REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En Chimie

Spécialité:

Chimie Macromoléculaire

Par:

BELLI Mohamed

DERRICHE Amir

Thème:

Formulation et caractérisation physico-chimique D'une émulsion huile dans l'eau

Dépose le 10 / 09/2020, le jury composé de:

GASMI Sara Nawel	MCB	Université de Medea	Promotrice
EULDJI Amel	MAA	Université de Medea	Présidente
KIRDI Rachida	MCB	Université de Medea	Examinatrice

Année universitaire : 2019 /2020

Remerciements

Avant tout, Nous remercions DIEU le tout puissant pour avoir donné le courage, la volante et la force pour l'élaboration de ce travail.

Nous tenons à exprimer notre gratitude et notre profonde reconnaissance à notre promotrice **Dr GASMI**, *pour tous ses précieux conseils et sa patience.*

Mes vifs remerciements vont aux membres du jury qui ont accepté de bien vouloir examiner ce modeste travail.

Nous tenons aussi à exprimer nos remerciements à l'ensemble des enseignants du département de science pour leurs efforts durant notre cursus universitaire.

En fin sans oublier tous ceux qui ont participé de loin ou de prés à la réalisation de ce mémoire.



بسم الله الرحمن الرحيم

Dédicace

Avec les sentiments d'amour, je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, à la lumière de mon cœur, ma très chère mère pour son amour, ses prières et qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie pour que je devienne ce que je suis « Merci mes parents ».

A mes très chers frères et sœurs.

A ma femme et mes deux princes Younes et Adam.

A toute ma famille sans exception.

À tous mes amies surtout : « Yacine, Kamel, Mounir, Sadek , Mohamed,…..».

À mes très chers amis et frères qui n'ont pas cessé de m'encourager dans le moment difficile que Dieu les protège.

Et à tous les étudiants de chimie macromoléculaire promotion 2020.

À mes enseignants, spécialement ma promotrice « Dr Gasmi ».

Belli Mohamed.



بسم الله الرحمن الرحيم

Dédicace

Avec les sentiments d'amour, je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, à la lumière de mon cœur, ma très chère mère pour son amour, ses prières et qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie pour que je devienne ce que je suis « Merci mes parents ».

A mes très chers frères et sœurs.

A toute ma famille sans exception.

À tous mes amies.

À mes très chers amis et frères qui n'ont pas cessé de m'encourager dans le moment difficile que Dieu les protège.

Et à tous les étudiants de chimie macromoléculaire promotion 2020.

À mes enseignants, spécialement mon promotrice « Dr Gasmi ».

DERRICHE Amir

Sommaire

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	01
Chapitre I : Caractérisation des émulsions	
I. Généralité	02
I.1.Définition	02
I.2.Composition	02
I.3.Les divers types d'émulsion	03
I.4.Agents émulsifiants	04
I.5.Principe des agents émulsifiants	04
I.6.Tendances récentes en émulsion	05
II. Stabilité d'émulsion	06
II.1. Les effets influençant la stabilité d'émulsion	06
a) Effet de l'émulsion sur facteur friction	06
b) Effet de l'émulsion sur le comportement d'écoulement général	06
c) Effet de l'émulsion sur la viscosité et perte de charge	07
II.2. Facteur influençant la stabilité de l'émulsion	07
a) vitesse de mélange et durée de mélange	08
b) pH	08
c) température d'émulsion	08
d) concentration	08
II.3. Instabilité de l'émulsion	10
a) Système d'instabilité	10
➢ Cracking	10
➢ Crémage	11
➢ inversion de phase	12
➢ Floculation	12
b) Mécanisme d'instabilité	13
c) Instabilité chimique	14
• oxydation	15

• concentration	16
• condition de stockage défavorable	16
II.4. Evolution de l'émulsion	17
• test dilution	17
• test de teinture	17
• test de conductivité	17
• test fluorescence	17
• Examen microscopique	18
• analyse de taille des goubluttes	18
• test de stabilité accélères	18
Chapitre II : Méthodes techniques et stabilité d'émulsion	
I. Floculation	19
I.1. Base physico-chimique de la floculation	20
d) Fréquence des collisions	20
e) Efficacité des collisions	21

II. Coalescence	22
II.1. Base physico-chimique de la coalescence	24
II.2. Caractérisation de la coalescence des gouttelettes	24
III. Microscopie	27
IV. Analyseurs de taille de particule	30
a) Diffusion de la lumière statique	30
b) Diffusion dynamique de la lumière	31
c) Comptage de l'avantage électrique	32
d) Mesure de sédimentation	33
e) Spectrométrie ultrasonore	34
f) Technique RMN	34
V. Analyse de charge de particule	36
a) Micro-électrophorése	36
b) Potentiel zêta	37

IV. Analyse de rhéologie	38
a) Rhéomètre	39
b) Teste de cisaillement	39
1. Effet d'écart de rhéomètre	40
2. Effet de glapissement	40
c) Séparation gravitationnelle	40
d) Teste de compression	41
Objectif de travail	43
Conclusion général	46
Références bibliographiques	48

Liste Des Figures

Liste des figures

Chapitre I	
Figure I.1. Schéma d'une émulsion H/E	03
Figure I.2. Schéma d'une émulsion E/H	03
Figure I.3. Représentations schématiques de deux types d'émulsions multiples	04
Figure I.4. Schéma d'une émulsion avec un émulsifiant	04
Figure I.5. Représentation schématique de micro-émulsion et de nano-émulsion	05
Figure I.6. Floculation	13
Figure I.7. Mécanismes d'instabilités des émulsions	14
Chapitre II	
Figure II.8. Représentation schématique du potentiel d'interaction entre deux gouttelettes d'émulsion montrant le minimum primaire (1◦ Min), le minimum secondaire (2◦ Min) et la barrière énergétique	19
Figure II.9. Représentation schématique des différents types de coalescence dans les émulsions.	23
Figure II.10. L'observation visuelle de gouttelettes individuelles à l'aide d'un microscope optique peut être utilisée pour surveiller la coalescence des gouttelettes	26
Figure II.11. L'observation de simples gouttelettes d'huile comprimées contre une interface huile-eau peut	26
Figure II.12. Microscope	29
Figure II.13. Distribution de la taille des particules (%volume dans la classe de taille par rapport au diamètre moyen de la classe de taille) d'émulsions huile-dans-eau	30
Figure II.14. Installation de RMN	36
Figure II.15. Micro-électrophorèse	37
Figure II.16. Appareille de potentiel zêta	37
Figure II.17. Concentration ionique et différence de potentiel en fonction de la distance à la surface d'une particule en solution	38

Figure II.18. Rhéomètres	39
Figure .19. Formule semi-développée de l'alginate	43
Figure .20. Formule semi-développée de Span 60(Sorbitan monostearate)	44
Figure .21. Formule semi-développée de Tween 60 (polysorbates 60)	44

Liste Des Tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I	
Tableaux I.1.Symboles utilisés pour désigner chacune des phases d'émulsion	02

Liste Des Abréviation

Abréviation	***Signification***	***Unité***
H/E	Huile/ eau	…….
E/H	Eau/huile	…….
E/H/E	Eau/huile/eau	…….
H/E/H	Huile/eau/huile	…….
v	Taux de crémage	%
R	Rayon des globules	…….
g	Constante gravitationnelle	$N.m^2/Kg^2$
$\Delta\rho$	Différence de densité	Kg/L
ŋ	Viscosité	Pa.s
UV	Ultraviolette	mW/m^2
F_c	Fréquence de collision	…….
E_c	Efficacité de collision	…….
P_C^{CR}	Pression capillaire critique	N/m
DIC	Contraste d'interférence différentielle	…….
RMN	Résonnance nucléaire magnétique	…….
Mhz	Méga hertz	…….
G	Module de cisaillement dynamique complexe	…….
HLB	Balance hydrophile lipophile	….....

Introduction générale

Introduction générale

Les émulsions sont omniprésentes dans les domaines de l'industrie alimentaire, cosmétique et chimique, ou encore dans le domaine paramédical .Les émulsions font partie de la famille des colloïdes, que l'on peut définir comme un système composé de deux phases distinctes en suspension et dont la dimension caractéristique (diamètre des gouttelettes ou longueur des discontinuités) se situe entre le micromètre et le nanomètre.

L'étude des émulsions est ainsi complexe mais primordiale dans le domaine industriel pour assurer des produits stables possédants les propriétés attendues par le consommateur.

L'objectif de cette étude a été de formuler et de caractériser des émulsions stables.

Nous diviserons cette Etudes en plusieurs parties. Dans un premier chapitre, nous présente la caractérisation des émulsions, Dans ce chapitre, nous avons traité des propriétés des émulsifiants de toutes sortes. Dans un second chapitre, nous présente les méthodes techniques et stabilités d'émulsion, également dans ce chapitre, nous avons des méthodes pour stabiliser les émulsions. En fin nous présenterons de notre objectif et conclusion de cette étude.

Chapitre I :

Caractérisation des émulsions

I. Généralités

I.1. Définition

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

I.2. Composition

Une émulsion composée de deux phases : une phase hydrophile et une phase lipophile. Le tableau ci-des- sous donne tous les symboles utilisés pour désigner chacune des phases. [2]

Phases lipophile		Phase hydrophile	
Symbole	Origine	Symbole	Origine
L	Lipophile	H	Hydrophile
H	Huile	E	Eau
O	oil	W	Water

• La phase lipophile

La phase lipophile, également appelée phase grasse, phase huileuse ou phase organique, est généralement constituée d'un mélange d'ingrédients d'origines variées. Elle peut être composée d'huiles, de graisses et/ou de cires qui, se trouvent respectivement sous forme liquide, semi-solide et solide. [2]

• La phase hydrophile

La phase hydrophile, appelée également phase aqueuse, contient généralement de l'eau et des composés solubles en phase aqueuse appelés composés hydrosolubles. [2]

Différentes substances peuvent être ajoutées dans la phase lipophile ou hydrophile afin de conférer au produit diverses propriétés. Ces différents ingrédients se distribuent entre les deux phases en fonction de leur solubilité.[2]

I.3. Divers types d'émulsions

Il existe plusieurs types d'émulsions :

a) Les émulsions simples

Une émulsion simple est une émulsion composée d'une phase hydrophile, d'une phase lipophile et d'un émulsifiant (H/E ou E/H). [2]

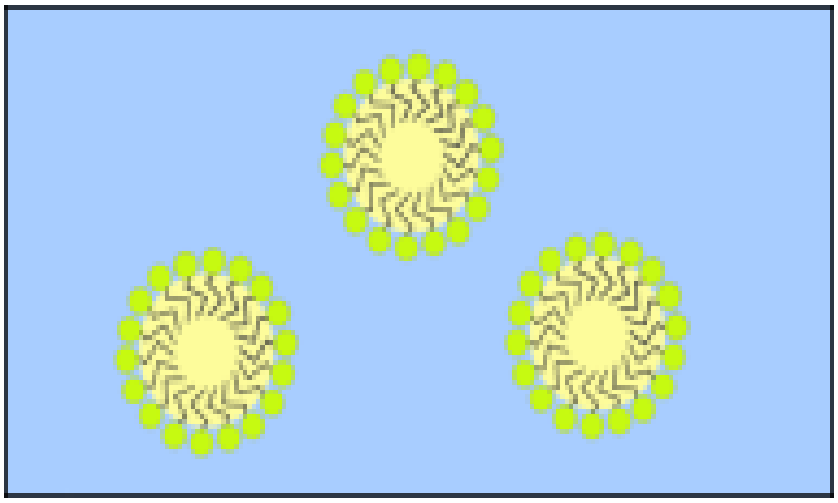


Figure I.1. Schéma d'une émulsion H/E [2]

