l'expression analytique est de type puissance comme le montre l'équation IV.4 et représenté en traits continu sur les différents graphiques de la figure IV.6.

$$\sigma = \sigma_0 + k.\dot{\gamma}^n \qquad (IV.4)$$

σ et $\dot{\gamma}$ sont respectivement la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement, σ_0, *k*, *n* sont les paramètres du modèle Herschel-Bulkley qui représentent respectivement la contrainte seuil, l'indice de consistance et l'indice d'écoulement.

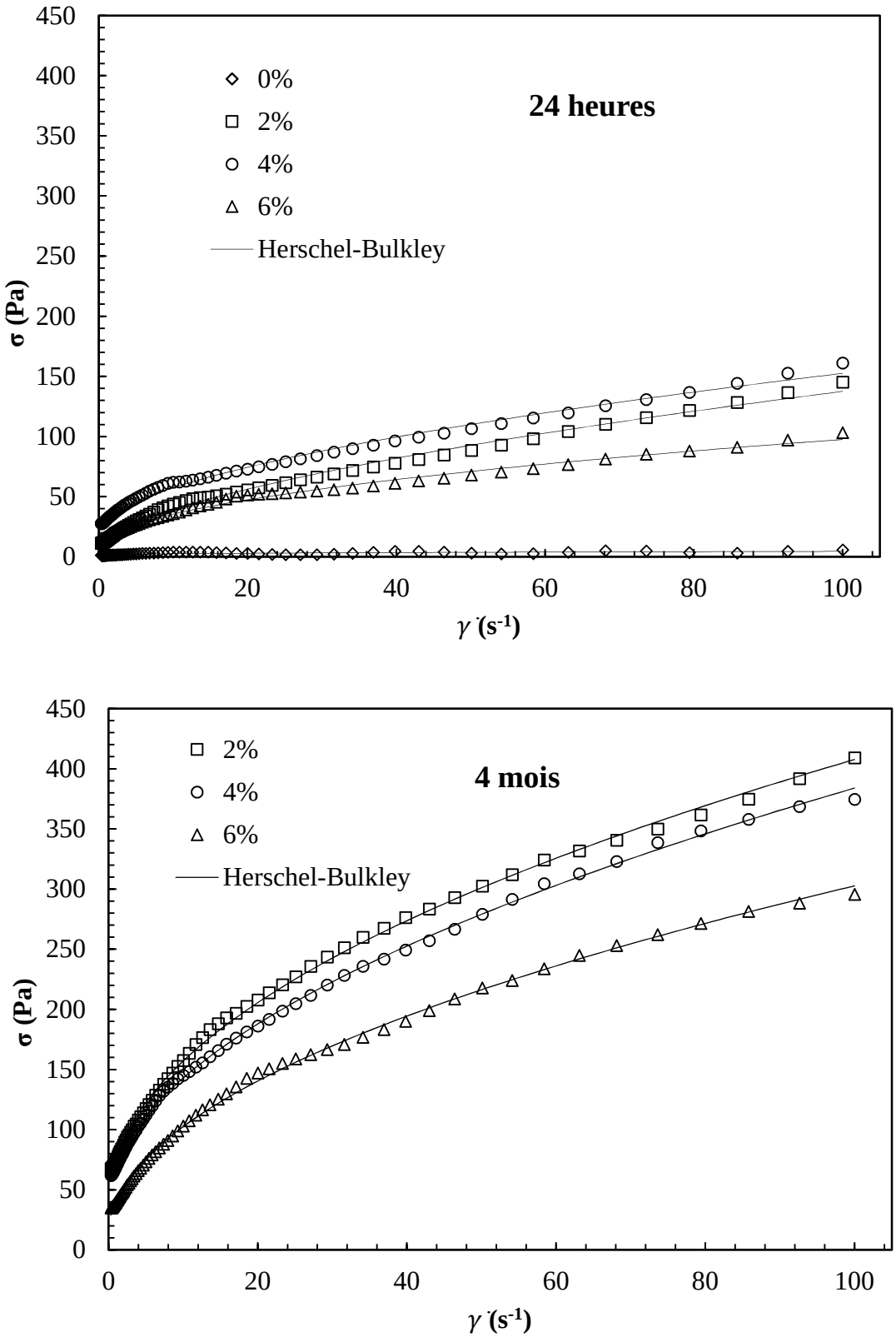


Figure IV.6 : Courbes d'écoulement de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement d'émulsions avec les courbes d'ajustement, pour différentes concentrations de TW60 et 5 % d'huile PLFO. Enregistré après 24 heures et 4 mois

La détermination des valeurs des différents paramètres du modèle s'effectue par l'ajustement de ce dernier avec les valeurs expérimentales. Le tableau IV.2 récapitule l'ensemble des valeurs les plus représentatives en tenant compte du paramètre de corrélation r^2, le plus proche possible de la valeur 1. Le ratio d'ajustement est égale 0,99 pour toutes les courbes représentatives des différentes émulsions contenant TW60. Il est a noté que l'émulsion ne contenant pas de TW60 n'obéit pas au modèle de Herschel-Bulkley, il s'apparente plutôt au modèle de Bingham.

L'ensemble des émulsions de type crème contenant l'émulsifiant TW60, après 24 heures et 4 mois de préparation présentent des courbes d'écoulement de type rhéofluidifiant, aspect recherché pour les différentes crèmes cosmétiques destinées à être étalées sur la peau humaine. En augmentant la concentration de l'émulsifiant de 0 % à 4 %, la contrainte seuil augmente ce qui traduit une structuration de l'émulsion. A la concentration de 6 %, la tendance s'inverse pour que la contrainte seuil devienne inférieure à celle 2 %. A priori, cette inversion de tendance ne peut être interprétée que par le dépassement de la concentration critique (C_{cr}) déjà constaté lors des observations microscopiques des différentes émulsions. Or, le dépassement de la C_{cr} conserve la stabilité de l'émulsion avec apparition du phénomène d'agrégation des micelles et en aucun cas l'augmentation de la tension superficielle entre la phase continue et la phase dispersée, phénomène observé à 6 % de TW60 par l'augmentation de la taille des gouttelettes.

En regardant de plus près, on s'est rendu compte que des éléments de réponse pourraient se trouver dans le protocole de préparation des différentes émulsions. Les molécules de surfactant du TW60 sont d'abord mélangées avec l'huile d'HFPL et les éléments de consistance à 70 °C jusqu'à la dissolution complète pour former le premier mélange. Parallèlement, un second mélange est préparé qui consiste à faire dissoudre l'élément de conservation dans de l'eau à la température de 50 °C. Les différentes émulsions sont donc obtenues en mélangeant les deux préparations. Il faut remarquer que l'élément acteur principal dans cette étude, le surfactant émulsifiant le TW60 subit les premières réactions physico-chimique tout d'abord avec l'huile HFPL et les autres additifs de consistance et du co-émulsifiant, ce n'est qu'après qu'il est mélangé avec la solution aqueuse. C'est à ce niveau de la préparation des émulsions d'HFPL que les valeurs des concentrations prises sont biaisées, du moment qu'une certaine concentration du TW60 réagit chimiquement avant son introduction dans la solution aqueuse soit les molécules de TW60 s'unissent en agglomérats et là on doit tenir compte de la

concentration de saturation du TW60 dans de l'huile HFPL. A partir du graphique de la figure IV.4, on peut estimer cette concentration maximale de TW60 à 3.47 % dans l'ensemble du mélange aqueux.

La contrainte seuil représente la contrainte de cisaillement la plus faible pour que la crème commence à s'écouler. La crème devient liquide lorsque la contrainte augmente. Ceci est effectué lorsque les liens entre les gouttelettes sont fragilisés et brisés après la contrainte seuil, et les molécules glissent les unes sur les autres provoquant l'écoulement de l'échantillon (Mc Clements, 2005). Il est remarquable que les crèmes stockées pendant 4 mois à 12 °C nécessitent une contrainte seuil plus élevée que pour celles stockées pendant 24 heures, voir le tableau I.1. Les valeurs de la contrainte seuil sont comprises entre 6,85 Pa < σ_0 < 23,04 Pa pendant 24 heures et 13,71 Pa < σ_0 < 40,81 Pa après les 4 mois. La contrainte seuil augmente avec le temps traduisant ainsi une structuration interne de l'émulsion.

Tableau IV.2 : Paramètres rhéologiques des émulsions à différente concentration de TW60 et 5 % d'huile HFPL pendant 24 heures et 4 mois, obtenus par l'ajustement du modèle de Herschel-Bulkley

Concentration en TW60 (%)	24 heures				4 mois			
	σ_0 (Pa)	k(Pa.s^n)	n(-)	r^2	σ_0 (Pa)	k(Pa.s^n)	n(-)	r^2
0	1.23 ± 0.15	0.51 ± 0.17	0.40 ± 0.07	0.65	-	-	-	-
2	7.09 ± 0.83	7.98 ± 0.52	0.60 ± 0.01	0.99	36.63 ± 1.87	39.05 ± 1.41	0.49 ± 0.00	0.99
4	23.04 ± 0.92	9.21 ± 0.60	0.57 ± 0.01	0.99	40.81 ± 1.09	30.39 ± 0.78	0.52 ± 0.00	0.99
6	6.85 ± 0.79	9.03 ± 0.59	0.50 ± 0.01	0.99	13.71 ± 1.38	27.30 ± 1.01	0.51 ± 0.00	0.99

De même, l'indice de consistance *k* des différentes émulsions augmente avec le temps de stockage. Il varie de 7,98 Pa.s^n jusqu'à 9,21 Pa.s^n pendant 24 heures et de 27,30 Pa.s^n jusqu'à 39,05 Pa.s^n après 4 mois. Cette augmentation avec le temps est créée par le réarrangement de la suspension. En utilisant des tensioactifs et des agents de consistance dans la phase continue pour piéger les gouttelettes d'huile HFPL dans un réseau tridimensionnel s'opposant à l'écoulement (Mostefa et al. 2006). Les valeurs d'indice d'écoulement *n* sont inférieures à 1 (n<1) pour toutes les émulsions d'huile HFPL traduisant un comportement rhéologique rhéofluidifiant.

A partir des différentes courbes d'écoulement des différentes émulsions d'huile HFPL, on déduit les courbes de viscosité en fonction du gradient de cisaillement comme le montre la figure IV.7.

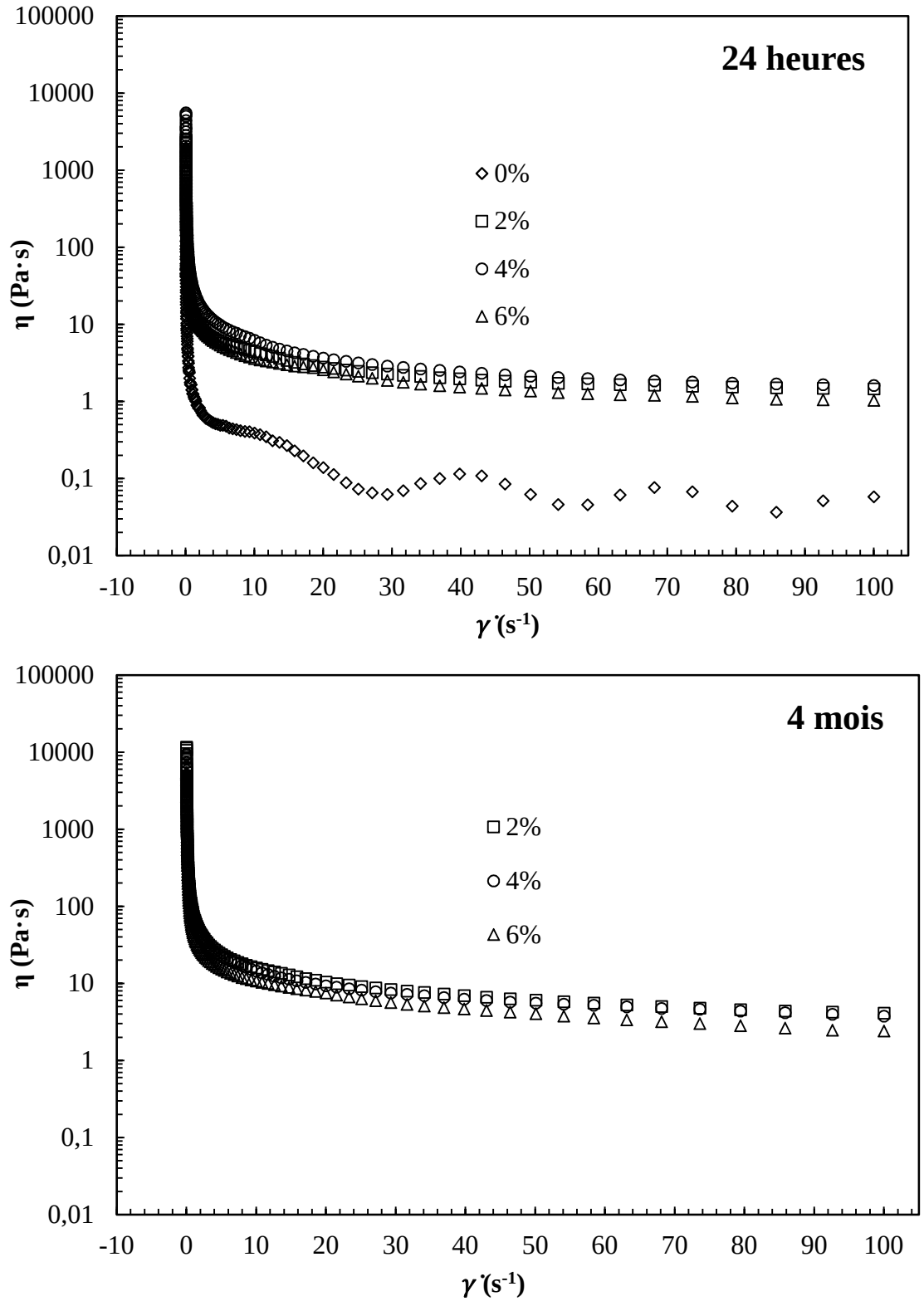


Figure IV.7 : Présentation semi-Log des courbes de viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement des émulsions à base de 5% d'huile HFPL pour différentes concentrations de TW60, après 24 heures et 4 mois de préparation

La viscosité d'un fluide est le paramètre physique que les experts scientifiques et ceux qui travaillent dans le génie des procédés doivent déterminer pour entreprendre des

travaux de dimensionnement. A titre d'exemple, on peut citer l'industrie cosmétique, l'agroalimentaire et le domaine pharmaceutique etc... Egalement, la mesure de la viscosité permet d'évaluer la stabilité de l'émulsion (Romaowski, 2001). L'émulsion est d'autant plus stable que la séparation des phases est lente, où les gouttelettes dispersées forment un réseau de gouttelettes à l'intérieur de la phase aqueuse, ce qui se traduit par une viscosité plus élevée. Les courbes de viscosité de la figure IV.7 présentent une forte variation de la viscosité aux faibles vitesses de cisaillement et au-delà de 6 s^{-1}, la viscosité des différentes émulsions tend vers des valeurs constantes. Les différentes valeurs de la viscosité sont du même ordre de grandeur, sauf qu'après 4 mois de conservation, on observe une augmentation de ces valeurs. Cette augmentation de la viscosité avec le temps peut être prise comme indice de stabilité des différentes émulsions à base d'huile HFPL et de l'émulsifiant TW60.

Les détails des valeurs de la viscosité apparente après 24 heures et 4 mois de préparation en fonction des vitesses de cisaillement 0,01 ; 0,1 ; 1 ; 10 et 100 (s^{-1}) sont présentées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Valeurs de viscosité apparente (moyenne ± erreur) en fonction des valeurs de vitesse de cisaillement 0,01 ; 0,1 ; 1 ; 10 et 100 s^{-1} pour des échantillons d'émulsion contenant (0 %, 2 %, 4 % et 6 %) de TW60 et 5 % d'huile de HFPL. Enregistré à 24 heures et 4 mois

Concentration en TW60 (%)	**24 heures**				
	$\eta(\dot{\gamma})$ en (Pa·s)				
	η(0.01)	η(0.1)	η(1)	η(10)	η(100)
0	300 ±0.05	14 ±0.07	1.2 ±0.02	0.30 ±0.1	0.05 ±0.02
2	1550 ±0.07	126 ±0.06	13.7 ±0.08	4.40 ±0.05	1.45 ±0.03
4	3460 ±0.69	314 ±0.28	30.8 ±0.36	6.20 ±0.54	1.61 ±0.50
6	1160 ±1.99	148 ±1.99	15.3 ±1.99	3.59 ±1.99	1.03 ±1.99
Concentration en TW60 (%)	**4 mois**				
	$\eta(\dot{\gamma})$ en (Pa·s)				
	η(0.01)	η(0.1)	η(1)	η(10)	η(100)
0	-	-	-	-	-
2	5890 ±0.02	759 ± 0.50	74.2 ±0.3	15.8 ±0.32	4.09 ±0.51
4	5010 ±0.31	679 ±1.01	69.4 ±0.91	14.5 ±0.54	3.75 ±0.25
6	2650 ±0.19	448 ±0.14	42.6 ±0.12	10.7 ±0.07	2.41 ±0.45

Pour les premières vitesses de cisaillement, les valeurs de la viscosité sont grandes et atteignent $3{,}46\times10^3$ Pa.s à 24 heures et $5{,}89\times10^3$ Pa.s à 4 mois. La valeur de la viscosité augmente en fonction de la concentration de TW60. Comme il a été observé préalablement sur le paramètre de la contrainte seuil, l'effet de l'excès d'émulsifiant (6 %)

est aussi observé sur le paramètre de viscosité où sa valeur diminue à $1,16\times10^3$ Pa.s à 6% de concentration en TW60.

Cette diminution de viscosité est due à la présence des grosses gouttelettes dans l'émulsion provoquées par la concurrence simultanée de deux phénomènes qui sont l'agglomération des molécules du surfactant TW60 et l'augmentation de sa concentration. Cette dernière engendre des forces d'attraction entre les gouttelettes favorisant la coalescence (McClements, 2000, Bouyer et al. 2012).

IV.3.3 Viscoélasticité en régime dynamique

Les précédents tests d'écoulement appliqués sur les différentes émulsions ont permis de mettre en évidence leurs propriétés visqueuses liées à leur caractère liquide. Comme les différentes émulsions se présentent sous forme de crème, il est évident qu'en plus de la viscosité les différentes émulsions présentent le caractère élastique. Les émulsions type crème cosmétique présentent une réponse d'un fluide viscoélastique lorsqu'elles sont soumises à une déformation, ce qui est intermédiaire entre le comportement élastique d'un solide idéal et le comportement d'un fluide visqueux Newtonien. Les propriétés viscoélastiques des émulsions obtenues sont étudiées dans un régime dynamique en utilisant les mesures de déformation et de balayage en fréquence.

IV.3.3.1 Test de balayage en déformation

Le test de balayage en déformation est réalisé pour déterminer le domaine linéaire de chaque échantillon d'émulsion préparée. Une déformation ascendante est appliquée sur les échantillons de 10^{-3} % jusqu'à 10 %. La fréquence d'oscillation est fixée à 1 Hz et la température à 20 °C pour les deux périodes 24 heures et 4 mois. Toute fréquence plus élevée se rompt la structure interne de l'émulsion. Cette méthode est largement utilisée pour contrôler le comportement viscoélastique des émulsions et déterminé le domaine linéaire. Les paramètres utilisés pour caractériser la région viscoélastique linéaire (LVR) sont le module élastique (G'), qui présente le comportement élastique de l'émulsion et étudie l'énergie stockée dans le système, et le module visqueux (G''), qui représente le comportement visqueux de l'émulsion et reflète l'énergie dissipée par le système (Tadros, 1996). La figure IV.8 montre les courbes caractéristiques viscoélastiques des modules G' et G'' en fonction de la déformation γ pour les différentes émulsions.

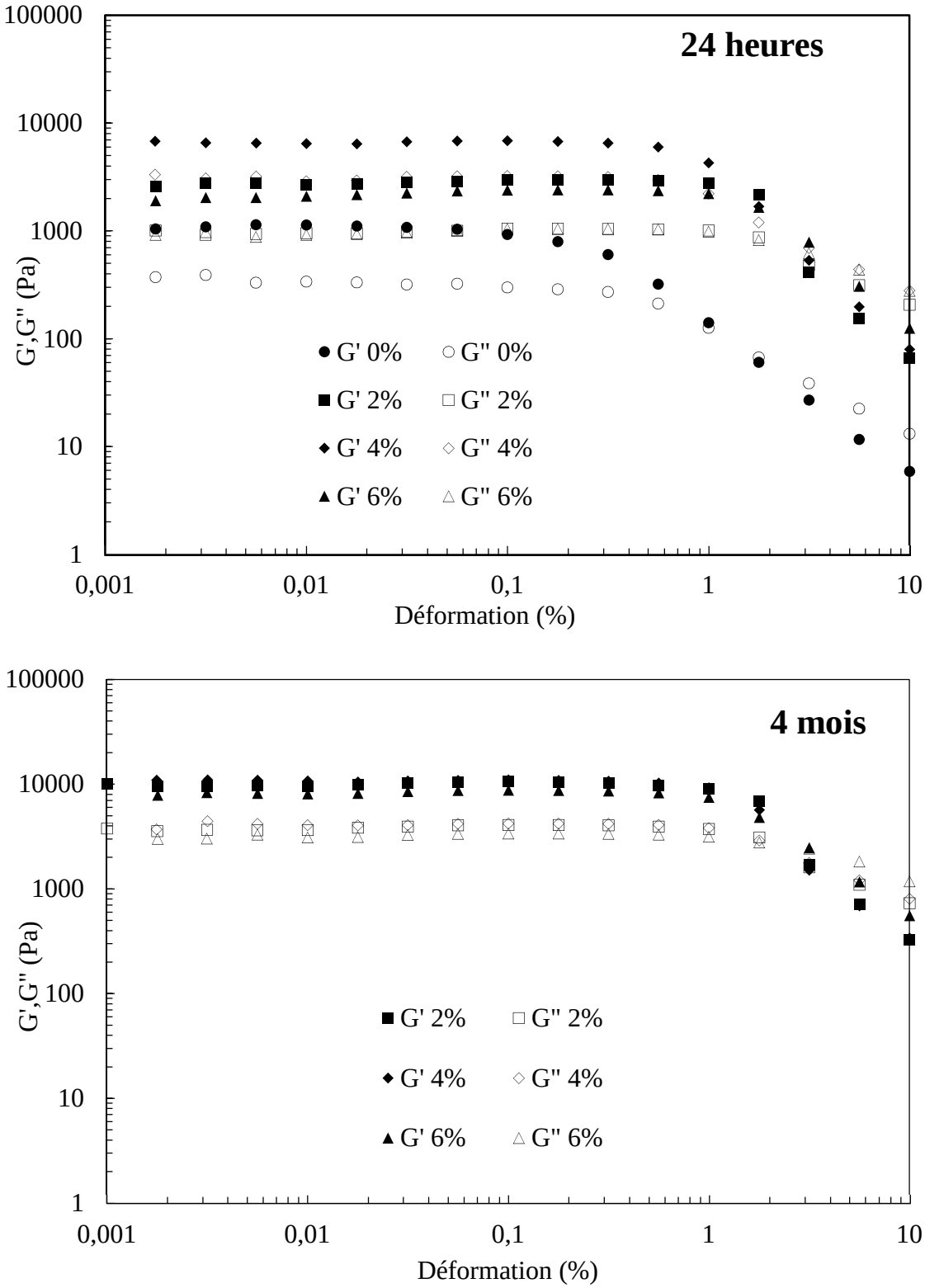


Figure IV.8 : Courbes des modules d'élasticité et de viscosité en fonction de la déformation des émulsions à différentes concentrations de TW60 et 5 % d'huile d'HFPL après 24 heures et 4 mois

On remarque que les propriétés rhéologiques G' et G" sont indépendantes de la déformation appliquée jusqu'à une valeur critique γ_c. Dans cette région, qui est appelée région viscoélastique linéaire (LVR), toutes les émulsions présentent une domination du module d'élasticité par rapport au module de viscosité (G' > G") quel que soit la déformation, le comportement des différentes émulsions sont de type solide. Cette élasticité augmente avec l'augmentation de la concentration de l'émulsifiant TW60 de 2 % à 4 %, puis à 6 % de TW60, l'élasticité diminue au-dessous de celle de 2 % due à l'excès de l'émulsifiant. Par conséquent, la stabilité de l'émulsion n'augmente plus si la concentration d'émulsifiant dépasse la concentration critique (Pang et al. 2015). Il apparait également que le facteur temps, après 4 mois de préparation des différentes émulsions, a augmenté leur élasticité. La forte interaction entre les gouttelettes d'huile rend le système plus structuré, donc plus de stabilité de l'émulsion (Tan et al. 2011, Rudraraju et al. 2005). A la limite de la région viscoélastique linéaire des valeurs critique de la déformation oscillatoire γ_c et de la contrainte σ_c sont calculées à partir du point où le module de stockage G' perd 10% de sa valeur (Korhonen et al. 2002).

Les valeurs de déformation et de contrainte critiques des émulsions sont rapportées au tableau IV.4. Au-delà de la valeur de γ_c, l'émulsion est dans la région viscoélastique non linéaire. Puis les deux modules d'élasticité et de viscosité respectivement commencent à diminuer tout en se rapprochant jusqu'à un point de croisement où G' = G". A partir de ce point, le module visqueux devient dominant ce qui indique que la structure de l'émulsion est brisée et l'émulsion se comporte comme un fluide viscoélastique liquide. D'après le tableau IV.4, les valeurs de la contrainte oscillatoire critique σ_c augmentent et les valeurs de la déformation oscillatoire critique γ_c diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'émulsifiant TW60. La même observation concernant les valeurs de la déformation ($\gamma_{G'=G"}$) et de la contrainte ($\sigma_{G'=G"}$) sur le point de croisement en fonction de la quantité de l'émulsifiant. Ceci est expliqué par l'augmentation de la consistance nécessite une contrainte plus élevée pour interrompre la structure de l'émulsion. Ces valeurs sont modifiées en raison de l'excès de la quantité d'émulsifiant, ce qui est clair pour l'échantillon contenant 6 %.

Tableau IV.4 : Valeurs de déformation et de contrainte critiques des émulsions enregistrées à la fin des points de LVR et de croisement

Concentration en TW60 (%)	24 heures				4 mois			
	γ_c (%)	σ_c (Pa)	$\gamma_{G'=G''}$ (%)	$\sigma_{G'=G''}$ (Pa)	γ_c (%)	σ_c (Pa)	$\gamma_{G'=G''}$ (%)	$\sigma_{G'=G''}$ (Pa)
0	0.07	0.74	1.32	1.78	-	-	-	-
2	1.29	33.96	2.90	24.03	0.99	96.58	3.36	73.89
4	0.58	38.81	2.46	32.35	0.81	83.25	2.82	83.34
6	1.32	27.77	3.96	31.18	0.94	76.81	3.23	109.76

Ces résultats sont compatibles avec ceux trouvés avec la contrainte seuil d'écoulement. L'émulsion contenant 4 % de TW60 présente une bonne consistance et une bonne aptitude à la déformation, ce qui facilite son étalement sur la peau. L'étalement de la crème est réalisé en appliquant une faible déformation sur l'échantillon pour la transformer de l'état élastique à un état visqueux (Adeyeye et al. 2002).

IV.3.3.2 Test de balayage en fréquences

La figure IV.9 montre les courbes de réponses mécaniques des différentes émulsions à 24 heures et 4 mois d'âge. Apres les tests de linéarité, on effectue les tests de balayage en fréquences pour déterminer la réponse mécanique du matériau sous forme de G' et G" en fonction de la fréquence des oscillations mécaniques. Ces tests sont réalisés dans la région viscoélastique linéaire afin de ne pas perturber la structure interne des émulsions.

Selon la figure IV.9, toutes les émulsions révèlent que les valeurs du module d'élasticité G' sont supérieures à celles du module de viscosité G" sur toute la gamme de fréquences allant de 0,1 à 100 rad/s. Ceci traduit l'existence d'une structuration des différentes émulsions sous forme de gel. Dans l'échelle Log-Log décimale, les courbes des modules G' et G" à 24 heures et à 4 mois de préparation des différentes émulsions sont parallèles avec une pente positive, évolution régulière traduisant une bonne stabilité des différentes émulsions contenant l'émulsifiant TW60.

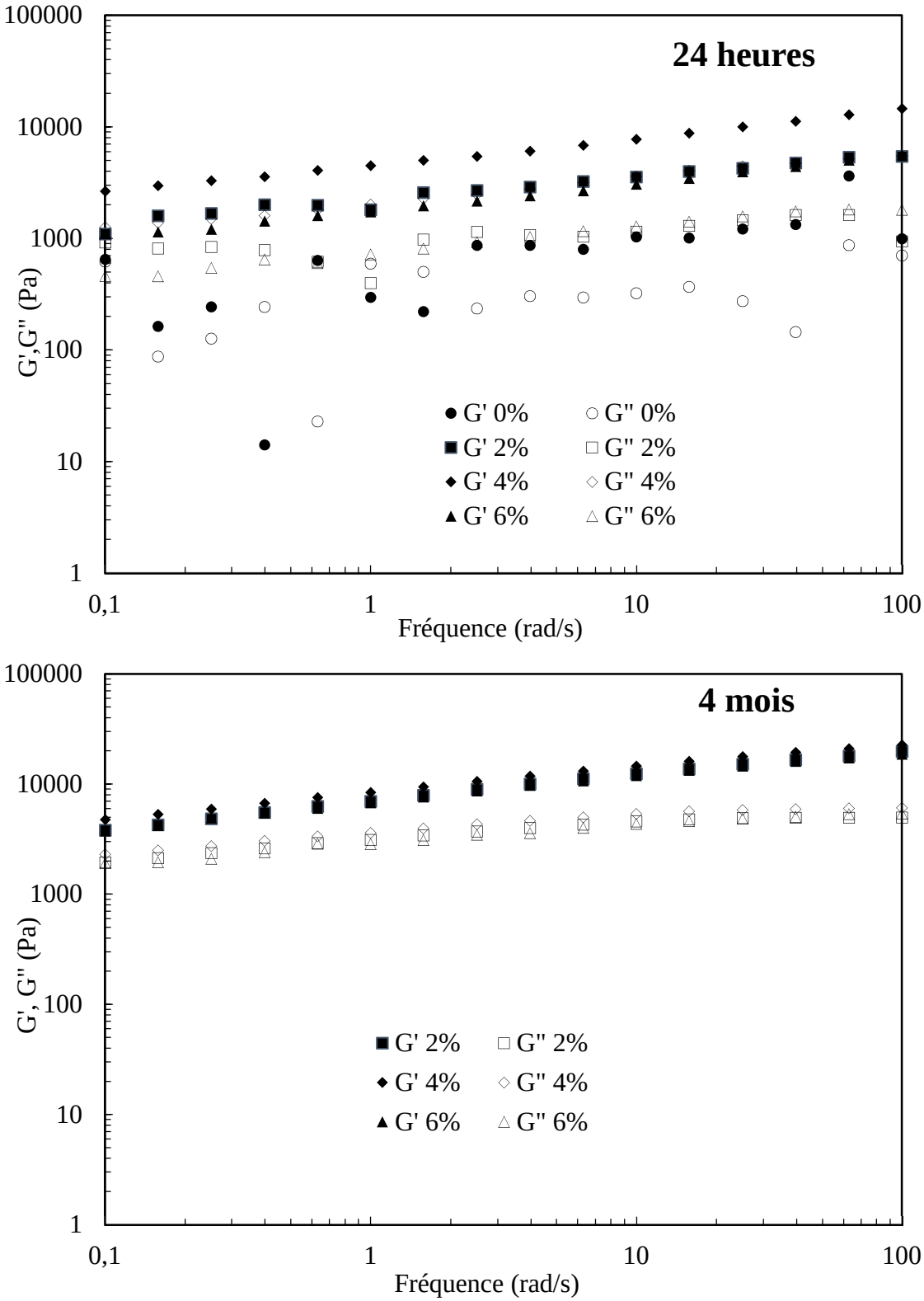


Figure IV.9 : Courbes des modules d'élasticité et de viscosité en fonction de la fréquence des émulsions à différentes concentrations de TW60 et 5 % d'huile d'HFPL après 24 heures et 4 mois

Seule la courbe de l'échantillon sans TW60 semble instable avec la fréquence, en raison des phénomènes d'instabilité de l'émulsion comme la coalescence, le crémage,

etc... Selon Brummer (Brummer, 2006), l'émulsion est d'autant plus stable et structurée dans une gamme de fréquence lorsque le module de stockage G' est supérieur et presque parallèle au module de viscosité G", avec une légère augmentation de la pente à hautes fréquences.

IV.3.4 Viscoélasticité en régime statique

En général, les tests de fluage-recouvrance sont effectués pour étudier le comportement viscoélastique des émulsions en régime statique, en plus, comprendre et caractériser leurs structure interne avec le temps pour les différentes quantités d'émulsifiant.

Dans la présente étude, une contrainte de cisaillement constante de 5 Pa est appliquée sur l'échantillon d'émulsion pendant un temps donné, puis elle est supprimée. La valeur de la contrainte appliquée appartient au domaine linéaire de viscoélasticité LVR pour toutes les émulsions étudiées. L'ensemble des tests sont effectués à la température de 20 °C pour les échantillons d'émulsions de 24 heures et de 4 mois d'âge. On enregistre la réponse en déformation de l'échantillon en fonction du temps pendant et après l'application de la contrainte comme le montre la figure IV.10.