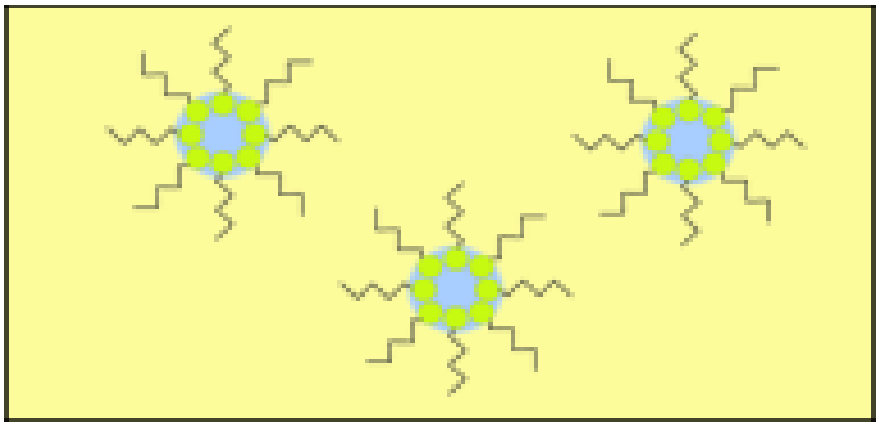


Figure I.2. Schéma d'une émulsion E/H [2]

b) Les émulsions Multiples

Une émulsion multiple constituée de deux phases lipophiles et d'une phase hydrophile ou de deux phases hydrophiles et d'une phase lipophile. Etant donné la complexité des émulsions multiples. [2]

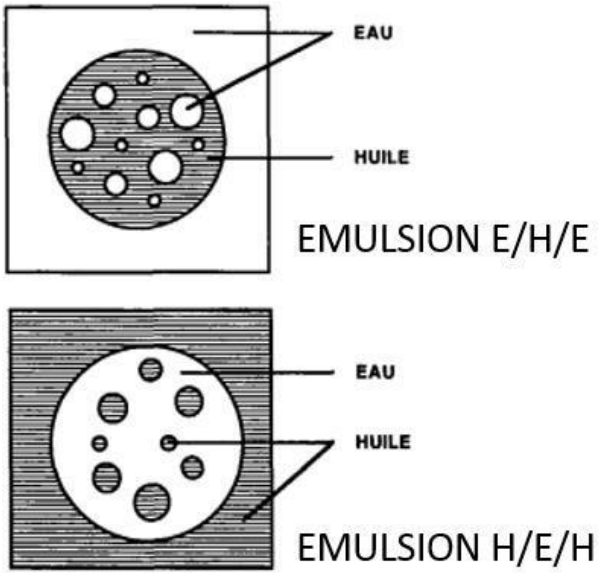


Figure I.3. Représentations schématiques de deux types d'émulsions multiples. [2]

I.4.Agents émulsifiants

Un agent émulsifiant est un composé ou une substance qui agit en tant que stabilisant pour des émulsions, ce qui empêche les liquides qui ne se mélangent normalement pas de se séparer. [2]

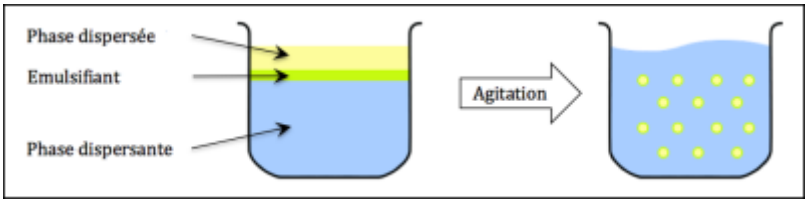


Figure I.4. Schémas d'une émulsion avec un émulsifiant. [2]

I.5.Principe des agents émulsifiants

Les principes de fonctionnement des agents émulsifiants sont les suivants :

- Facilitent la formation de gouttes en diminuant la tension de surface, car l'énergie nécessaire à leur formation est directement proportionnelle à cette tension de surface. Ils permettent également d'empêcher la recombinaison immédiate de gouttes nouvellements, ce qui rend possible l'émulsification
- Stabilisent les gouttes formées en diminuant le gradient de pression au niveau de l'interface.

- Stabilisent les gouttes vis-à-vis de l'agrégation, en apportant des répulsions électrostatiques ou stériques entre les gouttes. [2]

I.6.Tendances récentes en émulsion

Parmi les tendances récentes de l'émulsion, nous constatons qu'il existe plusieurs systèmes d'émulsion parmi ces systèmes nous trouvons :

a) Nano-émulsion

Une Nano-émulsion est une solution huile dans l'eau ou bien eau dans huile dont la taille de gouttelette est comprise entre 20 et 500 nm. [3]

b) Microémulsion

Une microémulsion est un système composé d'eau, d'huile et d'un amphiphile qui est une solution liquide optiquement isotrope et thermodynamiquement stable.

Les microémulsions présentent des micro-domaines de petite dimension, typiquement de l'ordre de 10 à 100 nm, fluctuant rapidement dans le temps et dans l'espace. Contrairement aux macro/nano-émulsion. [3]

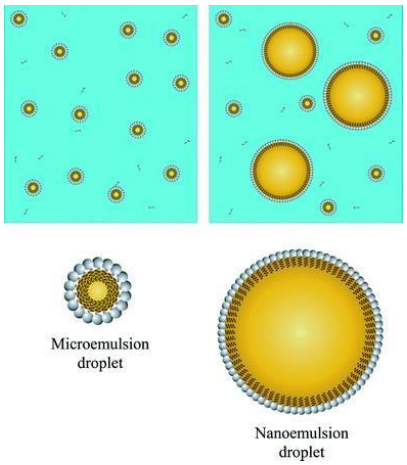


Figure I.5. Représentation schématique de micro-émulsion et de nano-émulsion. [3]

c) Macro-émulsion

Les macro-émulsions sont des systèmes thermodynamiques transparents homogènes instables avec des tailles de particules supérieures à 1µm (entre 1 et 100 µm jusqu'à 500 µm).

Les grandes émulsions diffusent efficacement la lumière et apparaissent ainsi laiteuses car leurs gouttes sont plus longues que la longueur d'onde de la lumière, ce type d'émulsifiant est thermiquement instable. [3]

II. Stabilité d'émulsion

II.1.Effets influençant la stabilité d'émulsion

Plusieurs effets peuvent affecter la stabilité de l'émulsion, parmi les quels on retrouve :

- Effet des émulsions sur le comportement d'écoulement général.
- Effet des émulsions sur le facteur de friction.
- Effet des émulsions sur la viscosité et la perte de charge.

a) Effet des émulsions sur le comportement d'écoulement général

À la faible concentration des gouttes d'émulsion, le système peut être considéré comme un fluide newtonien, mais à mesure que la concentration des gouttes d'émulsion augmente, le système d'émulsion commencera à présenter des comportements non newtoniens. [4]

Le système d'émulsion dans l'émulsion huile-eau était newtonien lorsque la concentration de gouttelettes d'huile était plus faible, mais comme la concentration de gouttelettes d'huile augmentait davantage, le système d'émulsion pseudoplastique ne devenait pas newtonien, la viscosité diminuait lorsque le cisaillement était plus élevé sous pression. [5]

b) Effet des émulsions sur le facteur de friction

L'effet des émulsions sur le facteur de friction de l'écoulement a été étudié en plus des facteurs de frottement de l'écoulement. [5]

Les émulsions ont été comparées aux valeurs calculées des fluides pour les étapes Hagen-poiseuille et les équations placius et données par eq1. [6]

$$f = \frac{16}{Re} \qquad (1)$$

L'équation de Placius est un vaisseau ayant une relation expérimentale avec l'écoulement turbulent des fluides newtoniens dans des tubes lisses et est donnée par eq2. [6]

$$f = 0.079Re^{-0.25} \qquad (2)$$

Les résultats ont montré des comportements différents entre les émulsions instables et les émulsions stables par le surfactant avec un système d'écoulement turbulent pour les émulsions instables dans le flux turbulent, et les données de facteur de friction mesurées étaient significativement inférieures aux valeurs calculées pour l'équation. Le blasius monophasé, connu sous le nom de comportement réducteur de nuages, a été aggravé par la concentration accrue de gouttes d'émulsion. [7]

c) Effet des émulsions sur la viscosité et la perte de charge

Les émulsions eau dans huile avant le point d'inversion de phase, l'augmentation de la fraction volumique d'eau entraînera une augmentation de la viscosité des émulsions et par la suite, une chute de pression plus élevée. Pour les émulsions de flux newtoniennes ou non newtoniennes, la viscosité relative peut être corrélée à la fraction volumique ou à la concentration de gouttelettes dispersées en utilisant une équation empirique développée par pal et Rhodes. [8]

$$\eta_{r=}[1+\frac{(\varphi/\varphi^{*})}{1.187-(\varphi/\varphi^{*})}]^{2.49} \qquad (3)$$

Où η_r est la viscosité relative (la viscosité de l'émulsion est directement proportionnelle à la viscosité de la phase continue), φ est la concentration de gouttelettes dispersées et φ* est la concentration de dispersés à laquelle la viscosité relative devient 100. Outre la fraction volumique de l'eau, la viscosité de l'émulsion est également affectée par les viscosités monophasiques des gouttelettes de température de l'huile et de l'eau distribution de la taille quantité de solides dans le taux de cisaillement appliqué. [9]

L'incrément de la viscosité des émulsions peut être compris à partir des forces hydrodynamiques qui agissent sur les gouttelettes d'émulsion lorsque les gouttelettes subissent un écoulement de cisaillement. Gouttelettes d'émulsion contribuant à une viscosité des émulsions plus élevée. [10] [11]

II.2. Facteurs influençant la stabilité des émulsions

Les effets néfastes et bénéfiques des émulsions ne peuvent être réalisés que si les émulsions sont stables. Si l'émulsion est instable, elle se séparera bientôt en deux phases distinctes d'eau et d'huile applicables. La stabilité de l'émulsion varie de quelques minutes à plusieurs années et les performances de stabilité sont dictées par la structure, car la rigidité des gouttes d'émulsion des films interfaciaux cette étude de revue examine quelques facteurs communs qui influencent la stabilité de l'émulsion. [13]

a) Vitesse et durée de mélange

En générale une vitesse de mélange plus élevée et une durée de mélange plus longue produiraient de plus petites tailles de gouttelettes d'émulsion qui ont une surface interfaciale plus élevée et une interaction gouttelettes à gouttelettes résultant en des émulsions plus stables. [14]

b) pH d'émulsion

Sakka et yang et al ,ont suggéré qu'un pH plus élevé (alcalin) donnerait plus de stabilité aux émulsions selon yang et al, pour les émulsions huile-dans-eau un pH plus élevé favoriserait une plus grande affinité des molécules de surfactant envers agrégation résultant en des émulsions plus stables, sakka attribue la stabilité des émulsions à l'augmentation de la valeur absolue du potentiel des gouttelettes dans la région alcaline

pH 9. [15] [16]

Ce pendant tambe et sherma, ont offert une observation différente, tambe et Sharma ont soutenu que dans leurs études de faibles valeurs de pH de 4 à 6 favorisaient les émulsions huile-dans-eau tandis que les valeurs de pH élevées de 8 à 10 favorisaient l'eau-dans-huile émulsions, ils ont découvert que pour le caso d'émulsions huile-dans-eau, la stabilité augmentait à mesure que le pH augmentait de 4 à 6, mais au delà de pH 6 à 10, les émulsions huile-dans-eau devenaient stables et au revers l'eau, les émulsions dans l'huile ont été privilégiées. [17]

Sjoblom et al ont avancé un autre point de vue qui pensait généralement que le pH intermédiaire provoquerait une instabilité tandis que des valeurs de pH élevées ou très basses aideraient à stabiliser les émulsions.

c)Température d'émulsion

Une température plus élevée réduira d'abord la viscosité des émulsions et finira par déstabiliser et briser les émulsions. [18]

d) Concentration en sel

Il existe diverses idées et théories qui se confondent sur les effets de la concentration de sel sur les caractéristiques des émulsions, mais la présence de sel dans les émulsions contient une certaine quantité de saumure.

Dans une recherche menée par binks, il a affirmé qu'une concentration plus élevée de sel entraînait une augmentation de la taille des gouttelettes d'huile dans l'eau, tandis que des gouttelettes d'eau dans l'huile diminuaient de taille. [19]

Cependant dans un recherches ultérieures par Ahmed et al ont découvert qu'une concentration plus élevée en sel entraînerait une tension interfaciale plus faible des gouttelettes d'huile et la phase aqueuse continue facilitant la formation de gouttelettes d'huile plus petites, L'émulsion huile-dans-eau pour être plus stable. [20]

Ahmed et al asfrafizadeh et kamran, Ont rapporté qu'à une salinité plus élevée de la phase aqueuse la viscosité des émulsions huile-dans-eau a augmenté et la quantité d'eau séparée a été réduite ainsi que l'émulsion huile dans l'eau est devenue plus stable à une salinité plus élevée de la phase aqueuse postule que le phénomène pourrait être causé par les ions sel comme barrières parmi les gouttelettes d'huile et la phase aqueuse continue augmentant ainsi la stabilité de l'émulsion. [21]

Plus récemment, ashrafizadeh et al ont apporté des informations supplémentaires à cette discussion intéressante en montrant les effets des réactions chimiques entre les ions sel (NaCl) et les surfactants, la stabilité des émulsions n'est pas affectée par la concentration en sel uniquement, mais ses réactions chimiques avec les surfactants le font jouer un rôle impuissant dans leur recherche le carbonate de sodium Na_2CO_3 a été utilisé comme tensioactif où les ions carboxylates formés seraient adsorbés à l'interface huile / eau favorisant la réduction du diamètre moyen des gouttelettes d'huile et augmentant la stabilité des émulsions mais sous forme de sel (NaCl) la concentration a été augmentée, les ions sodium en excès induiraient la précipitation des ions carboxylates sous forme de carboxylate de sodium, empêchant ainsi les ions carboxylates d'agir comme tensioactifs, de sorte que dans ce cas particulier, une concentration élevée en sel déstabiliserait les émulsions huile-dans-eau. [21]

II .3. Instabilité d'émulsions

a) Système d'instabilité

Dès qu'une émulsion est préparée, des processus dépendant du temps et de la température se produisent pour effectuer sa séparation pendant le stockage, l'instabilité d'une émulsion est mise en évidence par le crémage, l'agrégation réversible et l'agrégation irréversible.

- Cracking.
- Crémage.
- Inversion de phase.
- Floculation.

➢ Cracking

La fissuration d'une émulsion fait référence à la séparation de la phase dispersée et de la phase continue, en raison de la coalescence des globules de la phase dispersée qui sont difficiles à redisperser par agitation. La coalescence est un processus de croissance au cours du quel les particules émulsifiées se joignent pour former de grosses particules. Ce processus est également connu sous le nom de fissuration. Tout effet chimique, physique ou biologique qui modifie la nature du film interfaciale d'un agent émulsifiant peut provoquer une fissuration. La coalescence, la fusion complète des gouttelettes entraîne une diminution du nombre de gouttelettes et la séparation ultime des deux phases non miscibles. Cependant, l'agrégation précède la coalescence dans les émulsions.

La coalescence ne résulte pas nécessairement de l'agrégation. L'agrégation est en somme réversible. Bien qu'elle ne soit pas aussi grave que la coalescence, elle accélérera le crémage ou la sédimentation, car l'agrégat se comporte comme une seule goutte. Le craquage de l'émulsion peut être dû à l'ajout d'un émulgent de nature opposée, à la décomposition ou à la précipitation de l'émulgent, à l'ajout d'un solvant commun dans lequel les phases huileuses et aqueuses sont miscibles, à des températures extrêmes, à la présence de micro-organismes et à un crémage. [22][23]

- **Crémage**

Le crémage peut être défini comme le mouvement ascendant de globules dispersés pour former une couche à la surface de l'émulsion. Le crémage est une phase temporaire car il peut être redistribué par une légère secousse ou une agitation pour retrouver une émulsion homogène dans la mesure du possible, le crémage d'une émulsion doit être évité car il peut conduire à un craquelage avec séparation complète de deux phases. Sous l'influence de la gravité, les particules ou globules en suspension ont tendance à se déplacer vers le haut, appelés crémage, tandis que le mouvement vers le bas des particules ou des gouttelettes est appelé sédimentation. Le crémage ou la sédimentation dépend des différences de densité entre les phases. La vitesse à laquelle des gouttelettes sphériques ou des sédiments de particules dans un liquide sont régis par la loi de Stokes. D'autres équations ont été développées pour le système en vrac, mais l'équation de Stokes est toujours utile car elle indique les facteurs qui influencent la vitesse de sédimentation. Ce sont les diamètres des gouttelettes en suspension, la viscosité du milieu de suspension et la différence de densité entre la phase dispersée et le milieu [23] [24] de dispersion Selon la loi de Stokes, le taux de crémage dépend du nombre de facteurs qui peuvent s'expliquer par l'équation fluide.

$$vgg\frac{(2r^2(\Delta\rho)g)}{9\eta}$$

V = taux de crémage.

R = rayon des globules.

G = constante gravitationnelle.

Δρ = différence de densité entre les deux phases.

$\boldsymbol{\eta}$ = Viscosité de la phase continue.

Le taux de crémage est :

- Directement proportionnel à la différence de densité entre les phases huile et eau (Δρ).
- Directement proportionnel au carré du rayon des globules r^2.
- Inversement proportionnel à la viscosité du milieu de dispersion $\boldsymbol{\eta}$.

- **Inversion de phase**

Lorsqu'elle est correctement contrôlée pendant la préparation d'une émulsion, l'inversion de phase se traduit souvent par un produit plus fin, mais lorsqu'elle devient incontrôlable pendant la fabrication ou est provoquée par un autre facteur après la formation de l'émulsion, elle peut causer des problèmes considérables. L'inversion de phase signifie le changement d'un type d'émulsion dans l'autre type qui est l'huile dans l'eau se transforme en eau dans le type d'huile et vice versa, La température à laquelle l'inversion se produit dépend de la concentration de l'émulsifiant et est appelée température d'inversion de phase (PET. Une émulsion H / E stabilisée par un tensioactif dérivé de polyoxyéthylène non ionique contient des micelles gonflées d'huile du tensioactif ainsi que de l'huile émulsifiante, L'inversion peut souvent être vue lorsqu'une émulsion, préparée en chauffant et en mélangeant les deux phases, en la refroidissant. Cela se produit probablement en raison des changements liés à la température dans la solubilité des agents émulsifiants. Cela peut être dû à la raison suivante.

• Par l'ajout d'un électrolyte.

• En modifiant le rapport phase volume.

• Par changement de température.

• En changeant l'agent émulsifiant.

L'inversion de phase peut être minimisée en maintenant la concentration de la phase dispersée entre 30 et 60 pour cent en stockant l'émulsion dans un endroit frais et en utilisant un agent émulsifiant approprié à une concentration

Adéquate. [22] [23] [24]

- **Floculation**

La floculation résulte de l'agrégation des gouttelettes dispersées dans la phase continue sous l'action d'interactions attractives (comme les forces de Van Der Waals ou la déplétion). Des agrégats ainsi formés sont appelés flocs dans lesquels les gouttelettes conservent leur intégrité et forment des entités séparées. Ce phénomène, tout comme le crémage et la sédimentation est non destructif et donc réversible. [25]

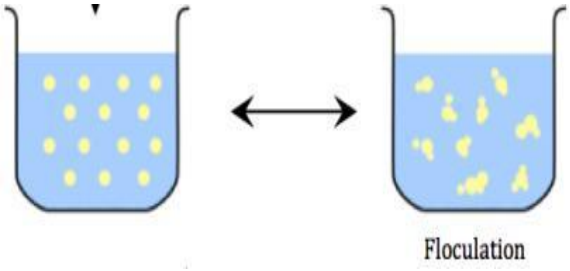


Figure I.6. Floculation. [25]

b) Mécanismes d'instabilité

Généralement, le terme « stabilité de l'émulsion » fait référence à la capacité d'une émulsion à résister aux changements de ses propriétés physicochimiques dans le temps. Néanmoins, il est toujours important d'identifier clairement les mécanismes physiques et / ou chimiques dominants responsables de l'instabilité de l'émulsion car cela déterminera la stratégie la plus efficace pour améliorer sa stabilité. Les émulsions peuvent devenir instables en raison de divers mécanismes physico-chimiques différents, notamment la séparation gravitationnelle (écrémage / sédimentation), la floculation, la Coalescence, la coalescence partielle, la maturation d'Ostwald et l'inversion de phase. [26]

La séparation gravitationnelle est le processus par lequel les gouttelettes se déplacent vers le haut « crémage» parce qu'elles ont une densité plus faible que le liquide environnant, ou vers le bas « sédimentation » parce qu'elles ont une densité plus élevée que le liquide environnant. La floculation est le processus par lequel deux ou plusieurs gouttelettes « collent » ensemble pour former un agrégat dans lequel chacune des gouttelettes initiales conserve son intégrité individuelle. La coalescence est le processus par lequel deux gouttelettes ou plus fusionnent pour former une seule gouttelette plus grosse. La coalescence partielle est le processus par lequel deux ou plusieurs gouttelettes partiellement cristallines fusionnent ensemble pour former un seul agrégat de forme irrégulière en raison de la pénétration de cristaux solides d'une gouttelette dans une région fluide d'une autre gouttelette. La maturation d'Ostwald est le processus par lequel des gouttelettes plus grosses se développent au détriment de gouttelettes plus petites en raison du transport de masse de matériau en phase dispersée à travers la phase continue. La version en phase est le processus par lequel une émulsion huile-dans-eau se transforme en une émulsion eau-dans-huile, ou vice versa. Il convient de souligner que ces différents mécanismes d'instabilité physico-chimique sont souvent interdépendants. [26] [27]

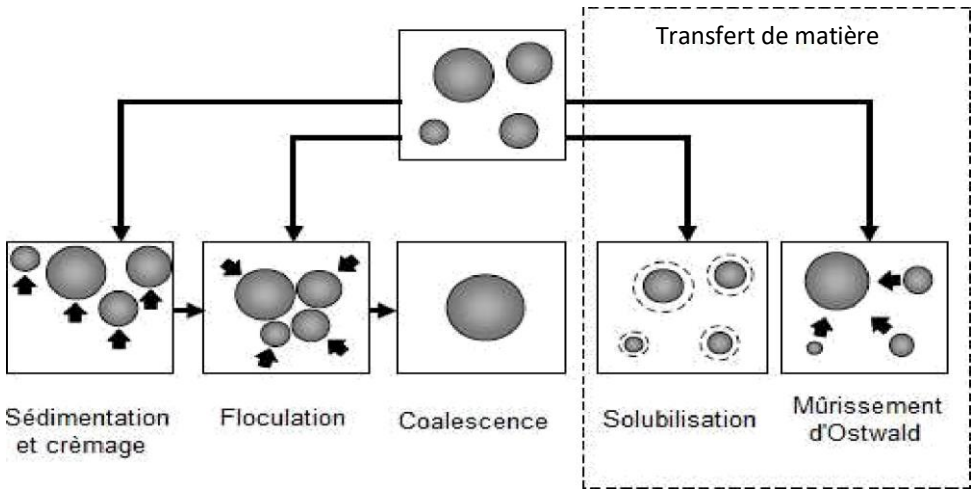


Figure I.7. Mécanismes d'instabilités des émulsions. [27]

c) Instabilité chimique

L'instabilité chimique d'une émulsion provoque la coalescence des particules d'émulsion. Il est nécessaire de s'assurer que toute utilisation d'un système émulsifiant est non seulement physiquement mais également chimiquement compatible avec l'agent actif et les autres ingrédients de l'émulsion. Les émulsifiants anioniques et cationiques sont donc mutuellement incompatibles. Il a déjà été démontré que la présence d'électrolyte peut influencer la stabilité d'une émulsion [28] soit par :

- Réduire l'énergie d'interaction entre les globules adjacents.
- Un effet de relargage, par lequel une forte concentration d'électrolyte peut éliminer les agents émulsifiants de leurs couches hydratées et ainsi provoquer leur précipitation.
- Un changement de pH peut également entraîner la rupture de l'émulsion. Les émulsions stabilisées au savon sont donc généralement formulées à un pH alcalin.
- Conditions environnementales, telles que la présence de lumière, d'air et des microbes, contaminent négativement la stabilité d'une émulsion. Pour l'émulsion sensible à la lumière, un récipient résistant à la lumière est utilisé.
- Pour l'émulsion sensible à la décomposition oxydative, des antioxydants peuvent être inclus dans la formulation et un avertissement d'étiquette adéquat peut être fourni pour garantir que le récipient est bien fermé à l'air après chaque utilisation. Des nombreuses moisissures, levures et bactérie peuvent décomposer l'agent émulsifiant, perturbant le système. Même si l'émulsifiant n'est pas affecté par les microbes, le produit peut être rendu inesthétique par leur présence et leur croissance et ne sera bien entendu pas

efficace d'un point de vue pharmaceutique ou thérapeutique. Parce que les champignons (moisissures et levures) sont plus susceptibles de contaminer l'émulsion que la bactérie, les conservateurs statiques des champignons, généralement des combinaisons de méthylparabène et de propylparabène, sont généralement inclus dans la phase aqueuse d'une émulsion H / E. De l'alcool en une quantité de 12% à 15% sur la base du volume de la phase externe est fréquemment ajouté à l'émulsion bucco-dentaire pour la conservation. [28]

L'instabilité chimique est de trois types à savoir :

• Oxydation.