La figure IV.10 illustre les réponses des différents tests de fluage-recouvrance des émulsions contenant 5 % d'huile d'HFPL à différentes concentrations de l'émulsifiant TW60. L'analyse des réponses des échantillons montre que la complaisance augmente avec le temps d'application de la contrainte jusqu'à 150 s. Ensuite, lorsque la contrainte de cisaillement est supprimée, la complaisance diminue rapidement en restituant l'énergie emmagasinée dans le matériau, jusqu'à la déformation permanente, dans laquelle une partie de la structure n'est pas récupérée (Steffe, 1996). La valeur de 5 Pa de la contrainte de cisaillement appliquée dans les tests de fluage sur les différentes émulsions a été choisie à partir des courbes de linéarité LVR pour garantir des déformations élastiques, or les courbes de réponses en fluage montrent l'inverse et que les déformations réponses des échantillons sont loin d'être linéaires. Cette non-linéarité est clairement confirmée par les courbes de recouvrance où la structure des différentes émulsions subit des dégradations plus ou moins importantes. Il en ressort de là, qu'il ne suffit pas de choisir une contrainte de cisaillement dans le domaine linéaire pour prétendre travailler dans un domaine élastique linéaire.

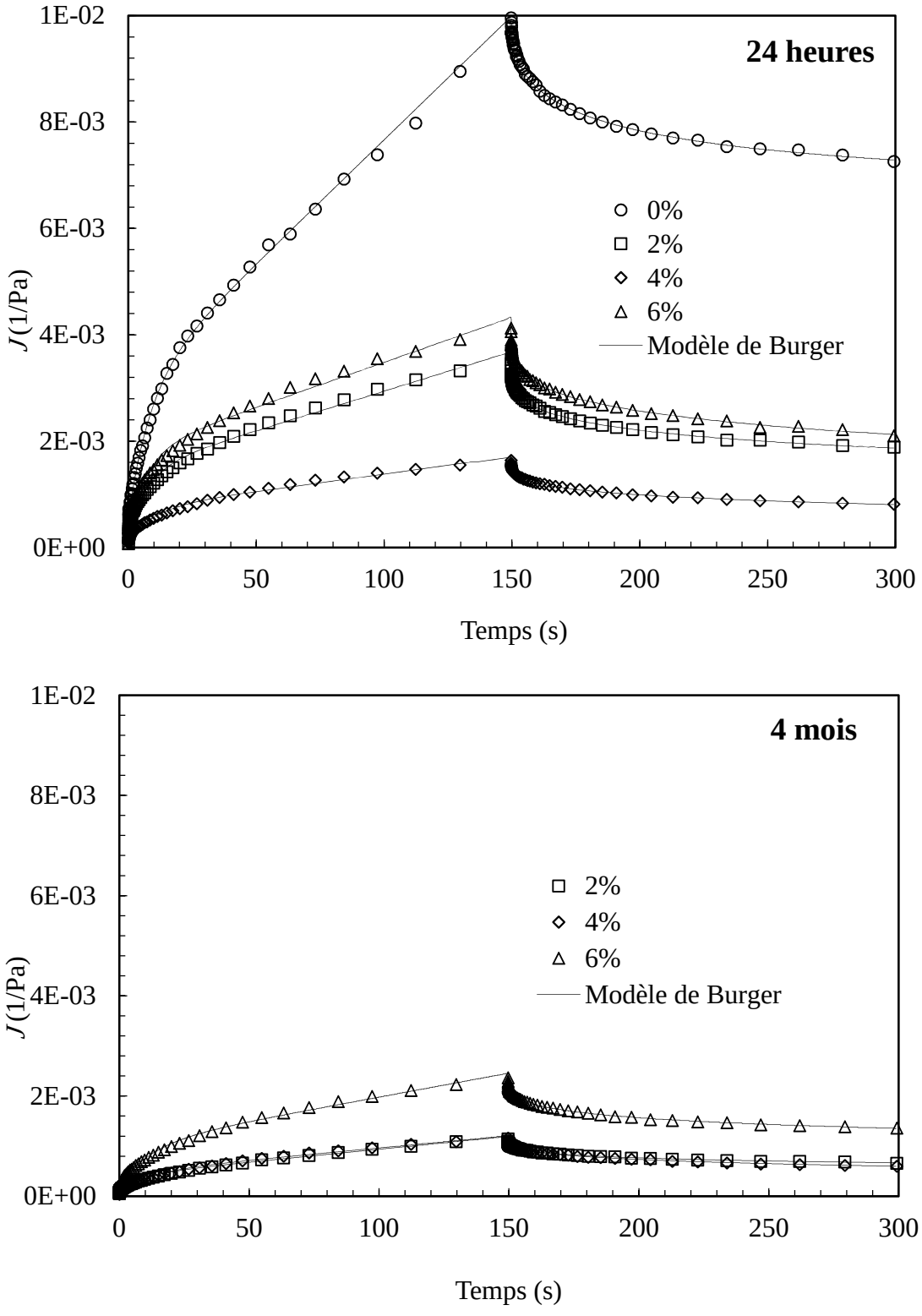


Figure IV.10 : Courbes de test de fluage-recouvrance enregistrées à 24 heures et 4 mois pour les émulsions à différentes concentrations de TW60 et 5 % d'huile d'HFPL

Le choix du temps de la sollicitation en fluage est aussi important du moment que c'est le paramètre qui définit la quantité d'énergie transmise au système et si cette énergie de

sollicitation est trop importante (t grand), la structure du matériau fini par céder et se retrouver facilement dans le domaine non linéaire où l'écoulement prend le dessus sur le caractère élastique comme par exemple dans la courbe de fluage à 0 % de TW60. On a pris le temps de 150 secondes de sollicitation pour nos tests de fluage en s'inspirant des différents travaux effectués dans la littérature sur des émulsions semblables à celles étudiées dans ce travail de recherche (Yilmaz et al. 2012). A partir des courbes résultats de fluage-recouvrance, on peut estimer au maximum à quelques dizaines de secondes le temps de sollicitation en fluage pour éviter de se retrouver dans le domaine non-linéaire pour l'ensemble des émulsions.

L'apport en émulsifiant TW60 réduit cette dégradation mise à part la concentration de 6 % où il a été montré dans la figure IV.4 que cette concentration qui dépasse la concentration critique du TW60 dans l'huile HFPL est équivalente à une émulsion de 1%.

Au cours du temps de fluage allant de 0 jusqu'à 150 s, plusieurs modèles peuvent décrire l'élasticité et les propriétés visqueuses du système via des approches plus simples (ressort-amortisseur). Le modèle de Burger inclut les modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt reliés en série et présente l'un des modèles les plus largement utilisés pour illustrer le comportement des émulsions, en raison des résultats acceptables et de leur simplicité dans la plupart des cas (Dolz et al. 2008, Yilmaz et al. 2012, Barnes, 2000). Les quatre composantes du modèle de Burger sont utilisées pour caractériser la réponse de fluage.

Les résultats expérimentaux obtenus sur les différentes émulsions en fluage sont ajustés avec le modele du Burger. Les paramètres J_0, J_1, η_0 et η_1 du modèle sont déterminés pour le coefficient de corrélation $r^2 = 1$. Pour l'ensemble des cas r^2 est supérieur à 0,99 ce qui signifie que le choix du modèle de Burger est acceptable. Le tableau IV.5 montre les valeurs des paramètres du modèle de Burger pour les différentes émulsions à 24 heures et 4 mois d'âge.

La complaisance de cisaillement résiduelle J_0, qui est l'inverse du module d'élasticité ($1/G_0$) caractérise les liens élastique tendus et simule la structure du réseau interne du gel (Ribeiro et al. 2004). Donc, elle présente le comportement du matériau dans le cas où il est purement élastique. Les valeurs de J_0 diminuent avec l'augmentation de la concentration de TW60 et avec le temps, traduisant la présence d'un réseau de plus en plus fort au sein de la crème selon sa teneur en émulsifiant. Egalement, le temps de stockage augmente leur gélification, mise à part, l'émulsion à 6 % de TW60 où sa valeur est de $4{,}26\times10^{-4}$ Pa^{-1}, due à l'affaiblissement de la structure interne du gel.

Tableau IV.5 : Les paramètres du modèle de Burger pour les émulsions obtenues à partir de l'ajustement les courbes de fluage à 24 heures et 4 mois

Concentration en TW60 (%)	**24 heures**				
	$J_0 \times 10^{-4}$(1/Pa)	$J_1 \times 10^{-4}$(1/Pa)	$\eta_1 \times 10^4$(Pa s)	$\eta_0 \times 10^4$(Pa s)	r^2
0	5.77 ±0.27	24.3 ±0.74	0.36 ±0.02	2.14 ±0.04	0.998
2	3.70 ±0.18	10.8 ±0.48	0.75 ±0.06	6.72 ±0.26	0.992
4	1.54 ±0.08	5.82 ±0.28	1.84 ±0.13	15.47 ±0.76	0.992
6	4.26 ±0.25	13.6 ±0.63	0.57 ±0.05	5.91 ±0.27	0.990
Concentration en TW60 (%)	**4 mois**				
	$J_0 \times 10^{-4}$(1/Pa)	$J_1 \times 10^{-4}$(1/Pa)	$\eta_1 \times 10^4$(Pa s)	$\eta_0 \times 10^4$(Pa s)	r^2
0	-	-	-	-	-
2	1.05 ±0 .04	3.17 ±0.14	3.08 ±0.23	19.38 ±0.63	0.995
4	0.95 ±0.05	3.82 ±0.19	3.24 ±0.23	20.51 ±0.91	0.994
6	2.11 ±0.10	8.08 ±0.41	1.53 ±0.10	10.42 ±0.49	0.993

L'application de la contrainte constante dans le temps conduit à la transformation du comportement du matériau de l'état élastique à l'état viscoélastique. Dans la région viscoélastique, on se trouve dans la situation de coexistence simultanée du caractère visqueux et du caractère élastique. Les paramètres de l'unité Kelvin-Voigt tels que la complaisance J_1 qui présente l'élasticité retardée ($1/G_1$) et la viscosité associée η_1. La variation de ces valeurs est la même que J_0 et η_0 en fonction de la concentration de TW60 et du temps de concervation (4 mois).

Une plus grande extension du matériau conduit ensuite à un comportement d'écoulement visqueux, où les viscosités sont les plus élevées. Dans ce cas, le système se transforme en un état stable où la complaisance augmente linéairement avec le temps. La viscosité résiduelle η_0 caractérise l'amortisseur résiduel du modèle de Burger (Gilbert et al. 2013, Ribeiro et al. 2004). Ce dernier paramètre est inversement proportionnel aux complaisances instantanées, par conséquent, l'augmentation de la concentration de l'émulsifiant conduit à l'augmentation des viscosités résiduelles, une exception pour la concentration 6 %.

Pendant la période de recouvrance allant de 150 s à 300 s. La contrainte est supprimé après 150 s où la complaisance est maximale à la fin du fluage. D'autres informations intéressantes peuvent être obtenues à partir des courbes de recouvrance, correspondant à l'évolution de la déformation en fonction du temps. Théoriquement, la régénération du système persiste à l'infini ; il sera ainsi, seulement complété dans le cas d'un système purement élastique (Dolz et al. 2008). Il y a trois zones différentes dans la phase de

recouvrance présentées dans la figure IV.11. La première est la recouvrance instantanée J_{SM}, qui est compatible avec l'élément ressort de Maxwell. La deuxième J_{kv} est nommée l'élasticité retardée. Elle est plus lente et compatible avec l'unité de Kelvin-Voigt. Type exponentiel décroissant. Cette dernière est la déformation résiduelle J_{∞}. En raison du glissement de l'amortisseur de Maxwell, qui fixe la déformation permanente résultante de l'irréversibilité du glissement spécifique.

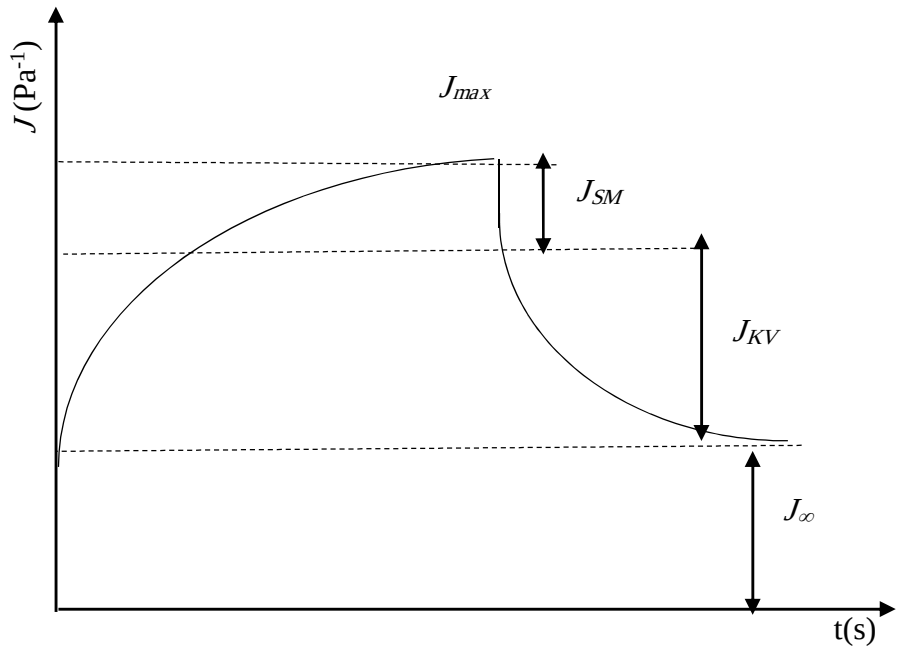


Figure IV.11 : Schéma présentatif des différentes zones de la phase de recouvrance

Dans le tableau IV.6, on récapitule l'ensemble des valeurs de la complaisance maximale, des éléments du modèle de Burger avec leur taux de distribution et le coefficient de corrélation r^2 des différentes émulsions avec les erreurs d'ajustement avec le modèle.

A partir des résultats de recouvrance on observe clairement l'évolution non linéaire des différentes émulsions qui se traduit par la dégradation de la structure. Cette dégradation peut être évaluée en pourcentages du taux de récupération des différentes complaisances pour chacune des émulsions en fonction de la quantité d'émulsifiant TW60 et en fonction du temps de conservation. Ces taux varient entre 52 % et 73 %. Ceci indique qu'il y une récupération plus ou moins significative de la structure des émulsions. Cette récupération dépend de la quantité de TW60, comme le montre le tableau IV.6. Le taux de récupération pour l'émulsion à 4 % de TW60 est inchangé et le plus élevé, il est de

72,85 % à 24 heures de conservation et de 71,28 % à 4 mois de conservation. En analogie avec les observations microscopiques des différentes émulsions à différentes concentrations de TW60, les tailles des gouttelettes restent pratiquement inchangées de 24 heures à 4 mois de conservation. De là, on peut prétendre que le taux de récupération est un indicateur de stabilité.

Tableau IV.6 : Valeurs de la complaisance maximale et les éléments du modèle de Burger avec leur taux de distribution, obtenues via l'ajustement des courbes de recouvrance des différentes émulsions avec le modèle de Burger à 24 heures et à 4 mois

Concentration en TW60 (%)	**24 heures**								
	R (%)	$J_{max}\times10^{-3}$ (1/Pa)	$J_{SM}\times10^{-4}$ (1/Pa)	J_{SM} (%)	$J_{\infty}\times10^{-4}$ (1/Pa)	J_{∞} (%)	$J_{KV}\times10^{-4}$ (1/Pa)	J_{KV} (%)	r^2
0	35.15	10.3± 0.51	2.81± 10.2	2.73	66.8 ± 2.38	64.85	33.4 ±2.72	32.42	0.994
2	61.23	3.53 ±0.28	1.84 ±5.70	5.20	13.7 ±1.38	38.77	19.8 ±1.47	56.03	0.996
4	72.85	1.64 ±0.12	0.52 ±2.40	3.18	4.44 ±0.59	27.15	11.4 ±0.61	69.67	0.998
6	69.46	4.13 ±0.43	1.46 ±8.58	3.53	12.6 ±2.10	30.54	27.2 ±2.19	65.93	0.997
Concentration en TW60 (%)	**4 mois**								
	R (%)	$J_{max}\times10^{-3}$ (1/Pa)	$J_{SM}\times10^{-4}$ (1/Pa)	J_{SM} (%)	$J_{\infty}\times10^{-4}$ (1/Pa)	J_{∞} (%)	$J_{KV}\times10^{-4}$ (1/Pa)	J_{KV} (%)	r^2
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	51.96	1.15 ±0.04	0.42 ±0.83	3.66	5.51 ±0.20	48.04	5.54 ±0.22	48.30	0.998
4	71.28	1.16 ±0.08	0.51 ±1.72	4.42	3.34 ±0.42	28.72	7.78 ±0.43	66.86	0.999
6	54.88	2.37 ±0.16	1.22 ±3.21	5.12	10.7 ±0.77	45.12	11.8 ±0.82	49.76	0.996

Un autre paramètre qui permet de caractériser la structure de l'émulsion, c'est la complaisance maximale. Ses valeurs sont également affectées par la quantité d'émulsifiant et le facteur du temps. Elles sont diminuées de $10{,}3\times10^{-3}$ jusqu'à la valeur de $1{,}64\times10^{-3}$. Des valeurs élevées de complaisance maximale signifie que le système est moins résistant à la déformation. Alors, l'émulsion contenant 4 % de TW60 est plus résistante à la déformation où sa valeur de la complaisance maximale $J_{max} = 1{,}64\times10^{-3}$ à 24 heures et $J_{max} = 1{,}16\times10^{-3}$ à 4 mois. Cette situation est confirmée par les plus faibles valeurs du taux de la contribution de l'amortisseur de Maxwell J_{∞} (27,15 %) et du taux de contribution du ressort de Maxwell J_{SM} (3.18 %). Les valeurs du taux de la contribution de l'élément Kelvin-Voigt J_{kv} sont inversement proportionnelles par rapport aux valeurs du taux de la contribution de l'amortisseur du Maxwell.