•Contamination microbienne.

• Conditions de stockage défavorables.

- **Oxydation**

Beaucoup d'huiles et de graisses utilisées dans la formulation d'émulsion sont d'origine animale ou végétale et peuvent être sensibles à l'oxydation par l'oxygène atmosphérique ou par l'action de micro-organismes. L'oxydation d'origine microbiologique est contrôlée par l'utilisation de conservateurs antimicrobiens et l'oxydation atmosphérique par l'utilisation d'agents réducteurs ou plus généralement, les antioxydants comme le butylatedhdroxyanisole (BHA) sont largement utilisés dans la protection des graisses de sable bitumineux fixes à une concentration allant jusqu'à 0,02 % et pour certaines huiles essentielles jusqu'à 0,1%. L'efficacité d'un antioxydant dans un produit dépendra de nombreux facteurs, notamment. [28]

(1) sa compatibilité avec d'autres ingrédients.

(2) son coefficient de partage H / E.

(3) l'étendue de sa solubilisation dans les micelles de l'émulgent.

(4) sa sorption sur les conteneurs et sa fermeture.

- **Contamination microbienne**

La contamination microbienne de l'émulsion par les micro-organismes peut nuire aux propriétés physicochimiques du produit, causant des problèmes tels que la production de gaz, les changements de couleur et d'odeur, l'hydrolyse des huiles de sable gras, les changements

de pH dans la phase aqueuse et la rupture de l'émulsion. Une émulsion peut contenir de nombreuses bactéries et si elles contiennent des agents pathogènes, elle peut constituer un grave danger pour la santé et la plupart des champignons et de nombreuses bactéries se multiplieront facilement dans la phase aqueuse d'une émulsion à température ambiante. De nombreux moules tolèrent également une large plage de pH. Les espèces du genre pseudomonas peuvent utiliser des polysorbates, des hydrocarbures aliphatiques et des composés. Certaines huiles fixes, telles que l'huile d'arachide, peuvent être utilisées par les espèces aspergillus et rhizopus[27], et la paraffine liquide par certaines espèces de pénicillium[28].L'eau dans le produit pétrolier a moins de chances de détérioration microbienne par rapport à la volonté dans l'émulsion d'eau comme dans ce dernier cas de la phase huileuse continue agit comme barrière à la propagation des micro-organismes dans tout le produit, et moins il y a d'eau et moins il y aura de croissance. Il est nécessaire d'inclure un agent antimicrobien pour empêcher la croissance de tout micro-organisme qui pourrait contaminer le produit Par exemple, parce que les champignons sont plus susceptibles de contaminer l'émulsion que les bactéries, les champignons conservateurs statiques, généralement la contamination du méthylparabène et du propylparabène, sont généralement inclus dans la phase aqueuse d'une émulsion huile dans l'eau. [29]

- **Condition de stockage défavorable**

Des conditions de stockage défavorables peuvent également provoquer une instabilité de l'émulsion par une augmentation de la température qui entraîne une augmentation de taux d'écrémage, en raison d'une baisse de la viscosité apparente de la phase continue. L'augmentation de la température provoque un mouvement cinétique accru, à la fois de la gouttelette dispersée et de l'agent émulsifiant à l'interface huile dans l'eau. L'augmentation du mouvement de l'émulsifiant entraînera une couche mono moléculaire plus étendue et donc une coalescence plus probable. Certaines macromolécules d'agents émulsifiants peuvent également être coagulées par une augmentation de la température. La congélation de la phase aqueuse produira des cristaux de glace qui pourront exercer une pression sur les globules disposés et leur couche d'émulsifiant absorbée. De plus, l'électrolyte dissous peut se concentrer dans l'eau non gelée, ce qui affecte la densité de charge des globules. Certains émulgents peuvent également précipiter à basse température. La croissance de micro-organismes dans l'émulsion peut provoquer une détérioration et il est donc essentiel que ces produits soient protégés autant que possible contre la pénétration de micro-organismes pendant la fabrication, le stockage et l'utilisation.[28][29]

II.4.Évaluation de l'émulsion

L'évaluation d'une émulsion peut être déterminée par diverses méthodes, certaines méthodes ont été données ci-dessous [30]:

- Test de dilution.
- Test de teinture.
- Test de conductivité.
- Test de fluorescence.
- Test macroscopique.
- Analyse de la taille des globules.
- Test de stabilité accéléré.

➢ Test de dilution

Les émulsions sont diluées avec de l'eau si elles restent stables après dilution, c'est donc du type huile dans eau si l'émulsion se casse après dilution, car une plus grande partie de la phase continue peut-être ajoutée dans une émulsion sans causer le problème de sa stabilité.

➢ Test de teinture

Dans le test de colorant, le colorant rouge écarlate est le colorant utilisé, Le colorant rouge est mélangé avec une émulsion place une goutte d'émulsion sous le côté du microscope si les globules apparaissent rouges et le sol est incolore que l'émulsion est l'eau dans l'huile.

➢ Test de conductivité

Dans ce test, une paire d'électrodes connectées à une lampe et une source électrique est plongée dans l'émulsion, si l'émulsion est de type huile dans l'eau, puis la lampe brille si la lampe ne brille pas alors l'émulsion est de l'eau dans l'huile.

➢ Test de fluorescence

De nombreuses huiles présentent une fluorescence lorsqu'elles sont exposées à la lumière UV lorsque l'eau dans une émulsion de type huile est exposée à la lumière de fluorescence au microscope, le champ entier est fluorescent si l'émulsion est de type huile dans l'eau.

- **Examen macroscopique**

Le contrôle de la stabilité physique d'une émulsion est examiné par le degré de crémage ou de coalescence se produisant sur une période de temps, il est effectué en calculant la ration de volume de la crème ou de la partie crémeuse ou séparée de l'émulsion et le volume total de ces valeurs peut être comparé pour différents produits.

- **Analyse de la taille des globules**

Si la taille moyenne des globules augmente avec le temps, on peut supposer que la coalescence est la cause, il est possible de comparer les taux d'une variété de formulations d'émulsion par cette méthode d'examen microscopique ou dispositif électronique de comptage des particules tel que le courant de coutre ou le dimensionnement de la diffraction laser sont les plus utilisés.

- **Test de stabilité accéléré**

Une substance médicamenteuse doit être évaluée dans des conditions de stockage qui teste sa stabilité thermique et sa sensibilité à l'humidité, les conditions de stockage et les durées des études choisies doivent être suffisantes pour couvrir l'expédition de stockage et l'utilisation ultérieure, les longs tests doivent couvrir une durée minimale de 12 mois sur au moins trois lots principaux au moment de la soumission et doit être poursuivi pendant une période suffisante pour couvrir les données de contre-essai proposées de la condition de stockage accéléré et, le cas échéant, de la condition de stockage intermédiaire peut être utilisée pour évaluer l'effet du court terme excursions en dehors de la condition de stockage.

Chapitre II :
Méthodes techniques et stabilité d'émulsion

I. Floculation

La floculation est le processus par lequel deux ou plusieurs gouttelettes s'associent l'une à l'autre, mais conservent leur intégrité individuelle. Elle a tendance à se produire lorsque les interactions attractives entre les gouttelettes dominent les interactions répulsives à longue distance. [31]

Mais pas les interactions répulsives à courte portée. Ainsi, les gouttelettes restent très proches les unes des autres (floculation), sans s'approcher suffisamment pour se fondre les unes dans les autres (coalescence). Les propriétés macroscopiques des émulsions, telles que l'apparence, la rhéologie et la perception sensorielle, sont fortement influencées par l'étendue et la nature de la floculation [32]. La floculation des gouttelettes est généralement préjudiciable à la qualité de l'émulsion, mais dans certains cas, elle peut être souhaitable. Dans les émulsions relativement dilué, la floculation entraîne une augmentation de la taille des particules qui accélère le taux de séparation gravitationnelle, ce qui est généralement indésirable car cela réduit la durée de conservation [31]. La floculation entraîne également une augmentation prononcée de la viscosité de l'émulsion ("épaississement"), et peut même conduire à la formation d'un gel dans une émulsion suffisamment concentrée [33] Certains produits sont censés avoir une faible viscosité et la floculation est donc préjudiciable. Dans d'autres produits, une quantité contrôlée de floculation des gouttelettes peut être avantageuse car elle permet de générer des caractéristiques de texture souhaitables [34] .L'amélioration de la qualité des produits à base d'émulsion dépend donc d'une meilleure compréhension des facteurs qui influencent la tendance à la floculation et la nature des flocs formés. En outre, il est important de comprendre la relation entre les caractéristiques des flocs et les propriétés physico-chimiques et sensorielles des émulsions, par exemple la durée de conservation, la texture et l'apparence. [35]

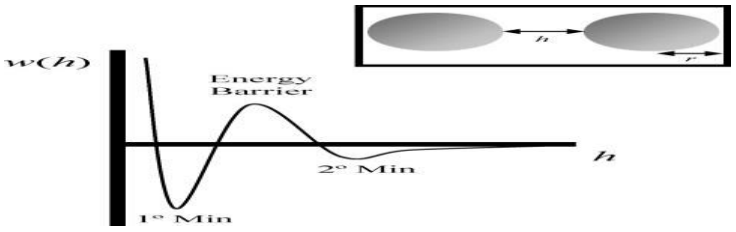


Figure II.8. Représentation schématique du potentiel d'interaction entre deux gouttelettes d'émulsion montrant le minimum primaire (1◦ Min), le minimum secondaire (2◦ Min) et la barrière énergétique. [29]

I.1.Base physico-chimique de la floculation

La tendance à la floculation des gouttelettes dans une émulsion dépend principalement de l'équilibre des forces d'attraction et de répulsion agissant entre les gouttelettes : si les forces d'attraction sont dominantes, les gouttelettes auront tendance à s'agréger, mais si les forces de répulsion sont dominantes, elles seront stables jusqu'à l'agrégation. Les principales interactions attractives dans les émulsions d'appauvrissement et hydrophobes, tandis que les principales interactions répulsives sont les forces électrostatiques et stériques [36]. Chacune de ces interactions colloïdales peut être caractérisée par son signe, son ampleur et sa portée et il existe des expressions mathématiques permettant de calculer le nombre d'entre elles [37]. La vitesse à laquelle la floculation des gouttelettes peut être caractérisée en termes de fréquence de collision entre les gouttelettes et l'efficacité de collision. [38]

a) Fréquence des collisions

La fréquence de collision (F_C) est le nombre de collisions de gouttelettes par unité de volume d'émulsion par unité de temps. Elle dépend principalement du mécanisme dominant responsable du mouvement des gouttelettes dans le système, Le mouvement brownien, les forces mécaniques appliquées ou la gravité. Les collisions de gouttelettes dues au mouvement brownien ont tendance à dominer dans les systèmes au repos contenant des gouttelettes relativement petites [39]. Les collisions de gouttelettes dues aux forces mécaniques appliquées tendent à dominer dans les émulsions contenant des gouttelettes relativement grosses qui sont agitées où remuées. Les collisions de gouttelettes dues à la séparation gravitationnelle ont tendance à dominer dans les émulsions qui contiennent une large distribution de gouttelettes relativement grosses qui ont une densité appréciable contrastant avec le fluide environnant, ou lorsque les gouttelettes crémulent à un taux appréciable de sorte qu'elles s'accumulent au sommet d'une émulsion [40]. Dans de nombreuses émulsions diluées, le processus physico-chimique le plus important responsable des collisions gouttelettes-gouttelettes est le mouvement brownien. Dans ce cas, la fréquence des collisions augmente avec l'augmentation

de la concentration des gouttelettes, la diminution de la taille des gouttelettes et la diminution de la viscosité de la phase continue. [41]

b) Efficacité des collisions

L'efficacité de collision (E_C) est la fraction des rencontres entre gouttelettes qui conduisent effectivement à la floculation et est principalement déterminée par le potentiel d'interaction des gouttelettes, Le potentiel d'interaction décrit le changement de la force des interactions colloïdales entre deux gouttelettes avec séparation [42] : w(h) par rapport à h. Un potentiel d'interaction typique pour une émulsion contenant des gouttelettes chargées électriquement a la forme indiquée dans la figure 8. Lorsque les deux gouttelettes sont séparées par une grande distance, il n'y a pas d'interaction efficace entre elles. Lorsqu'elles se rapprochent, l'attraction de van der Waals domine au départ et il y a un minimum peu profond dans le profil, qui est appelé le minimum secondaire, $wh^0_{2\,min}$. Lorsque la profondeur de ce minimum est importante par rapport à l'énergie thermique ($|w(h^0_{2\,min})| > kT$), les gouttelettes ont tendance à floculer, mais si elle est faible par rapport à l'énergie thermique, les gouttelettes ont tendance à ne pas s'agréger. Lors de séparations plus étroites, l'interaction électrostatique répulsive domine et il existe une barrière énergétique, $w(h_{max})$, qui doit être surmontée avant que les gouttelettes ne puissent s'approcher davantage. Lors de séparations encore plus étroites, l'interaction attractive de van der Waals domine l'interaction électrostatique répulsive et il existe un minimum primaire relativement profond, $w(h^0_{1\,min})$ [43]. Si la barrière énergétique est suffisamment grande par rapport à l'énergie thermique ($|w(h_{max})| > 20\ kT$), elle empêchera efficacement les gouttelettes de tomber dans le minimum primaire. En revanche, si elle est relativement faible par rapport à l'énergie thermique, les gouttelettes ont tendance à tomber dans le minimum primaire, ce qui entraînerait une forte agrégation des gouttelettes. Lorsque les gouttelettes sont si proches les unes des autres que leurs membranes interfaciale se chevauchent, il y a une répulsion stérique extrêmement forte qui domine les autres interactions. Cette interaction répulsive à courte distance devrait empêcher les gouttelettes de se rapprocher suffisamment les unes des autres pour se regrouper. [44]

On peut avoir une idée du l'efficacité de la collision en examinant la forme du potentiel d'interaction par rapport au profil de séparation des gouttelettes

Si le minimum secondaire est profond ($|w(h^0_{2\,min})| > 5\ kT$) ou la barrière d'énergie répulsive est petite ($w(h_{max}) \sim 0$), alors presque chaque collision provoque l'association des gouttelettes

en un floc ($E_C \sim 1$). Si le minimum secondaire n'est pas particulièrement profond (1 kT < |w (h^0_{2min})| < 5 KT) ou si la barrière d'énergie de répulsion a une hauteur intermédiaire (0 kT < w (h_{max}) < 20 kT), alors seule une fraction des gouttelettes se collera entre elles

($0 < E_C < 1$). Enfin, si le minimum secondaire est Faible (|w (h^0_{2min})| ~ 0) et la barrière d'énergie répulsive est élevée

(w(h_{max}) > 20 kT), alors les gouttelettes ne s'associeront pas l'un à l'autre et il n'y aura pas de floculation [45]. Il convient de noter que si les interactions attractives entre les gouttelettes d'un floc sont assez faibles, le floc peut se dissocier spontanément en raison de mouvement brownien ou aux forces appliquées. En d'autres termes, le taux global de floculation est un équilibre entre la formation et la rupture du floc. En outre, il convient de souligner que la forme précise du potentiel d'interaction par rapport au profil de séparation est régie par la nature spécifique du système d'émulsion, et dépend de facteurs tels que la taille des gouttelettes, les caractéristiques interfaciale (charge, épaisseur, densité, hydrophobie), les conditions de la solution (pH, force ionique, température, pression osmotique) et les propriétés de la phase (indice de réfraction et constante diélectrique). [46]

II. Coalescence

La coalescence est définie comme le processus par lequel deux ou plusieurs gouttelettes de liquide fusionnent ensemble pour former une seule gouttelette plus grosse . La coalescence fait que les gouttelettes d'une émulsion se transforment en crème ou sédimentent plus rapidement en raison de l'augmentation de leur taille. En outre, elle peut entraîner une modification de l'apparence d'une émulsion, car les grosses gouttelettes diffusent généralement la lumière moins efficacement que les petites, de sorte qu'une émulsion peut sembler moins trouble et plus intensément colorée en cas de coalescence [47] Dans les émulsions huile dans l'eau, la coalescence finit par entraîner la formation d'une couche d'huile sur le matériau, ce qu'on appelle le huilage. Dans les émulsions eau-dans-huile, elle entraîne l'accumulation d'eau au fond du matériau. Le type d'informations que les scientifiques de aimeraient établir est : la susceptibilité d'une émulsion donnée à la coalescence des gouttelettes dans des conditions spécifiques (par exemple, le temps de stockage, la température de stockage, les forces mécaniques appliquées et la composition du produit), la quantité de coalescence qui s'est produite dans une émulsion à un moment donné et la vitesse

à laquelle la coalescence se produit.

En principe, la coalescence peut se faire par un processus soit homogène, soit hétérogène. [48]

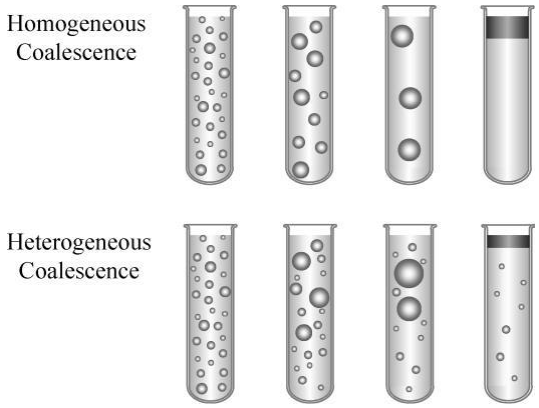


Figure II.9. Représentation schématique des différents types de coalescence dans les émulsions. [33]

La coalescence est assez indépendante de la taille des gouttelettes, de sorte que toutes les gouttelettes se développent ensemble, conduisant à une distribution monomodale de la taille des particules qui se déplace vers le haut de l'axe des tailles avec le temps. Dans le processus hétérogène, le taux de coalescence des gouttelettes dépend de la taille des gouttelettes, qui augmente généralement avec la taille des gouttelettes. Par conséquent, les grosses gouttelettes se coalescent plus rapidement que les petites, ce qui conduit à la formation d'une distribution bimodale de la taille des particules et, finalement, à un huilage. En pratique, la coalescence se produit rarement dans les émulsions en raison de la collision de gouttelettes se déplaçant librement. Au contraire, la coalescence tend à se produire lorsque les gouttelettes ont été en contact pendant de longues périodes (par exemple, dans une couche de crème, un floc ou des émulsions concentrées), en particulier lorsque des forces de cisaillement sont appliquées. [49]

La présence de grosses gouttelettes dues à la coalescence peut avoir des conséquences importantes pour la caractérisation de la coalescence dans les émulsions. Si une coalescence importante des gouttelettes s'est produite et a conduit à la formation de très grosses gouttelettes ou à un huilage, alors un échantillon sélectionné pour l'analyse peut ne pas être représentatif de l'ensemble de l'émulsion. Par exemple, si un échantillon est sélectionné dans le fond de l'émulsion, la taille mesurée des gouttelettes peut être relativement petite car les grosses gouttelettes se sont déplacées rapidement vers le haut de l'émulsion et ne sont donc pas collectées. [50]

II.1.Base physicochimique de la coalescence des gouttelettes

La coalescence implique la fusion de la phase liquide dispersée contenue dans deux ou plusieurs gouttelettes d'émulsion, et exige donc que les surfaces des gouttelettes soient très proches les unes des autres [51]. La coalescence peut se produire à la suite d'une collision de gouttelettes. Par exemple, deux gouttelettes peuvent fusionner immédiatement après une collision parce que les interactions répulsives ne sont pas assez fortes pour les empêcher de se rapprocher l'une de l'autre, et toute couche interfaciale recouvrant les gouttelettes est susceptible d'être perturbée. Une autre possibilité de la coalescence, qui peut se produire lorsque deux ou plusieurs gouttelettes restent en contact étroit pendant de longues périodes, par exemple dans des émulsions concentrées, des couches crémeuses ou des flocons. Finalement, la couche de matière séparant les deux phases dispersées (par exemple, émulsifiant - phase continue - émulsifiant) est perturbée, ce qui permet aux molécules liquides de la phase dispersée d'entrer en contact direct [52]. La vitesse à laquelle la coalescence se produit et les mécanismes physiques par lesquels elle se produit dépende donc fortement de la nature de l'émulsifiant utilisé pour stabiliser le système [53]. La coalescence est un processus extrêmement complexe car il dépend non seulement de l'ampleur des forces gravitationnelles, colloïdales, hydrodynamiques et mécaniques qui agissent sur les gouttelettes, mais aussi du comportement des diverses molécules à la surface des gouttelettes (par exemple, l'huile, l'eau et l'émulsifiant). L'amélioration de la stabilité d'une émulsion à la coalescence peut être obtenue en évitant la floculation des gouttelettes, en empêchant la formation d'une couche de crème, en réduisant la concentration des gouttelettes, en empêchant un cisaillement excessif ou en modifiant les propriétés de la membrane interfaciale pour améliorer sa résistance à la rupture. [54]

II.2. Caractérisation de la coalescence des gouttelettes

La caractérisation expérimentale de la coalescence peut être effectuée à l'aide de diverses techniques analytiques, dont beaucoup sont similaires à celles utilisées pour surveiller la floculation.

L'approche la plus directe consiste à observer la coalescence des gouttelettes à l'aide d'un microscope optique [55]. Une émulsion est placée sur une lame de microscope et la variation de la distribution de la taille des gouttelettes est mesurée en fonction du temps en contrôlant le nombre et la taille des gouttelettes manuellement ou en utilisant un ordinateur avec un logiciel de traitement d'images. Il est possible d'observer des événements de coalescence individuels à

l'aide d'une caméra suffisamment rapide, mais ces événements sont souvent si improbables dans les émulsions qu'ils sont difficiles à suivre directement [56]. Cela dit la coalescence peut souvent être observée lorsqu'une émulsion est soumise à un certain type de stress, comme le cisaillement, la congélation ou l'aération, qui peuvent souvent être observés à l'aide d'un microscope. La modification de la distribution de la taille des gouttelettes d'une émulsion pendant le stockage peut également être mesuré à l'aide d'autres formes de microscope, comme la microscopie confocale à balayage laser, la microscopie électronique ou la microscopie à force atomique.

Une autre méthode de microscopie optique consiste à observer la coalescence des gouttelettes d'émulsion individuelles avec une interface [57] huile-eau plane. Une gouttelette est libérée d'un tube capillaire dans une phase aqueuse et se déplace vers le haut jusqu'à l'interface pétrole-eau sous l'effet de la gravité. Le temps (t_C) nécessaire à la fusion de la gouttelette d'huile avec l'interface plane après son arrivée est déterminé en l'observant à l'aide d'un microscope optique. En général, on observe deux étapes dans le processus de coalescence de la gouttelette :

- une phase de retard (correspondant à l'amincissement du film) où la gouttelette reste à l'interface mais où aucune coalescence ne se produit,
- une phase de coalescence (correspondant à la rupture du film) où la gouttelette fusionne avec le liquide en vrac. Les gouttelettes présentent un spectre de temps de coalescence car la rupture du film est un processus aléatoire. En conséquence, il y a une diminution approximativement exponentielle du nombre de gouttelettes non coalescées restant à l'interface avec le temps après la phase de retard. Les principaux inconvénients de cette technique sont que seules les gouttelettes supérieures à environ 1 μm peuvent être observées par microscopie optique, et que la coalescence se produit souvent si lentement qu'il n'est pas pratique de la surveiller en continu à l'aide d'un microscope.