D'autres études dans la littérature et dans le même domaine ont prouvé que les grandes valeurs de viscosité résiduelle et d'élasticité instantanée et le plus faible taux de la contribution de l'amortisseur du Maxwell présentent un renforcement de la structure d'émulsion (Gilbert et al. 2013, Dolz et al. 2008). Ce qui la rend plus résistante à la

déformation, à la limite où l'émulsion peut facilement s'étaler sur la peau (Isaac et al 2015). Par conséquent, les valeurs de la complaisance maximale sont réduites (Vianna-Filho et al. 2013).

Conclusions et perspectives

L’objectif de cette étude et de disperser l’huile de fruit de *Pestacia Lentisus* dans une phase aqueuse pour formuler une crème cosmétique consistante et stable dans le temps. En raison de sa richesse en antioxydants naturels, la crème sera utilisée pour lutter et traiter la peau humaine contre les dommages causés par le stress oxydatif. Dans ce contexte, nous avons dispersé une faible quantité d'huile dans de l'eau à l'aide de l’émulsifiant TW60 en quantités variables avec un co-émulsifiant pour baisser la tension superficielle entre l’eau et l’huile. Également, on a utilisé des agents de consistance pour que l’émulsion se présente sous forme d’un gel. On a détaillé l’influence de l’émulsifiant TW 60 sur la stabilité et la structure interne de l’émulsion après 24 heures de préparation et après une période de 4 mois de stockage à une température semi-basse de 12 °C.

En raison de l'absence de changement de couleur ni d'odeur, les quatre émulsions stockées dans les conditions mentionnées ci-dessus n’ont subi aucune dégradation microbienne après la période de stockage. La séparation de phase est seulement observée dans l’échantillon qui ne contient pas l’émulsifiant TW60, ce qui confirme que l’émulsifiant TW60 est un agent stabilisant de l’huile d’HFPL dans l’eau.

La taille des gouttelettes permet de mieux suivre l’évolution des processus de déstabilisation des émulsions résultant de l’influence des différentes forces d'interaction entre les gouttelettes. La visualisation microscopique des échantillons d’émulsion révèle que les gouttelettes d’huile dispersées dans l’échantillon sans TW60 sont grosses et non homogènes. D’autre part, l’addition de l’émulsifiant TW60 en quantité croissante permet de réduire leurs tailles et d’augmenter l’homogénéisation des différentes émulsions. Ceci a été observé pour les échantillons de 2 % et 4 % de TW60, où le diamètre moyen varie entre 1,2 µm et 0,98 µm, respectivement. La représentation graphique du diamètre moyen de Sauter en fonction de la concentration de l’émulsifiant TW60, a révélé une concentration critique de l’émulsifiant de 3,47 %. Au-delà de cette concentration critique l’impact de l’émulsifiant est inversé et on a formation de grosses gouttelettes non homogènes, comme c’est le cas pour l’échantillon de 6 % de TW60. Pour les échantillons de quatre mois de conservation, la distribution des tailles des gouttelettes des échantillons à 2 % et à 4 % de TW60 ne présentent pas de changement remarquable au cours du temps, ce qui signifie que ces émulsions sont stables jusqu’à 4 mois de conservation.

Les études granulométriques préliminaires ont été complétées par les études rhéologiques. L’ensemble des émulsions contenant l’émulsifiant TW60 présentent un comportement d’un fluide non-newtonien rhéofluidifiant avec une contrainte seuil de type gel. Le modèle de comportement approprié pour ces crèmes est le modèle de type

Herschel-Bulkley. Les valeurs des paramètres rhéologiques tels que la contrainte seuil σ_0 et le coefficient de consistance *k* pour les émulsions stabilisées par le TW60 augmentent avec la concentration de l'émulsifiant et le temps de stockage traduisant une structuration de plus en plus importante. En revanche, l'excès de la quantité de TW60, à 6 % par exemple révèle une déstructuration interne conduisant à la déstabilisation de l'ensemble de l'émulsion. A priori, ce comportement n'était pas prévisible, du moment qu'au-delà de la concentration limite pour les tensio-actifs appelée la CMC, la Concentration Micellaire Critique, la suspension reste stable tout en assistant à l'apparition d'agrégats dus à l'excès du sulfatant qui n'a pas pu se positionner à l'interface huile/eau. L'instabilité des émulsions à 6% de TW60 ne peut être attribuée à la CMC et l'explication réside dans le protocole de préparation des échantillons choisi où le TW60 est d'abord mélangé avec l'huile avant de l'introduire dans la solution aqueuse. Le TW60 se retrouve en situation de saturation dans l'huile HFPL et s'agglomère bien avant son introduction dans la solution aqueuse. Ceci explique les résultats obtenus dans la courbe de Sauter, où le diamètre moyen des bulles d'huiles en suspension à 6 % de TW60 est équivalent à celui qu'on trouverait pour une émulsion d'HFPL à 1% de TW60.

Les émulsions contenant TW60 présentent des propriétés viscoélastiques représentées par les modules d'élasticité G' et de viscosité G". L'élasticité des émulsions à 2 et 4% de TW60 augmente de 1000 Pa à 5957 Pa avec la concentration de l'émulsifiant de TW 60. Avec le temps de stockage à 12 °C, elle atteint la valeur de 9645 Pa. Cependant, elle diminue à 1989 Pa pour l'échantillon à 6 % de TW60. La courbe de Sauter révèle que la stabilité des différentes émulsions est assurée si la concentration de l'émulsifiant TW60 est aux alentours de la valeur critique de 3,47 %.

Comme tout travail scientifique et expérimentale, cette étude scientifique multidisciplinaire peut être considérée comme une contribution assez intéressante dans la compréhension et la maitrise des techniques du génie pharmaceutique pour une meilleure valorisation des huiles essentielles et médicinales. Beaucoup de choses pourront être associés à ce travail dans le futur et pour ne citer que quelques-unes d'entre elles, la remise en cause du protocole de préparation des échantillons où l'association de multitudes de produits chimiques compliquent l'interprétation des mesures expérimentales ; également l'extrapolation de cette étude à des durées plus importantes allant jusqu'à deux et trois années à température ambiante et à la température de conservation de 12 °C. Vu la rareté de l'huile utilisée dans cette étude on a été appelé à travailler avec de faible quantité d'huile de HFPL dans la formulation pour créer une sensation agréable lors de

l’application de la crème sur la peau. Il serait souhaitable d’augmenter les concentrations de cette huile dans la formulation parce qu’elle augmente la stabilité de l’émulsion et permettra de minimiser ainsi la quantité d’émulsifiant dans le produit final. En plus de ça, pour des raisons économique, l'augmentation de la concentration d’émulsifiant n'est pas une méthode souhaitable pour améliorer la stabilité de l'émulsion.

Ce travail de recherche scientifique a donné lieu à une première publication scientifique dans un journal de renommée établie le « *Journal of Dispersion Science and Technology* » et l’intitulé de la publication est « **Impact of Tween 60 on physicochemical properties and stability of *Pistacia Lentiscus* fruit oil-in-water emulsion at a semi-low temperature ».**

DOI: 10.1080/01932691.2018.1468266.

Références bibliographiques

Abdelwahed A., Bouhlel I., Skamdrani I., Valenti K., Kadri M., Guirand P., Steiman R., Mariotte A.M., Gherdia K., Laporte F., Dijoux F., Ranca M.G., and ChekirGhedira L. (2007). Study of antimutagenic and antioxidant activities 1, 2, 3, 4, 6-pentagalloylgucose from Pistacia Lentiscus confirmation by microarray expression profiling. Chemico-Biological Interactions. 165, 1-13.

Adams R. P. (2001) Identification of essential oil components by gas chromatography, quadrupole mass spectroscopy. 3rd ed. Carol Stream, Ill.: Allured Pub. Corporation.

Adeyeye M. C., Jain A. C., Ghorab M. K. M., Reilly W. J. R. (2002). Viscoelastic evaluation of topical creams containing microcrystalline cellulose/sodium carboxymethyl cellulose as stabilizer. American Association of Pharmaceutical Scientists. 3(2), 1–10.

Alais C., Linden G., Miclo L. (2008) Biochimie alimentaire. 5ème édition. Bunod. Paris. p250.

Allen T. (1997). Particle Size Measurement: Powder sampling and particle size measurement. Chapman and Hall, volume 1.

Alloune R., Liazid A., Tazerout M. (2012). Etudes comparatives de deux plantes oléagineuses locales pour la production du biodiesel en Algérie. Revue des Energies Renouvelables SIENR'12 Ghardaïa. 19 – 22.

Al-Said M. S., Ageel A.M., Parmar N.S., Tariq M. (1986). Evaluation of mastic, a crude drug obtained from Pistacia lentiscus for gastric and duodenal anti-ulcer activity. Journal of Ethnopharmacology. 15(3), 271-278.

Alu'Datt M. H., Rababah T., Alhamad M. N., Al-Mahasneh M. A., Almajwal A., Gammoh S., Ereifej K., Johargy A., Inteaz A. (2017) A review of phenolic compounds in oil-bearing plants: Distribution, identification and occurrence of phenolic compounds. Food Chemistry. 218, 99-106.

Assimopoulou A.N, Zlatanos S.N., Papageorgiou V.P. (2005). Antioxidant activity of natural resins and bioactive triterpenes in oil substrates. Food Chemistry. 92, 721–727.

Baba-Aissa F. (1999). Encyclopédie des plantes utiles. Flore d'Algérie et du Maghreb. 1-218.

Balan K.V., Prince J., Han Z., Dimas K., Cladaras M., Wyche J. H., Sitaras N. M. and Pantazis P. (2007). Antiproliferative activity and induction of apoptosis in human colon cancers cells treated in vitro with constituents of a product derived from Pistacia Lentiscus L. var chia. Phytomedicine. 14, 263-272.

Barnes H.A., (2000). A Handbook Of Elementary Rheology, University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics. Aberystwyth. UK. 82 – 91.

Bayer E., Buttler K.P., Finkenzeller X., Grau J. (1987). Guide de la flore méditerranéenne, caractéristiques, habitat, distribution et particularité de 536 espèces. La Martinière Groupe. 94.

Bellakhdar J. (1997). La Pharmacopée Marocaine Traditionnelle. Medecine Arabe Ancienne et Savoirs Populaires. Edition le Fennec et Ibis Press. p.764.

Ben Azouz K. (2010). Relation entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des dispersions de polymères. Thèse de doctorat. Université de Haute Alsace - Mulhouse. Français. p.17.

Ben Khedir S., Moalla D., Jardak N., Mzid M., Sahnoun Z., Rebai T. (2016). Pistacia lentiscus fruit oil reduces oxidative stress in human skin explants caused by hydrogen peroxide. Biotechnic and Histochemistry. 91(7), 480-491.

Benhammou N., Bekkara F.A, Panovska T.K. (2008). Antioxidant and antimicrobial activities of the Pistacia lentiscus and Pistacia atlantica extracts atlantica extracts. African Journal of Pharmacy and Pharmacology. 2(2), 22-28.

Bensegueni A. (2007). Traditional Ointments in the Treatment of Wounds and Burns. State Thesis of Veterinary Science. Mebtouri University, Constantine. p.134.

Berboucha M., Ayouni K., Atmani D., Benboubetra M. (2010). Kinetic Study on the Inhibition of Xanthine Oxidase by Extracts from Two Selected Algerian Plants Traditionally Used for the Treatment of Inflammatory Diseases. Journal of Medicinal Food. 13(4), 1–9.

Bernhardt C. (1994). Particle size analysis: Classification and sedimentation methods. Chapman and Hall.

Bhouri W., Derbel S., Skandrani I., Boubaker J., Bouhlel I. B., Sghaier M., Kilani S., Mariotte A. M., Dijoux-Franca M. G., Ghedira K. and Chekir-Ghedira L. (2010). Study of genotoxic, antigenotoxic and antioxidant activities of the digallic acid isolated from Pistacia lentiscus fruits. Toxicology in Vitro, 24, 509–515.

Bouic P. J. (2001) The role of phytosterols and phytosterolins in immune modulation: a review of the past 10 years. Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care. 4, 471-475.

Bouyer E., Mekhloufi G., Rosilio V., Grossiord J. L., Agnely F. (2012) Review: Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives

to synthetic surfactants in the pharmaceutical field?. International Journal of Pharmaceutics. 436, 359– 378.

Brittain H. G., (2001) Particle-Saze Distrubution, Part 1 : Représentation of particle Shape, Size, and Distribution. Pharmaceutical Technology. 25(12), 38-45.

Brizard M., megharfi M., Mahi E., Verdièr C. (2007). Un viscosimètre absolu pour la mesure de la viscosité des fluides. revue française de métrologie n°10, 2 ,1-5.

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

Brummer R. (2006). Rheology essentials of cosmetic and food emulsions, Berlin. Springer.

Burton G.W., Ingold K.U. (1984). Beta-carotene: an unusual type of lipid antioxidant. Science. 224, 569 – 573.

Chebab S., Mekircha F., Leghouchi E. (2017). Potential protective effect of Pistacia lentiscus oil against chlorpyrifos-induced hormonal changes and oxidative damage in ovaries and thyroid of female rats. Biomedicine and Pharmacotherapy. 96, 1310-1316.

Cognard J. (2000) Science et technologie du collage. Presses polytechniques universitaires romandes. CH 10-15 Lausanne.

Corbière C. (2003). Comparaison de l'Effet Anti-Prolifératif de Trois Stéroïdes Végétaux (Diosgénine, Hécogénine, Tigogénine) sur la Lignée 1547 d'Ostéosarcome Humain : Implication de la Mitochondrie et de la Cyclooxygénase-2 dans l'Apoptose Induite par la Diosgénine sur les Lignées 1547, HEp-2 (Laryngocarcinome) et M4Beu (Mélanome). Doctoral thesis. University of Limoge, France. p. 256.

Costa R. and Santos L. (2017). Delivery systems for cosmetics - From manufacturing to the skin of natural antioxidants. Powder Technology. 322, 402-416.

Coulter W. H. (1953). Means for counting particles suspended in a fluid. US Patent, 2656508. United States Patent Office. p. 2.

Coussot P., Grossiord J.L. (2001). Comprendre la rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton. EDP Sciences. 31, 223.

Das S. and Ghosh A. (2006). Study of creep, stress relaxation, and inverse relaxation in mulberry (Bombyx mori) and tasar (Antheraea mylitta) silk. Journal of Applied Polymer Science. 99, 3077–3084.

Dedoussis G.V.Z., Kaliora A.C., Psa rras S., Chiou A., Mylona A., Papadopoulos N.G. and Andrikopoulos N.K., (2004). Antiatherogenic effect of Pistacia lentiscus via GSH restoration and downregulation of CD36 mRNA expression. Atherosclerosis. 174, 293-303.

Delille L. (2007). Les plantes médicinales d'Algérie. BERTI Editions. 147-148.

DeMan J.M. (1999). Texture, in Principles of Food Chemistry. Aspen Publishers, Inc.: Maryland. 311-312.

Djeridane A., Yousfi M., Najemi B., Vidal N., Lesgards J.F., Stocker P. (2007). Screening of some Algerian medicinal plants for the phenolic Compouds and their antioxidant activity. European Food Research and Technology. 224, 801-809.

Djerrou Z., Maameri Z., Hamdi-Pacha Y., Serakta M., Riachi F., Djaalab H. and Boukeloua A. (2010). Effect of virgin fatty oil of lentiscus Pistacia lentiscus on experimantal burn wound's healing in rabbits. African Journal of Traditional, Complementary and Alternative medicines. 7(3), 258 – 263.

Djerrou, Z. (2014). Anti-hypercholesterolemic effect of Pistacia lentiscus fatty oil in egg yolk-fed rabbits: a comparative study with simvastatin. Chinese Journal of Natural Medicines. 12(8), 0561–0566.

DoganY., Baslar S., Aydin A., Mert, A.H. (2003). A Study Of The Soil-Plant Interactions Of Pistacia Lentiscus L. Distributed In The Western Anatolian Part Of Turkey. Acta Botanica Croatica. 62(2), 73–88.

Dolde D., Vlahakis C., Hazebroek J. (1999). Tocopherols in breeding lines and effects of planting location, fatty acid composition, and temperature during development. Journal of the American Oil Chemists' Society. 76, 349 – 355.

Dolz M., Hernández M.J., Delegido J. (2008). Creep and recovery experimental investigation of low oil content food emulsions. Food Hydrocolloids. 22, 421–427.

El Kissi N., Nigen S., Pignon F. (2010). Glissement et rhéomtrie. Rhéologie. 10, 13-39.