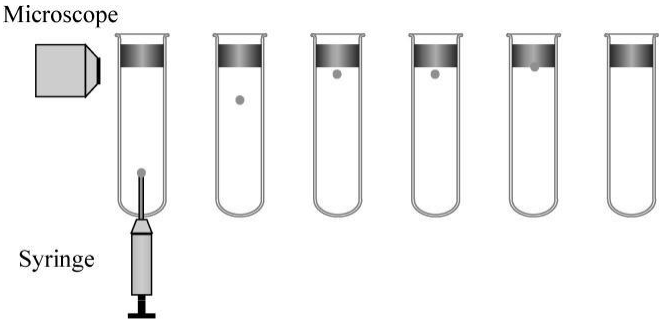


Figure II.10. L'observation visuelle de gouttelettes individuelles à l'aide d'un microscope optique. [35]

Détecter la coalescence sur une période raisonnablement courte, il est nécessaire d'avoir des concentrations relativement faibles d'émulsifiant à la surface des gouttelettes, ce qui n'est pas réaliste car les gouttelettes des émulsions sont presque toujours saturées d'émulsifiant.

Une méthode connexe, connue sous le nom de technique de piégeage sur film (FTT), peut également être utilisée pour quantifier la coalescence de gouttelettes individuelles à l'interface [58] huile-eau. Les gouttelettes d'huile sont piégées entre une phase huileuse macroscopique contenue dans un tube capillaire et une phase aqueuse macroscopique contenue dans un récipient. Le tube capillaire est relié à un système de contrôle de la pression qui permet de forcer l'interface huile-eau vers le bas. La pression dans le tube capillaire est progressivement augmentée jusqu'à ce que la coalescence des gouttelettes d'huile avec l'interface huile-eau soit observée à l'aide d'un microscope optique. La pression à laquelle la coalescence est observée pour la première fois est appelée pression capillaire critique (P_C^{CR}), et peut être calculée à partir des paramètres expérimentaux mesurables. [59]

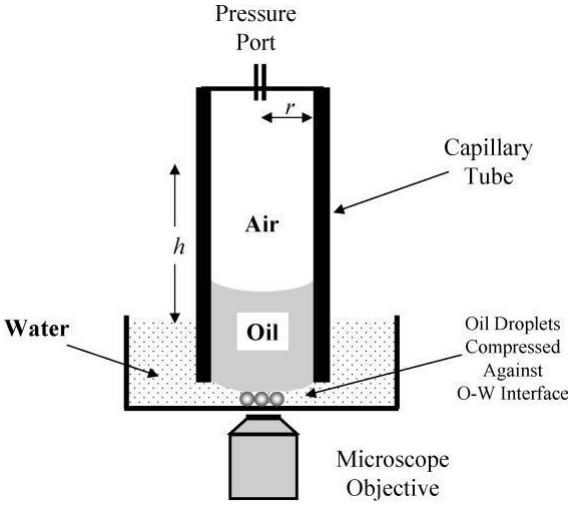


Figure II.11. L'observation de simples gouttelettes d'huile comprimées contre une interface huile-eau. [35]

Une grande variété d'instruments d'analyse différents ont été développés et peuvent être utilisés pour caractériser les propriétés des émulsions.

III. Microscope

L'œil humain peut, sans aide, résoudre des objets dont la distance entre eux est supérieure à environ 100 µm, alors que de nombreuses caractéristiques structurelles intéressantes des émulsions sont considérablement inférieures à cette limite, par exemple les gouttelettes

individuelles, les flocons, les cristaux de graisse, les bulles d'air et les cristaux de glace[60] [61] Diverses techniques de microscopie ont été développées pour observer ces fines caractéristiques, les plus utilisées étant la microscopie optique, la microscopie électronique et la microscopie à force atomique [62][63] . Ces techniques fournissent des informations sur des systèmes structurellement complexes sous la forme d'"images" qui sont souvent relativement faciles à comprendre par les êtres humains. Chaque technique microscopique fonctionne selon des principes physico-chimiques différents et peut être utilisée pour examiner différents niveaux et types d'organisation structurelle. Néanmoins, chaque type de microscopie doit avoir trois qualités si l'on veut qu'elle soit utilisée pour examiner la structure des petits objets : résolution, grossissement et contraste. La résolution est la capacité à distinguer deux objets proches l'un de l'autre. Le grossissement est le nombre de fois que l'image est plus grande que l'objet examiné. Le contraste détermine dans quelle mesure un objet peut être distingué de son arrière-plan. La plupart des microscopes modernes sont reliés à des ordinateurs personnels qui peuvent capturer et stocker une version numérique de l'image, qui peut ensuite être traitée à l'aide de divers programmes de traitement numérique pour obtenir des informations sur la microstructure, par exemple, la distribution de la taille des particules, la microstructure du floc, la taille du floc, les dimensions fractales .

Diverses cellules de mesure spéciales (étages) peuvent être purifiées pour être utilisées avec des microscopes optiques qui peuvent être utiles pour caractériser la stabilité d'une émulsion. La température de l'échantillon peut être scannée à une vitesse contrôlée afin qu'il soit possible d'examiner les changements de la microstructure de l'émulsion résultant des transitions de phase, telles que la dénaturation des protéines, les transitions des polysaccharides en hélice ou la cristallisation des graisses. Des cellules de mesure spécialement conçues peuvent être achetées pour que la microstructure d'un échantillon puisse être observée lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques, Ces techniques "rhé-optiques" ont été utilisées pour fournir des informations sur la décomposition des gouttelettes floculées dans les champs de cisaillement [64] et des forces agissant entre les gouttelettes dans les émulsions concentrées [65] [66]. Il est également possible d'acheter des techniques de micromanipulation qui permettent de mesurer les forces nécessaires pour séparer les gouttelettes dans les flocs.

En microscopie optique, le contraste naturel entre les principaux composants des émulsions, ce qui rend difficile de les distinguer de manière fiable les uns des autres à l'aide des techniques classiques en champ clair. C'est pourquoi diverses approches ont été développées

pour renforcer le contraste entre les différents composants afin d'améliorer la qualité globale de l'image et de fournir des informations spatiales sur l'emplacement des composants [66]. Il existe différents types de colorants chimiques qui se lient à des composants particuliers dans une émulsion ou qui se répartissent de préférence dans la phase huileuse ou la phase aqueuse. Ces taches absorbent la lumière dans la région visible, de sorte qu'elles peuvent être détectées par la microscopie classique à champ clair, ou elles sont fluorescentes, de sorte qu'elles peuvent être détectées par la microscopie fluorescente ou confocale. Des caractéristiques structurelles spécifiques au sein d'une émulsion peuvent donc être mises en évidence par une sélection judicieuse des taches. Néanmoins, ces colorants doivent être utilisés avec prudence car leur application peut altérer les structures examinées. De plus, elles sont souvent difficiles à incorporer dans des émulsions concentrées ou semi-solides.

Le contraste entre les différents composants peut être amélioré sans utiliser de colorants chimiques en modifiant la conception du microscope optique, par exemple en utilisant la microscopie à contraste de phase ou à contraste d'interférence différentielle (DIC). Ces techniques améliorent le contraste en utilisant des lentilles spéciales qui convertissent les petites différences d'indice de réfraction en différences de densité de lumière. La structure des composants optiquement anisotropes. [67]

Peuvent étudiés à l'aide de la microscopie à lumière polarisée [67]. Cette technique est particulièrement utile pour surveiller les transitions de phase de la, et pour déterminer l'emplacement et la morphologie des cristaux dans les gouttelettes d'émulsion. L'une des avancées les plus importantes de ces dernières années dans les techniques de microscopie est la disponibilité généralisée de la microscopie confocale à balayage laser (LSCM). La LSCM permet d'obtenir des images tridimensionnelles d'échantillons en prenant une série de coupes bidimensionnelles dans la direction verticale sans avoir besoin de sectionner physiquement le spécimens [68]. Ces images tridimensionnelles peuvent être utilisées pour déterminer l'emplacement spatial des gouttelettes dans une émulsion, de sorte qu'il est possible d'obtenir des informations détaillées sur les microstructures du floc. La LSCM est également particulièrement efficace pour examiner la localisation et le transport de composants spécifiques au sein des émulsions en raison de la possibilité d'utiliser des sondes fluorescentes pour marquer des molécules ou des phases spécifiques [69]. L'un des principaux inconvénients des techniques de microscopie en général est la possibilité que la préparation de l'échantillon modifie la structure de l'échantillon analysé. La préparation de l'échantillon peut être une procédure simple, comme l'étalement d'une émulsion sur une lame, ou une procédure plus

complexe comme la fixation, l'encastrement, le tranchage et la coloration d'un échantillon. Même une procédure aussi simple que l'étalement d'un échantillon sur une lame peut modifier ses propriétés structurelles (surtout si elle est floculée), et doit donc être effectuée avec soin et de manière reproductible. D'autres désavantages de la microscopie sont que les mesures sont souvent longues et subjectives, et qu'il est souvent nécessaire d'analyser un grand nombre de régions différentes au sein d'un échantillon pour obtenir des données statistiquement fiables. La plupart des microscopes modernes sont reliés à des ordinateurs personnels qui peuvent rapidement stocker et analyser des images numériques, et donc améliorer leur facilité d'utilisation. [70]

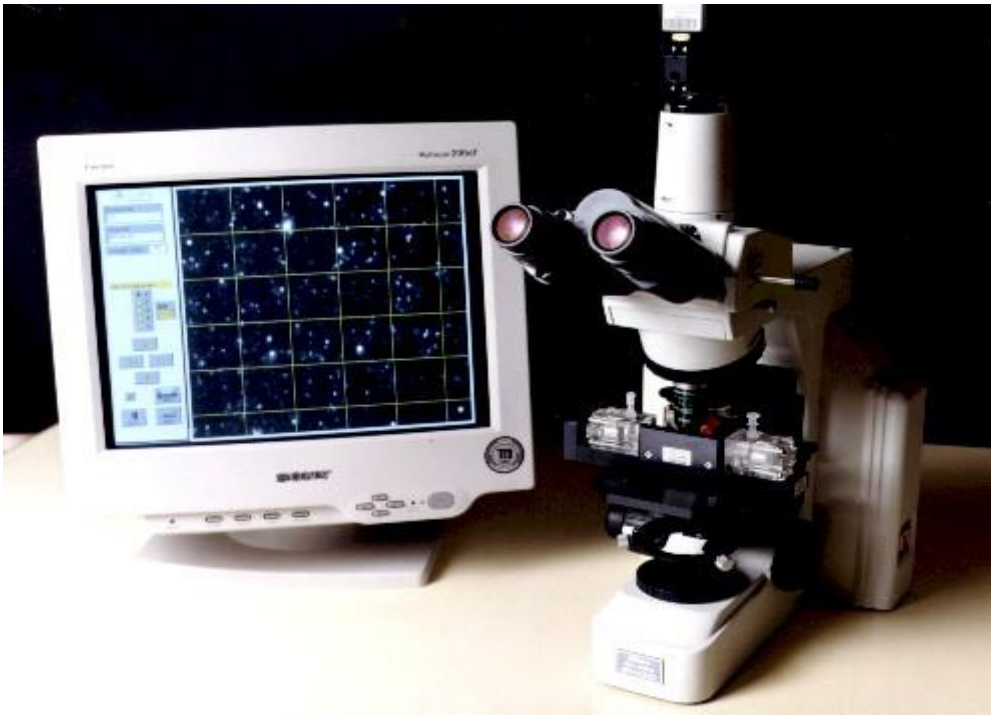


Figure II.12. Microscope. [70]

IV. Analyseurs de taille de particules

Divers instruments d'analyse sont disponibles dans le commerce et peuvent être utilisés pour mesurer la distribution granulométrique des émulsions. Nombre de ces instruments sont entièrement automatisés et fournissent des mesures rapides et précises de la distribution

granulométrique complète d'une émulsion. Les instruments de mesure de la taille des particules diffèrent considérablement selon les principes physiques sur lesquels ils fonctionnent, par exemple la diffusion de la lumière, la vitesse des particules dans un champ, la diffusion ou l'absorption des ondes ultrasonores, le comptage des particules, la mesure de la diffusion moléculaire restreinte, etc. Par conséquent, chaque technologie de calibrage des particules est adaptée à l'analyse d'émulsions ayant des gouttelettes de tailles et de concentrations différentes [71]. Par exemple, la diffusion statique de la lumière peut être utilisée pour analyser des émulsions avec des diamètres de gouttelettes entre 100 nm et 1000 µm et des concentrations de gouttelettes entre 0,001 et 0,1 % en poids, tandis que la spectrométrie ultrasonique peut être utilisée pour analyser des émulsions avec des diamètres de gouttelettes entre 10 nm et 1000 µm et des concentrations de gouttelettes entre 1 et 30 % en poids. Cela signifie que les émulsions concentrées doivent être diluées pour l'analyse par diffusion statique de la lumière, mais peuvent être analysée directement par spectrométrie ultrasonique [72]. Les informations d'entrée requises par un instrument pour calculer une distribution granulométrique à partir des données mesurées peuvent également varier considérablement. Par exemple, pour un instrument de diffusion de la lumière statique, il faut entrer l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption des phases continue et dispersée. D'autre part, pour la spectroscopie ultrasonique, il faut connaître le coefficient d'atténuation des ultrasons, la vitesse des ultrasons, la densité, la capacité thermique spécifique, la conductivité thermique et la viscosité des phases continue et dispersée [73]. Par conséquent, il est généralement plus difficile de trouver des valeurs précises pour toutes les données d'entrée requises pour une spectrométrie à ultrasons, que pour un instrument de mesure de la taille des particules par diffusion de la lumière. [74]

a) Diffusion de la lumière statique

Les instruments de dimensionnement des particules qui utilisent la diffusion de la lumière statique (également appelée diffraction laser) sont basés sur le principe que le modèle de diffusion (intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle de diffusion), produit lorsqu'un faisceau laser est dirigé à travers une émulsion diluée dépend de la distribution de la taille des particules [75]. Les instruments sont livrés avec un logiciel contenant un modèle mathématique (généralement la "théorie de Mie") qui peut prédire le modèle de diffusion d'une émulsion à partir des caractéristiques des particules qu'elle contient (rapport d'indice de réfraction, coefficient d'absorption et diamètre) [76]. Le logiciel trouve la distribution de la taille des particules qui donne le meilleur ajustement entre le modèle de diffusion mesuré et

celui prédit théoriquement, puis rapporte les données sous forme de tableau ou de graphique de la concentration des particules (nombre ou volume) en fonction de la taille des particules (diamètre ou rayon). [77]

Les instruments commerciaux de diffusion statique de la lumière sont capables de déterminer les diamètres des particules dans la plage d'environ 100 nm à 1000 nm µm. Ces instruments exigent normalement que la concentration des gouttelettes soit relativement faible (< 0,1 % en poids) afin de pouvoir faire passer un faisceau lumineux et d'éviter de multiples effets de diffusion. Par conséquent, de nombreuses émulsions doivent être considérablement diluées avant l'analyse, qui doit être effectuée avec soin pour éviter d'altérer la microstructure de l'échantillon. [78]

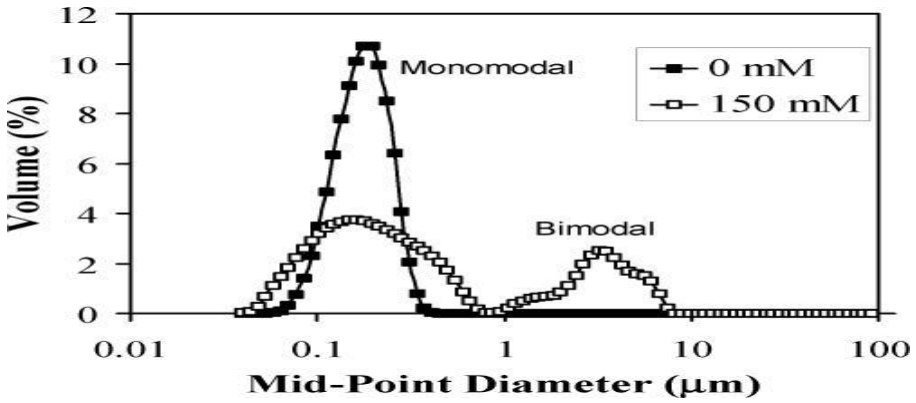


Figure II.13. Distribution de la taille des particules (%volume dans la classe de taille par rapport au diamètre moyen de la classe de taille) d'émulsions huile-dans-eau. [75]

b) Diffusion dynamique de la lumière

Les techniques de diffusion dynamique de la lumière sont basées sur la mesure des fluctuations d'intensité qui se produisent au fil du temps lorsque la lumière est diffusée par des particules qui changent leur position spatiale relative en raison du mouvement brownien. La fréquence de ces fluctuations d'intensité dépend de la vitesse à laquelle les particules se déplacent, et donc de leur taille. Les plus petites particules se déplacent plus rapidement que les plus grosses, et donnent donc des fluctuations d'intensité plus rapides. La distribution de la taille des particules d'une émulsion est déterminée en mesurant le changement d'intensité de l'onde diffusée dans le temps à un angle de diffusion particulier, puis en utilisant un modèle

mathématique approprié pour convertir les fluctuations d'intensité en une distribution de la taille des particules. [79]

Les instruments commerciaux de diffusion dynamique de la lumière sont capables de déterminer les diamètres des particules dans la plage d'environ 3 nm à 5 nm µm. La plage de concentration des gouttelettes qu'ils peuvent analyser dépend de la méthode utilisée pour mesurer la lumière diffusée. [80]

Certains instruments mesurent la lumière qui a été transmise à travers une émulsion et ne conviennent donc qu'à l'analyse des émulsions diluées (< 0,1 % en poids), tandis que d'autres instruments mesurent la lumière qui a été rétrodiffusée par une émulsion et conviennent donc à l'analyse des émulsions diluées et concentrées (0,001 à 10 % en poids). Récemment, des méthodes de spectroscopie d'ondes diffuses (DOS) ont été développées, qui sont également capables de fournir des informations sur la taille des particules dans des émulsions relativement concentrées[81] Le principe de fonctionnement de la DOS est lié à celui de la diffusion de la lumière numérique, sauf qu'il repose sur la multiplication des ondes lumineuses diffusées par les particules, de sorte que chaque photon prend un chemin diffusif à travers le système (plutôt que de subir une diffusion unique). Le DOS est particulièrement adapté à l'analyse de la taille moyenne des particules et de l'agrégation dans les émulsions concentrées. [82]

c) Comptage des impulsions électriques

Les techniques de comptage d'impulsions électriques (également appelées techniques de "détection d'électro-zones" ou de "comptage de socs") sont basées sur la mesure des changements de la conductivité électrique à travers un petit orifice lorsqu'une émulsion diluée est tirée à travers celui-ci. L'émulsion à analyser est placée dans un bécher dans lequel plongent deux électrodes. L'une des électrodes est contenue dans un tube de verre percé d'un petit trou, par lequel l'émulsion est aspirée. Lorsqu'une gouttelette d'huile passe par le trou, elle provoque une diminution du courant électrique entre les électrodes car l'huile a une conductivité électrique beaucoup plus faible que l'eau [83]. Chaque fois qu'une gouttelette passe par le trou, l'instrument enregistre une diminution du courant, qu'il convertit en une impulsion électrique. La concentration des gouttelettes est déterminée en comptant le nombre d'impulsions qui passent à travers le trou par unité de volume d'émulsion. La distribution de la taille des particules est déterminée en mesurant la hauteur de chaque impulsion individuelle,

puisque la hauteur d'une impulsion électrique est proportionnelle au volume d'une particule ($\propto$ d3). [84]

Les techniques commerciales de comptage d'impulsions électriques permettent de déterminer la répartition de la taille des particules dont le diamètre est compris entre 0,4 et 1200 μm. Néanmoins, pour couvrir toute cette gamme, il est nécessaire d'utiliser une série de tubes de verre avec des trous de différentes tailles. Les instruments de comptage d'impulsions électriques exigent généralement que la concentration des gouttelettes soit relativement faible (< 0,1 % en poids), de sorte qu'une seule particule à la fois passe par le trou. Par conséquent, de nombreuses émulsions doivent être considérablement diluées avant l'analyse, qui doit être effectuée avec soin pour éviter d'altérer la microstructure de l'échantillon. [85]

d) Mesure de la sédimentation

Les techniques de sédimentation permettent d'obtenir des informations sur la taille des particules d'une émulsion en mesurant la vitesse à laquelle les particules se sédimentent (ou la crème) dans un champ gravitationnel ou centrifuge. Les grandes particules se déplacent plus rapidement que les petites, et les mesures de la vitesse des particules peuvent donc être utilisées pour déterminer la taille des particules à l'aide d'un modèle mathématique approprié. mesurent normalement la dépendance de la concentration de particules par rapport à la hauteur de l'échantillon. Le profil de concentration des particules peut être mesuré à l'aide de différentes méthodes, notamment la diffusion de la lumière, la vitesse des ultrasons, la RMN ou les rayons X. [86]

Les techniques de sédimentation commerciales sont capables de déterminer la distribution de la taille des particules dont le diamètre est compris entre 1 nm et 1 mm , bien qu'un certain nombre de types d'instruments différents doivent être utilisés pour couvrir l'ensemble de cette gamme. Par exemple, la taille des grandes particules peut être déterminée en mesurant leur vitesse de sédimentation (ou d'écrémage) due à la gravité, tandis que la taille des petites particules peut être déterminée en mesurant leur vitesse dans un champ centrifuge puissant. Les mesures de sédimentation peuvent être effectuées sur des émulsions diluées ou concentrées, mais les théories utilisées pour interpréter les données deviennent plus compliquées lorsque des interactions particule-particule importantes se produisent. [87]

e) Spectrométrie ultrasonore

La spectrométrie ultrasonore repose sur la mesure de la variation de l'atténuation ultrasonore et/ou de la vitesse des ultrasons en fonction de la fréquence. La forme des spectres ultrasonores résultants dépend de la distribution granulométrique et de la concentration des particules [88]. Une émulsion est placée dans une chambre de mesure à température contrôlée, puis son spectre ultrasonore est mesuré (généralement de 0,1 à 150 MHz environ). Les instruments de spectrométrie ultrasonore sont livrés avec un logiciel contenant un modèle mathématique qui peut prédire le spectre ultrasonore d'une émulsion à partir des caractéristiques des particules qu'elle contient (taille, concentration) et des propriétés physiques des phases dispersées et continues (vitesse ultrasonore, atténuation ultrasonore, conductivité thermique, capacité thermique spécifique, coefficient d'expansion thermique, densité, viscosité) [89]. Le logiciel trouve la distribution de la taille des particules qui donne le meilleur ajustement entre les spectres ultrasonores assurés et ceux théoriquement prévus, puis rapporte les données sous forme de tableau ou de graphique de la taille des particules (diamètre ou rayon) en fonction de la concentration des particules (nombre ou volume). [90]

Les instruments commerciaux de spectrométrie ultrasonore sont capables de déterminer les diamètres des particules dans une plage d'environ 10 nm à 1000 μm. En principe, ces instruments peuvent analyser des émulsions contenant des concentrations de particules d'environ 1 à 50 % en poids, bien que la théorie utilisée pour interpréter les données se décompose souvent à des concentrations de gouttelettes plus élevées ou dans des émulsions floculées [91]. La spectrométrie ultrasonore est non destructive et peut être utilisée pour analyser des émulsions optiquement opaques in situ et est donc particulièrement adaptée aux mesures en ligne. [92]

f) Techniques de RMN

Les instruments de dimensionnement des particules basés sur la résonance magnétique nucléaire (RMN) utilisent les interactions entre les ondes radio et les noyaux des atomes d'hydrogène pour obtenir des informations sur la microstructure des émulsions. Une émulsion est placée dans un gradient de champ magnétique statique et une série d'impulsions de radiofréquence lui est appliquée. Ces impulsions provoquent l'excitation d'une partie des nucléé d'hydrogène de l'échantillon à des niveaux d'énergie plus élevés, ce qui conduit à la génération d'un signal RMN détectable. L'amplification de ce signal dépend du mouvement des noyaux dans l'échantillon. [93]