Felton L. (2013). Remington: Essentials of pharmaceutics. Philadelphia. Pharmaceutical press.448- 449.

Fine F., Brochet C., Gaud M., Carre P., Simon N., Ramli F., Joffre F. (2016) Micronutrients in vegetable oils: The impact of crushing and refining processes on vitamins and antioxidants in sunflower, rapeseed, and soybean oils. European Journal of Lipid Science and Technology. 118, 680-697.

Friberg S. and Larsson K. (1997). Food Emulsions, 3rd ed. Marcel Dekker, New York.

Friberg S.E., Venable R.L. (1983). Microemulsions. In: Becher P. editor. Encyclopedia of emulsion technology, volume 1. New York: Marcel Dekker. 287-336.

García-Llatas G., and Rodríguez-Estrada M. T. (2011) Current and new insights on phytosterol oxides in plant sterol-enriched food. Chemistry and Physics of Lipids. 164, 607-624.

Garnier G., Bézanger-Beauquesne L., Debraux G. (1961). Ressources médicinales de la flore française. Edition, Vigot Frères Editeurs. 665-666.

Gaweł-Bęben K., Bujak T., Nizioł-Łukaszewska Z., Antosiewicz B., Jakubczyk A., Karaś M. and Rybczyńska K. (2015). Stevia Rebaudiana Bert Leaf Extracts as a Multifunctional Source of Natural Antioxidants. Molecules. 20, 5468-5486.

Gilbert L., Picard C., Savary G., Grisel M. (2013). Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing Natural and synthetic polymers: relationships between both data. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 421, 150–163.

Gouda M., Shisi Z., Yuanyuan L., Sheng L., Ma M. (2017). Effects of four natural antioxidant phenyl terpenes on emulsifying and rheological properties of egg yolk. LWT - Food Science and Technology. 83, 59 – 67.

Guesnet P., Alessandri J. M., Astorg P., Pifferi F., Lavialle M. (2005) Les rôles physiologiques majeurs exercés par les acides gras polyinsaturés (AGPI). OCL. 12, 333-343.

Guimberteau F., Dagleish D., Bibette J. M. J. (2001). Emulsion multiple alimentaire composée d'une émulsion primaire inverse dispersée au sein d'une phase continue aqueuse. Brevet FR 2 828 378-A1, p. 22

Gul K., Tak A., Singh A. K., Singh P., Yousuf B., Wani A. A. (2015) Chemistry, encapsulation, and health benefits of β-carotene-A review. Cogent Food and Agriculture. 1, 1018696.

Gunstone F. D. (2003). Lipid chemistry-a personal view of some developments in the last 60 years. Biochimica et Biophysica Acta. 8, 207 – 217.

Hmimsa Y. (2004). L ’Agrobiodiversité dans les les Agrosystèmes Traditionnels de Montagnes : Cas du Rif Marocain. 3rd cycle Memory. AbdelMalek Essaadi University, Faculty of Science, Tetouan, Morocco. p.100.

Howard E. and Matthew J.S. (1996) Skin care compositions based on oil in water emulsion containing /-hydroxy acids PCT. Int. Appl. WO, 9625, 917.

Isaac V. L. B., Chiari-Andréo B.G., MarquesMarto J., DiasMoraes J.D., Leone B. A., Corrêa M. A., and Ribeiro H.M. (2015). Research Article: Rheology as a Tool to Predict the Release of Alpha-Lipoic Acid from Emulsions Used for the Prevention of Skin Aging. BioMed Research International. 1 – 8.

Izquierdo P., Wiechers J. W., Escribano E., García-Celma, M. J., Tadros T. F., Esquena J., Dederen J. C. and Solans C. (2007). A Study on the Influence of Emulsion Droplet Size on the Skin Penetration of Tetracaine. Skin Pharmacology and Physiology. 20, 263-270.

Julien P. (1969) Revue d'Histoire de la Pharmacie. 202, 430-432.

Kamaleldin A., and Moazzami A. (2009) Plant sterols and stanols as cholesterol-lowering ingredients in functional foods. Recent Patents on Food Nutrition and Agriculture. 1, 1-14.

Karak N. (2012) Chapter 3 - Vegetable oils and their derivatives, *Vegetable Oil-Based Polymers*. 54-95.

Karleskind A. (1992) Manuel des corps gras. Edition : Lavoisier Tec et Doc, Tome 1 et 2, Paris.

Kaur I.P., Kapila M., Agrawal R. (2007). Role of novel delivery systems in developing topical antioxidants as therapeutics to combat photoageing. Ageing Research Reviews. 6, 271-288.

Kordali S., Cakir A., Zengin H., Duru M.E. (2003). Antifungal activities of the leaves of three Pistacia species grown in Turkey. Fitoterapia. 74, 164–167.

Korhonen M., Lehtonen J., Hellen L., Hirvonen J., Ylirusi J. (2002). Rheological properties of three component creams containing sorbitan monoesters as surfactants. International Journal of Pharmaceutics. 247, 103–114.

Krstonošić V., Dokić L., Nikolić I., Milanović M. (2015). Influence of xanthan gum on oil-in water emulsion characteristics stabilized by OSA starch. Food Hydrocolloids. 45, 9-17.

Laguerre M., Lecomte J., Villeneuve P. (2007). Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing methods, new trends and challenges. Progress in Lipid Research. 5, 244–282.

Latham M.C. (2001) La nutrition dans les pays en développement, Ithaca, New york, Etats, Unis, p.101.

Leprieur, M. (1860). Journale de médecine, chirurgie et de pharmacie. Société de science médicale et naturelle de brucelles. 3, 614 -615.

Lines R. W. (1992). The electrical sensing zone method (the coulter principle). In Particle Size Analysis, The Royal Society of Chemistry. 350–373

Liu M. L. and Wallin, R. T. (2002) Effect of mixed tocopherols on eNOS, SOD and PKC in leukocytes in human subjects. Nutrition Research. 22, 1253-1263.

Liu M., Wallmon A., Olssonmortlock C., Wallin R., Saldeen T. (2003). Mixed tocopherols inhibit platelet aggregation in humans: potential mechanisms. American Journal of Clinical Nutrition. 77, 700-706.

Ljubuncic P., Song H., Cogan U., Azaizeh H., Bomzon A. (2005). The effects of aqueous extracts prepared from the leaves of Pistacia lentiscus in experimental liver disease. Journal of Ethnopharmacology. 100, 198–204.

Lorenzo G., Zaritzky N., Califano A. (2012). Rheological analysis of emulsion- filled gels based on high acyl gellan gum. Food Hydrocolloids. 30(2), 672–680.

Lukic M., Jaksic I., Krstonosic V., Dokic L., Savic S. (2012). Effect of Small Change in Oil Phase Composition on Rheological and Textural Properties of w/o Emulsion. Journal of Texture Studies. 1- 11.

Luyten H., Jonkman M., Kloek W., Van Vliet T. (1993). Creaming behaviour of dispersed particles in dilute xanthan solutions, in Food Colloids and Polymers: Stability and Mechanical Properties, E. Dickinson, and Walstra, P., Editor. Royal Society of Chemistry, Cambridge. p.438.

Marcel B., Meinders J., Van Vliet T. (2004). The role of interfacial rheological properties on Ostwald ripening in emulsions, Advances in Colloid and Interface Science. 108(109), 119–126.

Maughan R. (2005) Basic metabolism II: carbohydrate. Surgery. 23, 154-158.

Mayne S. T. (1996) Beta-carotene, carotenoids, and disease prevention in humans. Faseb Journal Official Publication of the Federatio n of American Societies for Experimental Biology. 10, 690-701.

McClements D. J. (2000). Comments on viscosity enhancement and depletion flocculation by polysaccharides. Food Hydrocolloids. 14, 173 - 177.

McClements D. J. (2005) Food emulsions: Principles practices and techniques, 2nd ed. Boca Raton, USA: CRC Press.

McClements D.J. (1999). Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques. CRC Press, Boca Raton, Fla.

Mehenni C., Kilani-Atmani D., Dumarcay S., Perrin D., Gérardin P., Atmani D. (2016) Hepatoprotective and antidiabetic effects of Pistacia lentiscus leaf and fruit extracts. Journal of Food and Drug Analysis. 17, 1–17.

Meroni E. and Raikos V. (2018) Formulating orange oil-in-water beverage emulsions for effective delivery of bioactives: Improvements in chemical stability, antioxidant activity and gastrointestinal fate of lycopene using carrier oils. Food Research International. 106, 439-445.

Mezni F., Khouja M.L., Gregoire S., Martine L. , Khaldi A., Berdeaux O. (2014). Effect of growing area on tocopherols, carotenoids and fatty acid composition of Pistacia lentiscus edible oil. Natural Product Research. 28, 1225 – 1230.

More D. and White J. (2005). Encyclopédie des Arbres plus de 1800 Espèces et Variétés du Monde, Flammarion, 18-24.

Moreno J.J. (2003). Effect of olive oil minor components on oxidative stress and arachidonic acid mobilization and metabolism by macrophages RAW 264.7. Free Radical Biology and Medicine. 35, 1073 – 1081.

Morin O. Pagès-Xatart-Parès X. (2012) Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. OCL. 19(2), 63-75.

Mostefa N. M., Sadok A. H., Sabri N., Hadji A. (2006). Determination of optimal cream formulation from long-term stability investigation using a surface response modelling. International Journal of Cosmetic Science. 28, 211–218.

Naouar M. S., ZouitenMekki L., Charfi L., Boubaker J., Filali, A. (2016). Preventive and curative effect of Pistacia lentiscus oil in experimental colitis. Biomedicine and Pharmacotherapy. 83, 577-583.

Othman R. A., and Moghadasian M. H. (2011) Beyond cholesterol-lowering effects of plant sterols: clinical and experimental evidence of anti-inflammatory properties. Nutrition Reviews. 69, 371-382.

Pal R. (1996). Effect of droplet size on the rheology of emulsions. AIChE Journal. 42(11), 3181–3190.

Palacio S., Milla R., Montserrat-Martı G. (2005). A phenological hypothesis on the thermophilous distribution of Pistacia lentiscus L. FLORA. 200, 527–534.

Pang J., Du S., Chang R., Pei Q., Cui, D. (2015). Effect of emulsifier content on the rheological properties of asphalt emulsion residues. Journal of Applied Polymer Science. 132, 1–7.

Park K.Y., Jung K.O., Rhee S.H., Choi Y.H. (2003). Antimuta- genic effects of doenjang (Korean fermented soypaste) and its active compounds. Mutat. Res. 524, 43 – 53.

Peres M. (2016), Laboratory Imaging and Photography: Best Practices for Photomicrography and More, 1er edition, CRC Press, Taylor and Francis.

Poux M., Cancelier J.P. (2004). Procédés d'émulsification - Techniques et appareillage, Techniques de l'ingénieur. Réf J2153 V1.

Quemada D., (2006). " Modélisation rhéologique structurelle. Dispersions concentrées et fluides complexes ", Edition Tec and Doc, 316p, Lavoisier.

Ramesh A. R. and Nagarkar J. M. (2007) Emulsification of Vegetable Oils using a Blend of Nonionic Surfactants for Cosmetic Applications, Journal of Dispersion Science and Technology, 28:7, 1077-1080.

Ringuette S. (1999) Études des triglycérides et de leurs mélanges par calorimétrie et diffraction des rayons X. Mémoire présenté pour l'obtention du grade Maitre ès Sciences, l'Université Laval. 1-106.

Romaowski P.a.S., R. (2001). Stability Testing of Cosmetic Products, in Handbook of Cosmetic Science and Technology, A.O. Barel, Paye, M., and Maibach, H.I., Editor, Marcel Dekker, Inc.: New York. 771-773.

Rudraraju V. S., Wyandt C. M. (2005). Rheology of Microcrystalline Cellulose and Sodiumcarboxymethyl Cellulose hydrogels using a controlled stress rheometer, part II. International Journal of Pharmaceutics. 292(1-2), 63–73.

Saldeen K. and Saldeen T. (2005) Importance of tocopherols beyond α-tocopherol: evidence from animal and human studies. Nutrition Research. 25, 877-889.

Sherman P. (1970). Industrial rheology. New York: Academic Press.

Shin E. C., Huang Y. Z., Pegg R. B., Phillips R. D., Eitenmiller R. R. (2009) Commercial runner peanut cultivars in the United States: tocopherol composition. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 57, 10289-10295.

Sies H., Stahl W., Sundquist A.R. (1992). Antioxidant functions of vitamins. Vitamins E and C, beta-carotene, and other carotenoids. Ann. NY Acad. Sci. 669, 7 – 20.

Siger A., Nogala-Kalucka M., Lampart-Szczapa E. (2008) The Content and Antioxidant Activity of Phenolic Compounds in Cold-pressed Plant Oils. Journal of Food Lipids. 15, 137–149.

Singh P. and oyal G. K. (2008) Dietary lycopene: its properties and anticarcinogenic effects. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 7, 255-270.

Siret C. (2004) Les composants chimiques des produits alimentaires. Techniques de l'ingénieur, traité de Génie des procédés. F 1010. P19.

Solans C., Izquierdo P., Nolla J., Azemar N., Garcia-Celma M. J. (2005). Nano-emulsions. Current Opinion in Colloid and Interface Science.10, 102-110.

Solans C., Pons R., Kunieda H. (1997). Overview of basic aspects of microemulsions. In Solans C, Kunieda H. editors. Industrial applications of microemulsions, New York: Marcel Dekker. 66, 1-19.

Sonneville-Aubrun O., Simonnet J. T., L'Alloret F. (2004). Nanoemulsions: A New Vehicle for Skincare Products. Advances in Colloid and Interface Science. 108-109, 145-149.

Steffe J.F. (1996). Rheological Methods in Food Process Engineering, 2nd ed. Freeman Press, East Lansing (Chapter 1).

Tadros T. (2011). Interparticle interactions in concentrated suspensions and their bulk (Rheological) properties. Advances in Journal of Colloid and Interface Science. 168, 263–277.

Tadros T. F. (1996). Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions. Advances in Colloid and Interface Science. 68, 97–200.

Tadros T. F. (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. Advances in Colloid and Interface Science. 108-109, 227–258.

Tadros T. F., Léonard S., Verboom C., Wortel V., Taelman M.C., Roschzttardtz F. (2008). Correlation of 'body butter' texture and structure of cosmetic emulsions with their rheological characteristics. In Colloids in cosmetics and personal care, Colloids and interface science. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim: Tharwat. F. Tadros, 4, 1-18.

Tan H. W., Misran M., Khoo S. K. (2011). Viscoelastic Behavior of Olive Oil-in-Water Emulsion Stabilized By Sucrose Fatty Acid Esters. Applied Rheology. 21(5), 1 – 9.

Tanford C. (1980). The hydrophobic effect. New York: Wiley.

Tatar B.C., Sumnu G., Sahin S. (2017). Rheology of Emulsions. Advances in Food Rheology and Its Applications Chapter 17, 437-457.

Trabelsi H., Sakouhi F., Renaud J., Villeneuve P., Khouja M.L., Mayer P. and Boukhchina S. (2012a). Fatty acids, 4-desmethylsterols, and triterpene alcohols

from Tunisian lentisc (Pistacia lentiscus) fruits . European Journal of Lipid Science and Technology. 114, 968 – 973.

Trumbo P., Schlicker S., Yates A. A., Poos M. (2002) Dietary reference intakes for energy, carbohydrate, fiber, fat, fatty acids, cholesterol, protein and amino acids. Journal of the American Dietetic Association. 102, 1621-1630.

Tsabet E. (2014) de la particule au procédé : Modélisation de la production d'émulsion de Pickering. Thèse doctorat en génie chimique. Université de Montréal. p.12.

Uzzana A. (1992) Olive et huile d'olive. In « Manuel des corps gras » Karleskind A. Tome1. Ed : Lavoisier. Paris. 221-228.

Velasco J., Dobarganes C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. European Journal of Lipid Science and Technology. 104, 661 – 676.

Vianna-Filho R. P., Petkowicz C.L.O., Silveira J.L.M. (2013). Rheological characterization of O/W emulsions incorporated with neutral and charged polysaccharides. Carbohydrate Polymers. 93, 266– 272.

Villar A., Sanz M.J., Payo .M. (1987). Hypotensive effect of Pistacia lentiscus L. International Journal of Crude Drug Research. 25, 1-3.

Vivancos M. and Moreno J. J. (2005). Sitosterol modulates antioxidant enzyme response in RAW 264.7 macrophages. Free Radical Biology and Medicine. 39, 91 – 97.

Willeke K. and Liu B. Y. H. (1976). Single particle optical counter: principle and application. Fine Particles, Aerosol Generation, Measurement, Sampling and Analysis, BYH Liu, ed. Academic, Orlando, Fla. 698–729.

Woyengo T. A., Ramprasath V. R., Jones P. J. (2009) Anticancer effects of phytosterols. European Journal of Clinical Nutrition. 63, 813-820.

Xie L., Yang Z. Y., Wen J., Li D. Z., Yi, T. S. (2014 Biogeographic history of Pistacia (Anacardiaceae), emphasizing the evolution of the Madrean-Tethyan and the eastern Asian-Tethyan disjunctions. Molecular phylogenetics and evolution, 77(1), 136–146.

Xu R. (2000). Particle Characterization: Light Scattering Methods. Particle Technology Series. Springer.

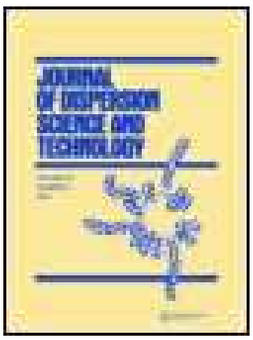
Yamashita Y., Miyahara R., Sakamoto K. (2017). Emulsion and Emulsification Technology, Theoretical Principles and Applications. Chapter 28, 489 – 506.

Yang R., Zhang L., Li P., Yu L., Mao J., Wang X., Zhang Q. (2018) A review of chemical composition and nutritional properties of minor vegetable oils in China, Trends in Food Science and Technology. 74, 26-32.

Yilmaz M. T., Karaman S., Dogan M., Yetim H., Kayacier A. (2012). Characterization of O/W model system meat emulsions using shear creep and creep recovery tests based on mechanical simulation models and their correlation with texture profile analysis (TPA) parameters. Journal of Food Engineering. 108, 327–336.

Yonekura L. and Nagao A. (2007). Intestinal absorption of dietary carotenoids. Molecular Nutrition and Food Research. 51, 107-115.

La publication



Journal of Dispersion Science and Technology

ISSN: 0193-2691 (Print) 1532-2351 (Online) Journal homepage: http://www.tandfonline.com/loi/ldis20

Impact of Tween 60 on physicochemical properties and stability of *Pistacia lentiscus* fruit oil-in-water emulsion at a semi-low temperature

Samir Chadli, Lounis Mourad, Abdellah El-Hadj, Mouhamed Aissou & Fatiha Boudjema

To cite this article: Samir Chadli, Lounis Mourad, Abdellah El-Hadj, Mouhamed Aissou & Fatiha Boudjema (2018): Impact of Tween 60 on physicochemical properties and stability of *Pistacia lentiscus* fruit oil-in-water emulsion at a semi-low temperature, Journal of Dispersion Science and Technology, DOI: 10.1080/01932691.2018.1468266

To link to this article: https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1468266

Published online: 11 Sep 2018.

Submit your article to this journal

View Crossmark data

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=ldis20

JOURNAL OF DISPERSION SCIENCE AND TECHNOLOGY
https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1468266

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Check for updates

Impact of Tween 60 on physicochemical properties and stability of *Pistacia lentiscus* fruit oil-in-water emulsion at a semi-low temperature

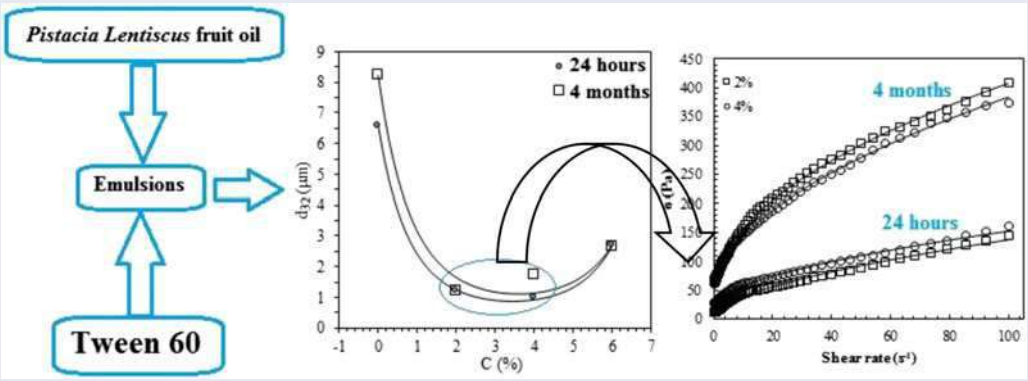
Samir Chadli[a,b,e], Lounis Mourad[c], Abdellah El-Hadj[a], Mouhamed Aissou[d], and Fatiha Boudjema[e]

[a]Laboratory LMP2M, University of Medea, Medea, Algeria; [b]Unité de Recherche en Energies Renouvelables en Milieu Saharien, URER-MS, Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER, Adrar, Algeria; [c]University center of Relizane, Relizane, Algeria; [d]Laboratory of Chemical Engineering (LGC), Saad Dahlab University – Blida, Algeria; [e]Laboratory FIMA, University Djilali Bounaama Khemis Miliana, Algeria

ABSTRACT

This study shows the effects of the Tween 60 emulsifier at different concentrations on the aqueous emulsion containing 5% of *Pistacia lentiscus* fruit oil. The rheological behavior and the droplet size distribution of cosmetic oil-in-water emulsions were investigated. This investigation was carried out by analyzing the shear flow and dynamic oscillatory followed by microscopic analysis and physical stability study for 24 hours and 4 months. During the period of 4 months, the emulsions were stored in a refrigerator at a semi-low temperature 12 °C. The physical stability test showed that the sample not emulsified yielded a creaming process after a short aging time. Flow curves of emulsions prepared with TW 60 exhibited a non-linear relationship between the shear stress σ and shear rate $\dot{\gamma}$, which implies that the Herschel–Bulkley rheological model was the appropriate model for the shear flow. The increase of emulsifier quantities leading to an increase in the internal structure coherence, whereas the excess quantity affects the structure. Therefore, the optimal quantity proposed was 3.47%. Furthermore, the storage time at a semi-low temperature performed the stability and maintain the structure of emulsions.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE HISTORY
Received 22 February 2018
Accepted 19 April 2018

KEYWORDS
Emulsion; *Pistacia lentiscus* fruit oil; Tween 60; rheological characterization; stability

1. Introduction

In recent years, there was a noticeable increase in natural antioxidants usage in food, cosmetic and pharmaceutical applications.[1–3] These natural products were extracted from plants and provide the basis for therapeutics as well as exhibit significantly less side effects.[4] Natural antioxidants neutralized reactive oxygen species (ROS) comprise then reduced various compounds such us glutathione, polyphenolic compounds, carotenoids, ascorbic acid, cysteine, and indole carbinols.[5] Moreover, these compounds revealed anti-aging, anti-inflammatory, anti-carcinogenic and antimicrobial properties.[2]

Skin treatment using products containing natural antioxidants may be prevented or treating cutaneous damage.[6,7] The use of natural ingredients such as natural antioxidants for cosmetic formulations has been a focal among Scientifics, cosmetic manufacturing, and consumers.

Pistacia lentiscus fruit oil (PLFO) contains a huge amount of natural antioxidant including polyphenols, sterols and tocopherols.[8] It can protect human skin from damage caused by oxidative stress due to its antioxidant activity. For this reason, it was necessary to produce cosmetic oil-in-water O/W emulsions containing PLFO oil as a cream for skin treatment. It should be noted that the *Pistacia lentiscus*

CONTACT Samir Chadli samirchadli@yahoo.fr Universite Dr. Yahia Fares de Medea, Génie des procidés, Medea, 26000 Algeria.
Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/ldis.
© 2018 Taylor & Francis

Table 1. Ingredients weights used in O/W emulsion formulations.

Samples	PLFO (wt%)	TW60 (wt%)	SP60 (wt%)	SA (wt%)	CA (wt%)	CP (wt%)	BA (wt%)	NaOH (wt%)	Water (wt%)
1	5	0	1.9	4	4	2	1	0.12	81.98
2	5	2	1.9	4	4	2	1	0.12	79.98
3	5	4	1.9	4	4	2	1	0.12	77.98
4	5	6	1.9	4	4	2	1	0.12	75.98

oil provides other activities such as anti-diarrhea, anti-inflammation, antimicrobial.[9] PLFO may also have other properties like Hepatoprotective, anti-hyperlipidemic,[10] and antidiabetic.[11] On the other hand, it can prevent the contrary effect to chlorpyrifos-induced hormonal variations and oxidative damage in ovaries as well as thyroid of adult Wistar rats.[12] It can be used also for the treatment of circumcision wounds, asthma, gastric, ulcers,[13] back pain,[14] burns,[15,16] and experimental colitis.[17] In this attempt, PLFO oil was dispersed in water (O/W) due to formulate a cream emulsion stabilized by the emulsifier Tween 60. Emulsions are thermodynamically unstable, which means that the changes of emulsion properties occurred over a certain time such us coalescence, flocculation, creaming, and ostwald ripening.[18] By reducing the interfacial tension, types of emulsifier and its concentration, influence on the stability of emulsion.

Tween 60 is defined as non-ionic surfactant with high HLB (14.9). It consists of a polysorbate head family as hydrophilic moiety and an oleoyl chain used as hydrophobic tail. It has frequently been used to produce stable O/W emulsions especially when used with Span and cetostearyl alcohol or other fatty alcohols. Due to its low cost, non-toxicity, and biocompatibility, Tween 60 being friendly with environment, and provides highly solubility in water. This makes Tween 60 a very convenient and safe choice for the formulation. In addition of that, the production stage and application affects the product properties, thereby droplet size distributions and different droplet sizes can be attained. These properties influenced the rheological behavior as well as microstructure and stability of emulsion.

This study aims to investigate the effect of the emulsifier TW 60 at different concentrations (0, 2, 4 and 6%), using low concentration of PLFO oil (5% (on physical stability, droplet size distribution and rheological behavior of cosmetic O/W emulsions. This investigation was carried out by microscopic analysis, steady state shear flow and dynamic oscillatory of each sample in different cases for 24 hours and 4 months after storage at a semi-low temperature 12 °C.

2. Materials and methods

Pistacia lentiscus fruit oil (PLFO) used in this study was extracted via a traditional process from the fruits of *Pistacia lentiscus* collected from *Miliana, Algeria*, and then kept at room temperature in dark environment. The oil was used for the preparation of oil-in-water emulsions. The oil density was $\rho = 0.9099\,g/cm^3$ at 25 °C. The oil phase (Phase A) including Tween 60 (TW 60) at different concentrations (0, 2, 4 and 6%) was used as emulsifier. Span®60 (SP60) was used as co-emulsifier (they were obtained from Sigma-Aldrich, USA). Stearyl alcohol (SA), cetyl alcohol (CA) (obtained from Aroma-Zone. France) and cetyl palmetate (CP) (obtained from Sigma-Aldrich, USA) were considered as consistency agents that are commonly used in cosmetic and medical applications and the PLFO oil. The aqueous phase (Phase B) contained distilled water, benzyl alcohol (BA) (conservator) (obtained from Sigma-Aldrich, USA) and sodium hydroxide solution (0.1 mol/L) (Sigma-Aldrich, USA). The ingredients used in the preparation of emulsions are shown in Table 1.

Preparation of emulsions: The oily phase (Phase A) was performed by adding a proper amount of TW 60 (at various concentrations), stearyl alcohol (SA), cetyl alcohol (CA) and cetyl palmetate (CP) into PLFO oil. The mixture was heated up to 70 °C using water bath and stirred until the fusion of the solid components. The resulting phase was then mixed with the Span®60 (SP60) at the same temperature. After that, the aqueous phase (Phase B) was prepared by dissolving of benzyl alcohol (BA) in distilled water. The mixture was adjusted to pH =6 ± 0.1 with NAOH solution (0.1 mol/L) under mild agitation and heating for 50 °C. The final formulation was obtained by adding slowly the hot oil phase (70 °C) to the aqueous phase under continuous stirring until the complete dissolution. The sample was then homogenized using an Ultra Turrax Digital Homogenizer (T25, IKA®Works, Inc., USA) at a speed of 18000 rpm for 3 minutes. The resultant emulsions produced from the TW60 emulsifier preparations can be considered as creams. The previous emulsions were, kept at room temperature in dark environment for 24 hours then stored at 12 °C for 4 months, in order to carry out the necessary measurements. Moreover, a small amount of emulsion was taken from samples for rheological measurements and microscopic analysis. The emulsions were prepared at pH 6 ± 0.3. Therefore, the glass cylinders of emulsions were sealed with a rubber stopper and stored 12 °C for 4 months. This was followed by the measuring of the gravitational high oil phase separation in order to determined phase separation visually. The measurement was performed using OPTIKA microscope (B-350 OPTIKA, ITALY) at a total magnification of X100. A microphotograph of each sample was taken using Lite 2.11 software. It is noted that the refractive index (RI) of the PLFO oil was 1.469. The droplet sizes, Sauter mean diameter d_{32} and droplet size distribution were determined by ImageJ software via the microphotographs by the following equation:

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d^3}{\sum n_i d^2} \quad [1]$$

The rheological measurements of the emulsion samples were performed in Anton Paar Modular Compact Rheometer MCR 302 using cone-plate sensor (Diameter 25 mm and angle 1°) at temperature of 20 °C controlled by



Figure 1. Photographs of emulsion for different concentration of TW 60 emulsifier and 5% of PLFO oil at 24 hours and 4 months.

Peltier system. The data collection was carried out using Anton Paar RheoCompass software. The measurements were done in triplicate for each run for 24 hours after preparation, and 4 months of storage at 12 °C for the following tests:

- Flow curves values were created by increasing the shear rate from 0 to 100 s^{-1} for 121 seconds.
- Amplitude sweep tests were performed at a frequency of 1 Hz with a range of strain from 0.001 to 10% to determine the linear viscoelastic region. Frequency sweep tests were performed over a frequency range from 0.1 to 100 rad/s at a constant strain for each sample.

3. Results and discussion

3.1. Physical stability

The physical stability of emulsion was performed by gravity.[18] It was determined after 4 months of storage at semi-low temperature (12 °C) by direct visualization of emulsion phase separation or creaming index (Figure 1). After 4 months, the first sample without TW60 showed a clear phase separation by a creaming index of 60%. For these reasons, the rheological study was ignored for this sample. In contrast, the other samples containing TW 60 showed physical stability. It should be noted that, the emulsion samples exposed to study after storage were not changed in color and smell. This means that the emulsions were not spoiled.

3.2. Microscopic analysis

The droplet size is one of the most important parameter, which affects the colloidal stability, and rheological properties of an emulsion. The small droplet size of emulsions upgrades the skin infiltration of drugs and active components through the skin.[19,20] The analysis of the resulting microphotographs was performed using Image J software as shown in Figure 2. This output is used to determine the distribution of sizes and the average size of droplets. Figure 2 shows high area and few number of the oil droplets. The use of TW 60 increase the droplet number and decrease the area, whereas the excessive quantity (6%) led to reverse effect. The samples containing TW 60 were not influences by time, which confirm that emulsifier could modify the microstructure of the emulsion by increasing the viscosity of the continuous phase and forming a network.

The influence of TW 60 at different concentrations on the droplet size distribution of emulsions are shown in Figure 3. The droplets exhibit nonhomogeneous and large size ranging from 1 to 17 µm for the sample not emulsified after 24 hours and 4 months. The presence of emulsifier makes droplet size distribution narrower from 0.25 to 2.25 µm, as well as increasing the concentration. This narrowing of droplet size followed by increasing in numbers. Moreover, droplet size distribution appeared more homogeneous within the size of 0.75 and 1.25 µm at the concentrations of 2 and 4%. The factor of life time did not significantly affect this distribution, which means that the emulsion was more structured and stable at semi-low temperature. In contrast, the excesses of emulsifier quantity lead to a nonhomogeneous droplet size distribution with decreasing of the number of droplets. Their diameters reached up to 5.75 µm. Therefore, the excessive increase of emulsifier has probably reduced the emulsion stability. Hence, the use of proper amounts of TW 60 emulsifier in PLFO oil/water emulsion with storage at semi-low temperature makes the emulsion phase more homogenous due to the network formation and internal interactions. The above finding affects positively the droplet size distribution, rheology, and stability of the emulsion.

Figure 4 shows the dependence of the Sauter mean diameter (d_{32}) of oil droplets of TW 60 emulsifier at concentration C. The main average diameter of oil droplets sample not emulsified recorded a value of 6.59 µm. The increase of TW 60 concentration lead to a decrease of d_{32} up to 1.2 and 0.98 µm for concentrations of 2 and 4%, respectively. This explained by increasing of viscosity of the continuous phase obtained by using the emulsifier,[21] which reduce the mobility of droplets and adsorption time of TW 60 molecules on

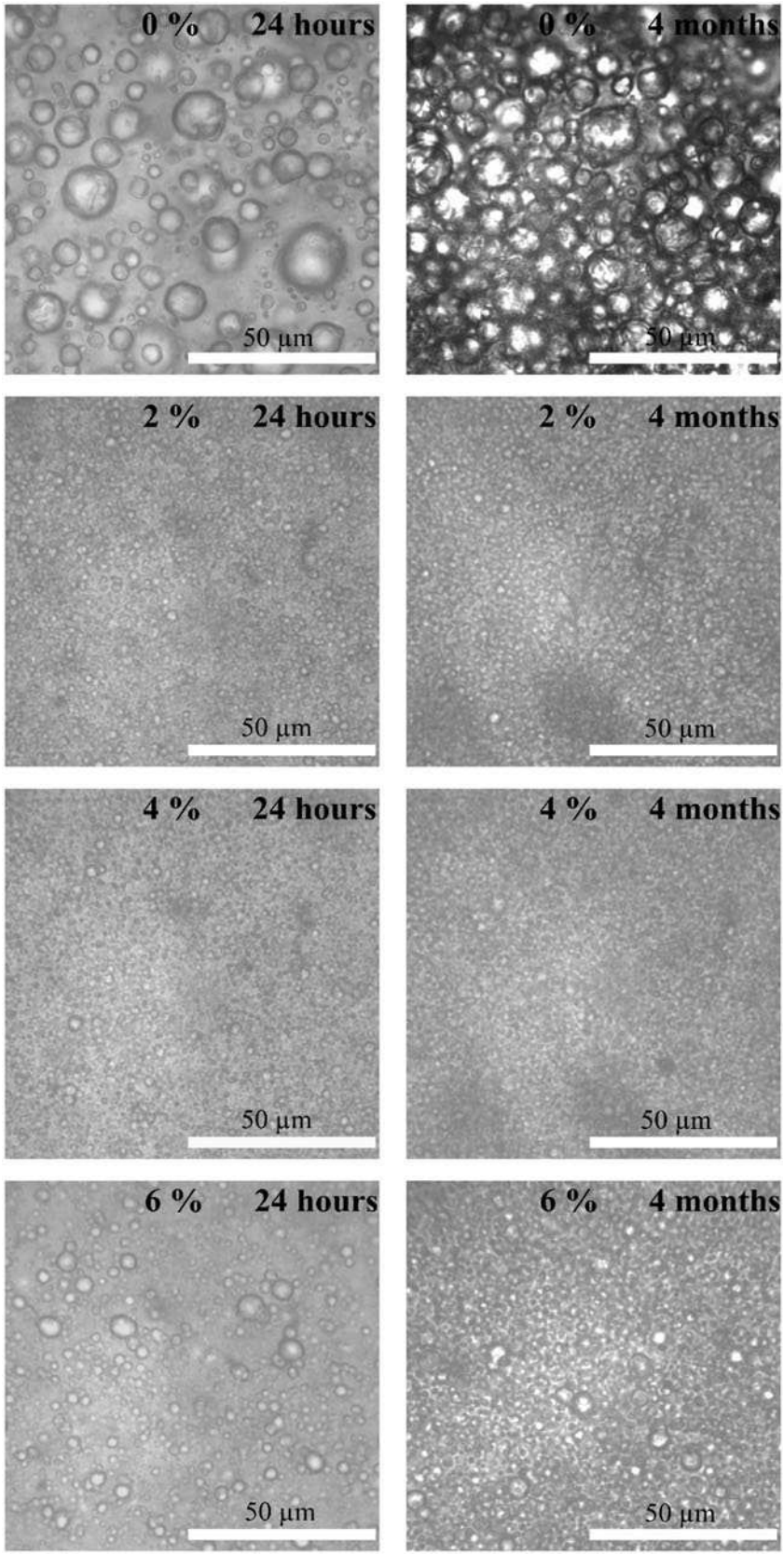


Figure 2. Microphotographs of aqueous emulsions at different concentration of TW 60 and 5% of PLFO oil for 24 hours and 4 months.

oil droplet surfaces. Thus, the formation of emulsifier thicker layers in interphase prevents the coalescence between droplets and makes emulsion more stable over time. However, the increase of emulsifier concentration leads to increase the main average diameter that reduce the emulsion stability. Therefore, it should be select the appropriate amount of the emulsifier to stabilize the emulsion using a minimum droplet size of PLFO oil. Suggesting that selection,

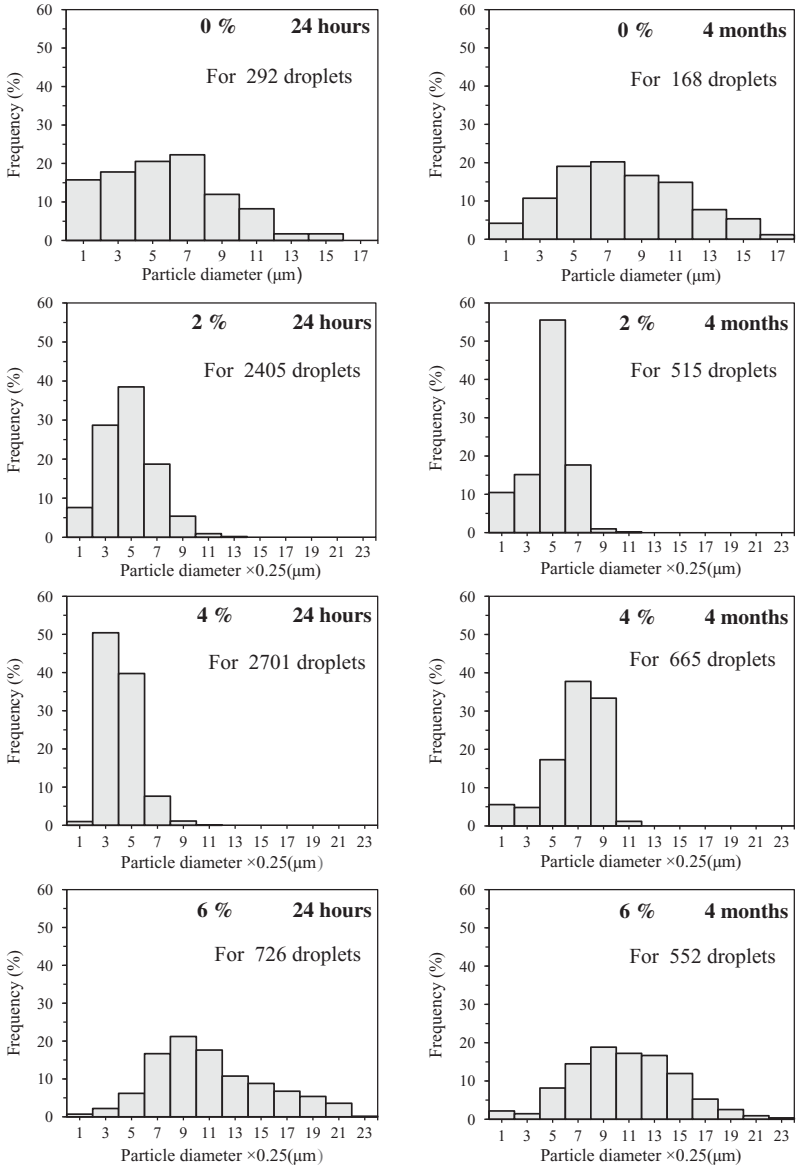


Figure 3. Droplets size distribution of emulsions at different concentration of TW 60 and 5% of PLFO oil for 24 hours and 4 months. The values of the horizontal axis were multiplied by 0.25 for the samples containing TW 60.

obtaining by fitting the curve with the following equation:

$$d_{32} = e^{a+bC+dC^2} \quad [2]$$

where a, b and d are constants. Their values with fitting error are shown in Table 2.

The value of the critical concentration C_{cr} was estimated using the null derivative of Equation 2:

$$(d'_{32}) = (b + 2dC)e^{a+bC+dC^2} = 0 \quad [3]$$

Consequently:

$$C_{cr} = \frac{-b}{2d} \quad [4]$$

The critical concentration of emulsifier TW 60 required for a stable emulsion and smaller droplets should not be exceeded of 3.47%. The Sauter main diameter corresponding to this value was 0.84 μm. This particle size is <1 μm, which effect the rheological measurements as well as the microstructure of the emulsions.[22] The storage at a semi-low temperature lead to significantly increase of the drop particles for the sample not emulsified. In the absence of emulsifier, the interfacial liquid film between drops becomes thinner and break over time. Therefore, their coalescence produced unstable emulsion. In turn, the average droplet size for samples containing TW 60 did not change over time. This indicates that the emulsifier TW 60 enhanced the formulation of stable PLFO oil in water emulsion.

3.3. Rheological analysis

All emulsions containing TW 60 showed gel-like behavior. The formation mechanism was as follows. TW 60 and SP 60 were adsorbed and formed a covered surface layers at the interface of the water and oil. The interfacial structure was sufficient to reduce the interfacial energy and provided strong stabilization against flocculation/aggregation and coalescence. TW 60 molecules are non-ionic with lack

ability to form a strongly associated network with neighboring molecules. Therefore, the addition of consistency elements such as SA, CA and CP enhanced the formulation of the network among oil droplets, thereby forming gel-like. In this case, the increase of TW 60 amount leads to strengthening of the network with a strong gel, thereby small drops were created. Whereas, the exceed amount of TW 60 leads to form a large drops which produced a weak network and weak gel.

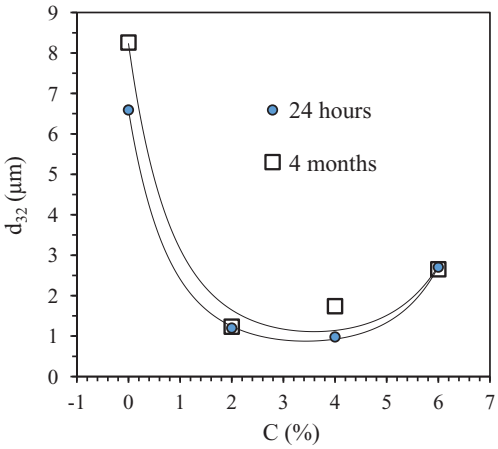


Figure 4. Variations of emulsions Sauter mean diameter depending on TW 60 emulsifier concentration for 24 hours and 4 months.

Table 2. Values of the various constants *a*, *b* and *d* deduced from the fitting function described by the Equation (2).

	a	*B*	*d*	r^2
24 hours	1.88 ± 0.01	−1.18 ± 0.03	0.17 ± 0.01	0.999
4 months	2.11 ± 0.08	−1.11 ± 0.28	0.15 ± 0.04	0.949

3.3.1. Steady state rheology

The experimental data flow curves were acquired at 20 °C for 24 hours and 4 months of the samples preparation. The Flow curves presented in Figure 5 were exhibited a non-linear relationship between shear stress σ and shear rate $\dot{\gamma}$, which implied that their viscosity changed as shear rate varied. According to the above finding, Herschel–Bulkley rheological model was the appropriate model for these flow data, since it is a power-law equation for non-Newtonian fluids. The power law equation used to study physical characteristics of the flow curves is the following:

$$\sigma = \sigma_0 + k.\dot{\gamma}^n \quad [5]$$

where σ and σ_0 are the shear stress and yield stress respectively; $\dot{\gamma}$, *k*, *n* are the shear rate, the consistency index and the flow behavior index respectively. The percentage of the total changes of main measurement was determined by correlation coefficient r^2. The non-Newtonian behavior happened due to the less resistance of the flow when chains untangle the spherical loops. This followed by the twist of droplets into ellipsoidal shapes and the broken of totals into their components with begin to form layers coincident with the plane of shear.[23]

The samples containing the emulsifier TW 60 showed an increasing the shear stress with shear rate, which means that, these creams can be well rubbed on the skin. It was observed that the concentration of TW 60 shear stress increase until the value is 4%, then again decrease and so on. Taking account these results, the use of TW 60 performed well-structured emulsions, but the excess leads to weak structure. Creams exhibit elastic properties under a specific applied stress named yield stress σ_0, this value represents the lowest shear stress to start flowing. The creams become fluid when stress increased. Furthermore, the frail bonds are broken and the precious

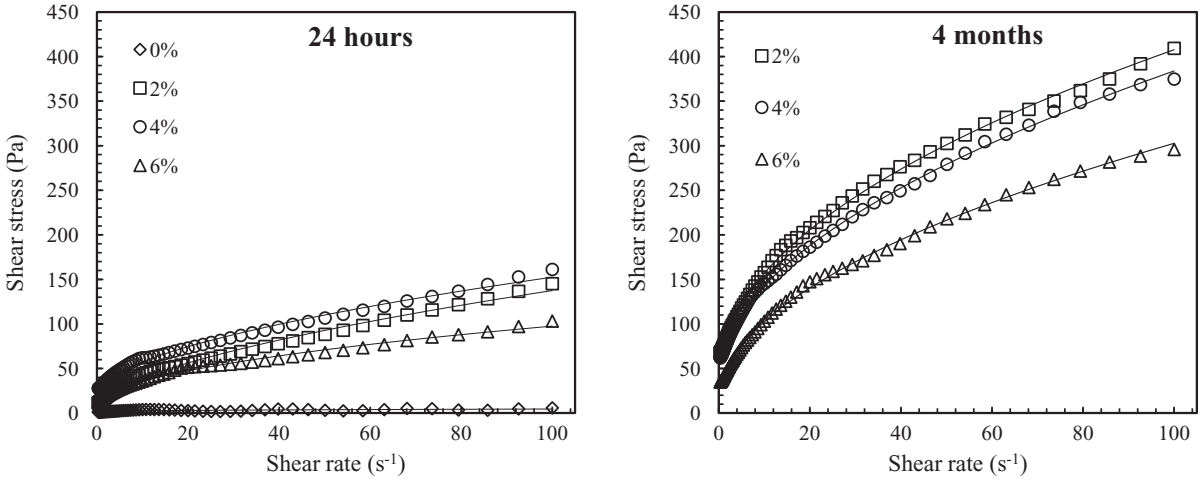


Figure 5. Flow curves of emulsions with fitting curves for different concentration of TW 60 and 5% of PLFO oil. Recorded after 24 hours and 4 months.

Table 3. Rheological parameters of emulsions at different concentration of TW 60 and 5% of PLFO oil for 24 hours and 4 months.

	24 hours				4 months			
Emulsion (%)	σ_0	*k*	*n*	r^2	σ_0	*k*	*n*	r^2
0	1.23 ± 0.15	0.51 ± 0.17	0.40 ± 0.07	0.65	–	–	–	–
2	7.09 ± 0.83	7.98 ± 0.52	0.60 ± 0.01	0.99	36.63 ± 1.87	39.05 ± 1.41	0.49 ± 0.00	0.99
4	23.04 ± 0.92	9.21 ± 0.60	0.57 ± 0.01	0.99	40.81 ± 1.09	30.39 ± 0.78	0.52 ± 0.00	0.99
6	6.85 ± 0.79	9.03 ± 0.59	0.50 ± 0.01	0.99	13.71 ± 1.38	27.30 ± 1.01	0.51 ± 0.00	0.99

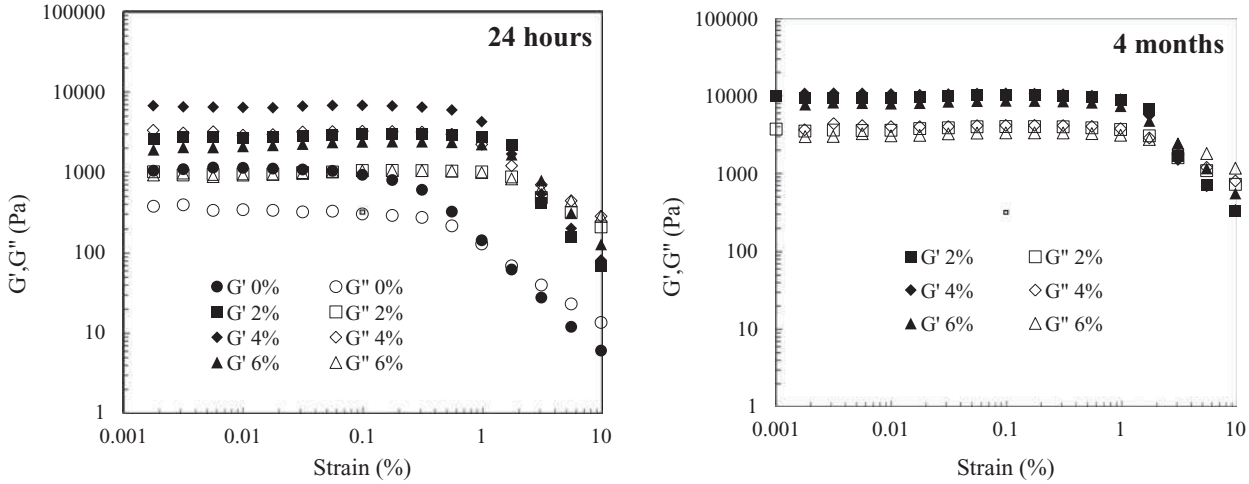


Figure 6. Amplitude sweep tests for emulsions at different concentration of TW 60 and 5% of PLFO oil for 24 hours and 4 months.

Table 4. Critical oscillatory strain and stress values acquired within LVR and crossover points for emulsions at different concentration of TW 60 and 5% of PLFO oil for 24 hours and 4 months. Recorded at temperature 20 °C and 1.0 Hz.

	24 hours				4 months			
Emulsion (%)	γ_c (%)	σ_c (Pa)	$\gamma_{G'=G''}$ (%)	$\sigma_{G'=G''}$ (Pa)	γ_c (%)	σ_c (Pa)	$\gamma_{G'=G''}$ (%)	$\sigma_{G'=G''}$ (Pa)
0	0.07	0.74	1.32	1.78	–	–	–	–
2	1.29	33.96	2.90	24.03	0.99	96.58	3.36	73.89
4	0.58	38.81	2.46	32.35	0.81	83.25	2.82	83.34
6	1.32	27.77	3.96	31.18	0.94	76.81	3.23	109.76

crystals slide past each other, prompting flow of the sample.[24] In this work, creams prepared with TW 60 and stored at 12 °C for 4 months required higher stress to flow as a fluid than for 24 hours as shown in Table 3. Yield stress values ranged between $6.85\,Pa < \sigma_0 < 23.04\,Pa$ for 24 hours and $13.71\,Pa < \sigma_0 < 40.81\,Pa$ for 4 months. This parameter showed increasing with time regarding the outcome of the emulsion structure occurrence at a semi-low temperature. However, with increasing concentration of 4%, yield stress values start to decrease due to the reorganization of the structure and decreasing of the flow resistance. The same behavior observed for the consistency index *k*, it was showing an intensive increasing during storage time for all samples. It was ranged from 7.98 to 9.21 Pa s^n for 24 hours and 27.30 to 39.05 Pa s^n after 4 months. This increase by time created by a rearrangement of the suspension where the oil total droplets are captured using surfactants in a continuous phase by making a three-dimensional network which is more resistant to flow.[25] For the all emulsions, flow behavior index *n* values were <1 ($n < 1$), which exhibit shear-thinning behavior.

3.3.2. Test of oscillatory strain sweep

3.3.2.1. Test of Amplitude sweep.. The effect of the emulsions on the amplitude sweep test at constant frequency of 1 Hz was carried out at 20 °C for 24 hours and 4 months. These methods are extensively used to control the viscoelastic behavior of emulsions. For that reason, the test protects samples structure against damage. In this study, the parameters used to characterize the linear viscoelastic region (LVR) are elastic module (G′), which presents the elastic behavior of the emulsion and investigate the energy stored in the system, and viscous module (G″) depicts the viscous behavior of the emulsion and reflects the energy dissipated.[26] Figure 6 showed the characteristic appearance of the modules G′ and G″ corresponding to strain γ at different times. The rheological properties were independent of applied strain up to a critical value of strain γ_c. In this region (LVR), all emulsions presented a higher elastic behavior than viscous ($G' > G''$), reflecting dominant elasticity of the emulsion. Thus, solid-like behavior. The elasticity increasing is related to the concentration of the emulsifier. After the concentration of 4%, G′ start to decrease due to the excess of emulsifier. Therefore, the stability of emulsion did not increase any more as the content of emulsifier exceeds a certain value.[27] It also appears that, the time factor and the semi-low temperature helped to increase the elastic behavior since the high interaction inter-droplets, which makes the system more structured, thus more stability of emulsion.[28,29]

The limit of the LVR named critical value of the oscillatory strain γ_c and stress σ_c was calculated through the point where the storage module G′ lost 10% of its value.[30] Above this value, the sample is in the nonlinear viscoelastic region while G′ and G″ decreased with the applied strain up to crossover point $G' = G''$. In this region, viscous moduli started to dominate which indicated that the emulsion structure would be broken and behaved as flow. The data showed in Table 4 demonstrated an increase in the critical oscillatory stress value σ_c and decrease in the critical oscillatory strain γ_c with the concentration of the emulsifier on the LVR. The same characterization corresponding strain $\gamma_{G'=G''}$ and stress $\sigma_{G'=G''}$ on the crossover point were mentioned with the emulsifier. Hence, the increase in consistency

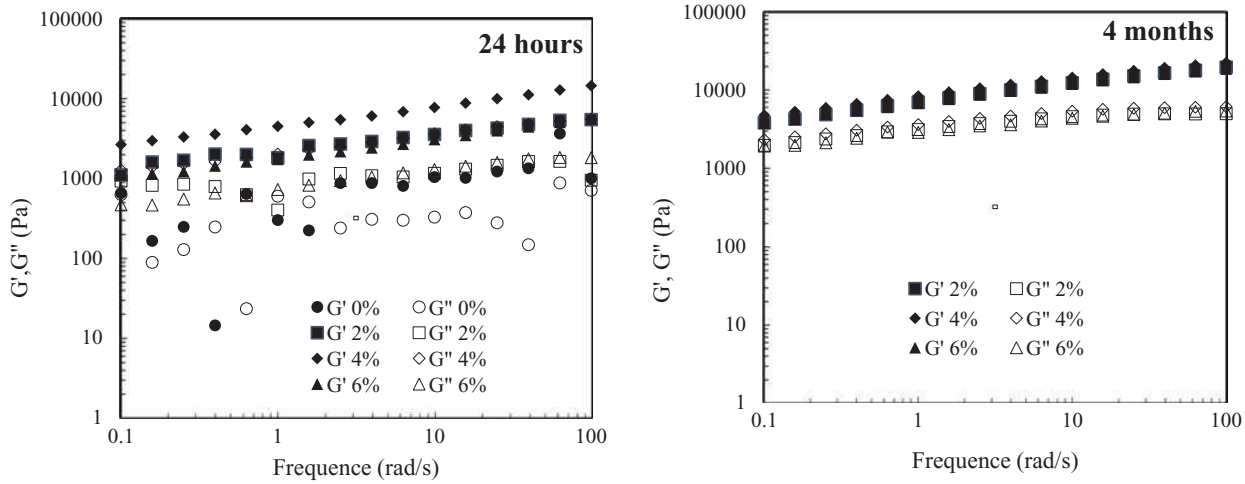


Figure 7. Frequency sweep test of emulsions at different concentration of TW 60 and 5% of PLFO oil for 24 hours and 4 months.

required a higher stress to interrupt the structure of the emulsion. The values were changed due to the excess in quantities for the sample containing 6% of TW 60.

After storage at a semi-low temperature, samples containing 2 and 6% of emulsifier showed a decrease in strain γ_c and increased in oscillatory stress σ_c compared with samples containing 4%. Therefore, storage at a semi-low temperature may improve and reduce consistency.

This observation is compatible with the yield stress values related to flow behavior. According to this table, the emulsions containing 4% of TW 60 have a good consistence and deformability, which makes it easily to spread through the skin. The easiness spreading of cream is performed by applying low deformation on the samples to transform theirs from the elastic state to a viscous state.[31]

3.4.2.2. Frequency sweep test. The frequency sweep curves were used to demonstrate mechanical response with a range of frequencies. This was performed in the linear viscoelastic region in order not to disturb the internal structure of the samples. According to Figure 7, all emulsions exhibited the values of G′ were > G″. This finding was presented in previous data in amplitude sweep, which proved the existence of a gel network. Whereas, curves of G′ and G″ indicate that parallel with each other and slightly ascending with increasing frequency for 24 hours and during a period of 4 months. The result indicates that there is no dependence of frequency. Only the curves of the sample not emulsified looked unstable at different frequencies, due to starting creaming phenomena. According to Brummer,[32] the mechanical range of a stable emulsion with more noteworthy interior quality exhibits a storage modulus G′ greater than the loss modulus G″. For that, both moduli ought to be practically parallel all through the occurred frequencies with a slight increase and incline at high frequencies.

4. Conclusion

This experimental study has shown that the emulsifier TW 60 plays a crucial role to maintain emulsions stability over time for concentrations 2 and 4%. At these concentrations, the droplet size distribution was narrowest and homogenous while the main droplet size was lowest. In contrast, the absence of TW 60 in the emulsion components leads to fast creaming and phase separation after a short period. Furthermore, the rheological characterization (steady-state shear properties, dynamic shear properties) confirmed that the internal emulsion structure coherence was related to the increase of the emulsifier amount up to a certain concentration 4%. The excess of TW 60 quantity causes a reverse effect on this structure. Therefore, the quantity proposed in order to obtain an optimal emulsion with a better internal structure is 3.47%. Moreover, the storage time at a semi-low temperature performed the stability and maintained this structure due to reduced molecular movement. The rheological study has provided useful observations on the emulsion structure as well as the stability over time. These findings have significant implications for the promotion and development of innovative cosmetic creams.

Acknowledgments

The authors would like to thank the University Yahia Fares of Medea, Algeria, the SAIDAL Complex, Antibiotics filial in Medea, Algeria, and the Laboratory FIMA in the University of Khemis Miliana, Algeria.

References

[1] Gouda, M.; Shisi, Z.; Yuanyuan, L.; Sheng, L.; Ma, M. Effects of Four Natural Antioxidant Phenyl Terpenes on Emulsifying and Rheological Properties of Egg Yolk. *LWT Food Sci. Technol.* **2017**, *83*, 59–67. DOI: 10.1016/j.lwt.2017.04.075.

[2] Costa, R.; Santos, L. Delivery Systems for Cosmetics—From Manufacturing to the Skin of Natural Antioxidants. *Powder Technol.* **2017**, *322*, 402–416. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.07.086.

[3] Gaweł-Bęben, K.; Bujak, T.; Nizioł-Łukaszewska, Z.; Antosiewicz, B.; Jakubczyk, A.; Karaś, M.; Rybczyńska, K. *Stevia rebaudiana* Bert Leaf Extracts as a Multifunctional Source of Natural Antioxidants. *Molecules* **2015**, *20*, 5468–5486. DOI: 10.3390/molecules20045468.

[4] Embuscado, M. E. Spices and Herbs: Natural Sources of Antioxidants—A Mini Review. *J. Funct. Foods* **2015**, *18*, 811–819. DOI: 10.1016/j.jff.2015.03.005.

[5] Shahidi, F.; Janitha, P. K.; Wanasundara, P. D. Phenolic Antioxidants. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1992**, *32*, 67–103. DOI: 10.1080/10408399209527581.

[6] Rinnerthaler, M.; Bischof, J.; Streubel, M.; Trost, A.; Richter, K. Oxidative Stress in Aging Human Skin. *Biomolecules* **2015**, *5*, 545–589. DOI: 10.3390/biom5020545.

[7] Ralf Paus, L.; Berneburg, M.; Trelles, M.; Friguet, B.; Ogden, S.; Esrefoglu, M.; Kaya, G.; Goldberg, D. J.; Mordon, S.; Calderhead, R. G.; et al. How Best to Halt and/or Revert UV-Induced Skin Ageing: Strategies, Facts and Fiction. *Exp. Dermatol.* **2008**, *17*, 228–240. DOI: 10.1111/j.1600-0625.2007.00665_1.x.

[8] Ben Khedir, S.; Moalla, D.; Jardak, N.; Mzid, M.; Sahnoun, Z.; Rebai, T. *Pistacia lentiscus* Fruit Oil Reduces Oxidative Stress in Human Skin Explants Caused by Hydrogen Peroxide. *Biotech. Histochem.* **2016**, *91*, 480–491. DOI: 10.1080/10520295.2016.1232840.

[9] Benhammou, N.; Fa, B.; Panovska, T. Antioxidant and Antimicrobial Activities of the *Pistacia lentiscus* and *Pistacia atlantica* Extracts. *African J. Pharm. Pharmacol.* **2008**, *2*, 22–28. DOI: 10.5897/AJPP.2008. doi:86CD3DD32024.

[10] Djerrou, Z. Anti-Hypercholesterolemic Effect of *Pistacia lentiscus* Fatty Oil in Egg Yolk-Fed Rabbits: A Comparative Study with Simvastatin. *Chinese J. Nat. Med.* **2014**, *12*, 561–566. DOI: 10.3724/SP.J.1009.2014.00561.

[11] Mehenni, C.; Kilani-Atmani, D.; Dumarcay, S.; Perrin, D.; Gérardin, P.; Atmani, D. Hepatoprotective and Antidiabetic Effects of *Pistacia lentiscus* Leaf and Fruit Extracts. *J. Food Drug Anal.* **2016**, *17*, 1–17. DOI: 10.1016/j.jfda.2016.03.002.

[12] Chebab, S.; Mekircha, F.; Leghouchi, E. Potential Protective Effect of *Pistacia lentiscus* Oil against Chlorpyrifos-Induced Hormonal Changes and Oxidative Damage in Ovaries and Thyroid of Female Rats. *Biomed Pharmacother.* **2017**, *96*, 1310–1316. DOI: 10.1016/j.biopha.2017.11.081.

[13] Hmimsa, Y. L ′Agrobiodiversité dans les les Agrosystèmes Traditionnels de Montagnes : Cas du Rif Marocain. 3rd cycle Memory. AbdelMalek Essaadi University, Faculty of Science, Tetouan, Morocco **2004**, p. 100.

[14] Bellakhdar, J. La Pharmacopee Marocaine Traditionnelle. Medecine Arabe Ancienne et Savoirs Populaires. Edition le Fennec et Ibis Press, 1997, p. 764.

[15] Bensegueni, A. Traditional Ointments in the Treatment of Wounds and Burns. State Thesis of Veterinary Science, Mebtouri University, Constantine, 2007, p. 134.

[16] Djerrou, J.; Maameri, Z.; Hamdo-Pacha, Y.; Serakta, M.; Riachi, F.; Djaalab, H.; Boukeloua, A. Effect of Virgin Fatty Oil of *Pistacia lentiscus* on Experimantal Burn Wound's Healing in Rabbits. *Afr. J. Trad. Compl. Alt. Med.* **2010**, *7*, 258–263.

[17] Naouar, M. S.; Mekki, L. Z.; Charfi, L.; Boubaker, J.; Filali, A. Preventive and Curative Effect of *Pistacia lentiscus* Oil in Experimental Colitis. *Biomed. Pharmacother.* **2016**, *83*, 577–583. DOI: 10.1016/j.biopha.2016.07.021.

[18] Tadros, T. Application of Rheology for Assessment and Prediction of Long-Term Physical Stability of Emulsions. *Adv. J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *108-109*, 227–258. DOI: 10.1016/j.cis.2003.10.025.

[19] Izquierdo, P.; Wiechers, J. W.; Escribano, E.; García-Celma, M. J.; Tadros, T. F.; Esquena, J.; Dederen, J. C.; Solans, C. A Study on the Influence of Emulsion Droplet Size on the Skin Penetration of Tetracaine. *Skin Pharmacol. Physiol.* **2007**, *20*, 263–270. DOI: 10.1159/000106076.

[20] Sonneville-Aubrun, O.; Simonnet, J. T.; L'Alloret, F. Nanoemulsions: A New Vehicle for Skincare Products. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *108-109*, 145–149. DOI: 10.1016/j.cis.2003.10.026.

[21] Krstonošić, V.; Dokić, L.; Nikolić, I.; Milanović, M. Influence of Xanthan Gum on Oil-in Water Emulsion Characteristics Stabilized by OSA Starch. *Food Hydrocolloids* **2015**, *45*, 9–17. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.10.024.

[22] Pal, R. Effect of Droplet Size on the Rheology of Emulsions. *AIChE J.* **1996**, *42*, 3181–3190. DOI: 10.1002/aic.690421119.

[23] Tadros, T. Interparticle Interactions in Concentrated Suspensions and Their Bulk (Rheological) Properties. *Adv. J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *168*, 263–277. DOI: 10.1016/j.cis.2011.05.003.

[24] McClements, D. J. *Food Emulsions: Principles Practices and Techniques*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, 2005.

[25] Mostefa, N. M.; Sadok, A. H.; Sabri, N.; Hadji, A. Determination of Optimal Cream Formulation from Long-Term Stability Investigation Using a Surface Response Modelling. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2006**, *28*, 211–218. DOI: 10.1111/j.1467-2494.2006.00305.x.

[26] Tadros, T. F. Correlation of Viscoelastic Properties of Stable and Flocculated Suspensions with Their Interparticle Interactions. *Adv. J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *68*, 97–200. DOI: 10.1016/S0001-8686(96)90047-0.

[27] Pang, J.; Du, S.; Chang, R.; Pei, Q.; Cui, D. Effect of Emulsifier Content on the Rheological Properties of Asphalt Emulsion Residues. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, n/a–7. DOI: 10.1002/app.41806.

[28] Tan, H. W; Misran, M.; Khoo, S. K. Viscoelastic Behavior of Olive Oil-in-Water Emulsion Stabilized by Sucrose Fatty Acid Esters. *Appl. Rheol.* **2011**, *21*, 1–9. DOI: 10.3933/ApplRheol-21-54599.

[29] Rudraraju, V. S.; Wyandt, C. M. Rheology of Microcrystalline Cellulose and Sodiumcarboxymethyl Cellulose Hydrogels Using a Controlled Stress Rheometer, Part II. *Int. J. Pharmaceutics* **2005**, *292*, 63–73. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2004.10.012.

[30] Korhonen, M.; Lehtonen, J.; Hellen, L.; Hirvonen, J.; Yliruusi, J. Rheological Proper—Ties of Three Component Creams Containing Sorbitan Monoesters as Surfactants. *Int. J. Pharmaceutics* **2002**, *247*, 103–114. DOI: 10.1016/S0378-5173(02)00399-X.

[31] Adeyeye, M. C.; Jain, A. C.; Ghorab, M. K. M.; Reilly, W. J. R. Viscoelastic Evaluation of Topical Creams Containing Microcrystalline Cellulose/Sodium Carboxymethyl Cellulose as Stabilizer. *AAPS.* **2002**, *3*, 16–10. DOI: 10.1208/pt030208.

[32] Brummer, R. *Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions*; Springer: Berlin, 2006.