Plus les noyaux se déplacent pendant l'expérience, plus la réduction de l'amplitude est importante. Une mesure de la réduction de l'amplitude du signal en fonction du temps peut donc être utilisée pour étudier le mouvement des molécules. Dans un liquide en vrac, la distance à laquelle une molécule peut se déplacer en un certain temps est régie par son coefficient de diffusion translationnel. Lorsqu'un liquide est contenu dans une gouttelette d'émulsion, sa diffusion est restreinte en raison de la présence de la limite interfaciale. Si le mouvement d'une molécule dans une gouttelette est observé sur des périodes relativement courtes, la diffusion n'est pas limitée, mais si elle est observée sur des périodes plus longues, la diffusion est limitée parce que la molécule ne peut pas se déplacer plus loin que le diamètre de la gouttelette. En mesurant l'atténuation du signal RMN à différents moments, il est possible d'identifier le moment où la diffusion devient restreinte, et donc d'estimer la distribution de la taille des gouttelettes à l'aide d'un modèle mathématique approprié. [94]

Les instruments commerciaux basés sur la RMN sont sensibles à la taille des particules entre environ 200 nm et 100 nm. Ces instruments peuvent analyser des émulsions avec des concentrations de particules allant d'environ 1 à 80 % en poids, et peuvent donc être utilisés pour analyser de nombreuses émulsions alimentaires sans qu'il soit nécessaire de diluer l'échantillon. La technique RMN est particulièrement utile pour déterminer la taille réelle des gouttelettes individuelles dans les émulsions floculées (plutôt que la taille du floc), car la diffusion restreinte des molécules dans les gouttelettes n'est pas influencée par le processus de floculation. D'autre part, les mesures de diffusion restreinte par RMN effectuées sur la phase continue des émulsions peuvent être utilisées pour fournir des informations sur l'organisation structurelle des gouttelettes dans les flocs. Comme la spectrométrie ultrasonique, la RMN est non destructive et peut être utilisée pour analyser des émulsions qui sont concentrées et optiquement opaques. [95]



Figure II.14. installation de RMN. [90]

V. Analyseurs de charge de particules

Il existe dans le commerce divers instruments d'analyse qui peut être utilisés pour mesurer la charge électrique (ζ - potentiel) des gouttelettes d'émulsion. [95]

a) Micro-électrophorèse

Les instruments basés sur ce principe mesurent la vitesse et la direction dans lesquelles les particules chargées d'une émulsion se déplacent dans un champ électrique appliqué bien défini [96]. Un échantillon d'émulsion est placé dans une cellule de mesure et un champ électrique est appliqué à travers celle-ci par une paire d'électrodes. Les particules chargées de l'émulsion se déplacent alors vers l'électrode chargée en sens inverse, à une vitesse qui dépend de l'importance de leur charge. Le signe et l'ampleur de la charge des particules peuvent donc être déduits de la direction et de la vitesse de leur déplacement, puis convertis en particules ζ - potentiel usine un modèle mathématique approprié programmé dans l'instrument [97]. Le mouvement de la particule dans une cellule de mesure peut être suivi à l'aide de différentes techniques, la plus courante étant la diffusion de la lumière. La plupart des instruments de mesure commerciaux ζ -potentiel basés sur la diffusion de la lumière exigent que la concentration des gouttelettes soit relativement faible (<0,1 % en poids) afin que la lumière puisse être transmise à travers le système et que les effets de diffusion multiples soient évités. Par conséquent, de nombreuses émulsions doivent être diluées avant l'analyse, qui doit être effectuée avec soin afin d'éviter toute modification de leurs caractéristiques électriques. [98]



Figure II.15. micro-électrophorèse. [98]

b) Potentiel zêta

Le potentiel zêta est un bon indicateur des interactions entre particules et donc de la stabilité des colloïdes tels que les émulsions (selon la théorie développée par Derjaguin, Verwey, Landau et Overbeek en 1940 qui propose que la stabilité des particules en suspension dépend d'un potentiel d'interaction total). La mesure du potentiel zêta permet donc de prévoir le comportement des émulsions et des suspensions

(Métastabilitée, crémage, coalescence, agglutination…), et donc de résoudre certains problèmes de formulation. [99]

Selon W. Pollack, concernant l'hémagglutination, le potentiel ζ est proportionnel à la charge σ des hématies, inversement proportionnel à la constante diélectrique D du milieu, et à la racine carrée de la force ionique μ, soit $\zeta = f(\sigma / D.\mu^{0,5})$.

Le potentiel zêta peut être positif (cationique) ou négatif (anionique). Le point zêta zéro correspond au potentiel zêta au plan de cisaillement (Slipping plane sur le diagramme à droite) qui est à la limite entre les ions accrochés à la particule et les ions de la couche diffuse (non liés). [99]



Figure II.16. appareille de potentiel zêta. [99]

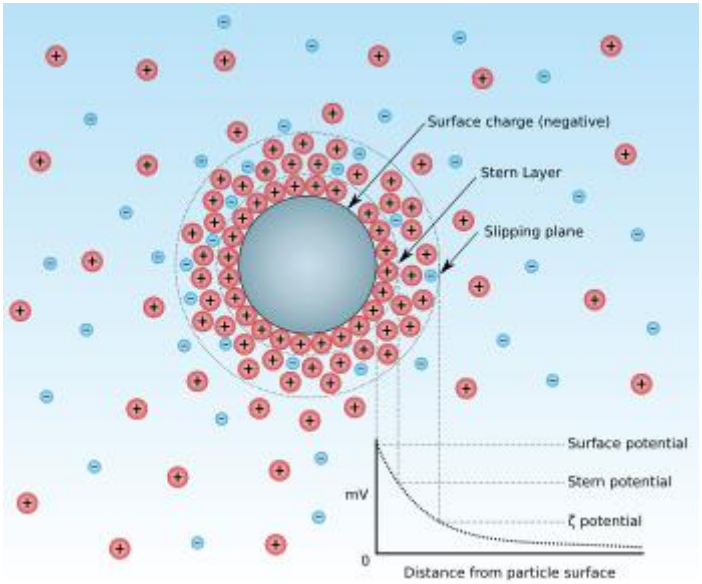


Figure II.17. Concentration ionique et différence de potentiel en fonction de la distance à la surface d'une particule en solution. [99]

VI. Analyses rhéologie

c) Rhéomètres

Ces instruments varient en fonction du type d'échantillons qu'ils peuvent analyser (liquides, solides, matériaux viscoélastiques), du type de déformation qu'ils appliquent à l'échantillon (cisaillement, compression ou autre combinaison), des propriétés qu'ils mesurent (viscosité, limite d'élasticité, module élastique, comportement à la rupture), de leur coût, de leur sophistication et de leur facilité d'utilisation. Pour les applications industrielles, il est généralement important de disposer d'instruments qui effectuent des mesures rapides, peu coûteuses, simples et reproductibles, plutôt que de fournir des données fondamentales [99]. Pour les applications de recherche et de développement, il est souvent plus important d'utiliser des instruments qui fournissent des informations fondamentales sur les constantes rhéologiques du matériau testé, afin que les données puissent être comparées à d'autres mesures ou à des prédictions théoriques. [100]

Les instruments les plus couramment utilisés pour caractériser les propriétés rhéologiques des émulsions sont les dispositifs de cisaillement (viscosimètres de cisaillement et rhéomètres de cisaillement dynamique) pour tester les émulsions fluides et viscoélastiques, et les dispositifs de compression pour tester les émulsions viscoélastiques, plastiques ou solides [101]. La rhéologie des émulsions fluides peut être caractérisée en termes de dépendance de leur viscosité apparente à la contrainte de cisaillement. La rhéologie des émulsions fluides,

viscoélastiques et solides peut être caractérisée en termes de leur module de cisaillement dynamique complexe (G* et δ ou G' et G"). La rhéologie des émulsions solides peut être caractérisée en termes de leur module d'élasticité, de leur contrainte de rupture et de leur déformation de rupture. La rhéologie des émulsions plastiques peut être caractérisée en termes de module d'élasticité, de contrainte de rupture et de viscosité plastique apparente, en utilisant des tests de cisaillement ou de compression. [101] [102]



Figure II.18. Rhéomètres. [102]

C) Test de cisaillement

Les dispositifs de cisaillement consistent généralement en une cellule de mesure à température contrôlée où l'échantillon à analyser est placé L'échantillon est en suite soumis à une contrainte de cisaillement contrôlée et la contrainte de cisaillement résultante ou le taux de contrainte de cisaillement est mesuré, et les propriétés rhéologiques de l'échantillon sont déterminées en analysant la contrainte. [103]

Les cellules de mesure peuvent avoir une variété de conceptions différentes, les plus courantes étant le cylindre concentrique, la plaque parallèle, le cône et la plaque, Le type de test rhéologique effectué dépend de la nature de l'échantillon : liquide, solide ou viscoélastique [104]. Par exemple :

- le module élastique, la limite d'élasticité, la contrainte de rupture et la déformation de rupture d'un solide peuvent être déterminés en appliquant, une contrainte constante et en mesurant la déformation résultante.
- la viscosité apparente d'un fluide peut être déterminée en appliquant une contrainte constante et en mesurant la vitesse de déformation résultante.

- le module de cisaillement dynamique complexe d'un solide, d'un fluide ou d'un matériau viscoélastique peut être déterminé en appliquant une contrainte sinusoïdale et en mesurant la déformation sinusoïdale résultante. Ces essais sont souvent effectués en fonction de la contrainte appliquée, de la température ou du temps.

Un certain nombre de sources possibles d'erreurs expérimentales qui doivent être évitées ou prises en compte lors de la réalisation d'essais de cisaillement sur des émulsions [105] sont énumérées ci-dessous :

1. Effets de l'écart du rhéomètre

L'espace entre les cylindres ou les plaques doit être au moins 20 fois plus grand que le diamètre des gouttelettes, de sorte que l'émulsion apparaisse comme un matériau homogène dans l'appareil. D'autre part, l'espace doit être suffisamment étroit pour assurer une contrainte de cisaillement uniforme sur l'ensemble de l'échantillon. [106]

2. Effet de glissement de la paroi

Un phénomène connu sous le nom de glissement de paroi peut créer dans un viscosimètre ou un rhéomètre, ce qui peut provoquer de graves erreurs dans les mesures rhéologiques si elles ne sont pas correctement prises en compte. On suppose normalement que le liquide en contact direct avec les surfaces de la cellule de mesure se déplace avec elles à la même vitesse [107]. Cette hypothèse est généralement valables pour les liquides simples, car les petites molécules sont prises dans les irrégularités de surface des parois et sont donc entraînées avec elles. Pour une émulsion, cette hypothèse peut ne pas tenir parce que les gouttelettes ou les flocons sont plus gros que les irrégularités de surface. Dans ces circonstances, la séparation des phases se produit à la surface du cylindre et une fine couche de phase continue agit comme un lubrifiant de sorte qu'il y a un glissement. Les effets de glissement de paroi peuvent être pris en compte en rendant rugueuses les surfaces des cellules de mesure, en utilisant une gamme de différentes largeurs d'interstices ou en utilisant des rhéomètres à palettes rotatives. [108]

a) Séparation gravitationnelle

De nombreuses émulsions sont susceptibles de s'écraser ou de sédimenter au cours d'une expérience, ce qui rend la distribution verticale des gouttelettes dans l'émulsion non homogène. Par exemple, dans les émulsions où la densité des gouttelettes est inférieure à la densité du liquide environnant, l'écrémage entraîne la formation d'une couche riche en

gouttelettes au sommet de l'émulsion et d'une couche appauvrie en gouttelettes au fond. La séparation d'une émulsion en une couche crémée et une couche de sérum doit être évitée car les caractéristiques rhéologiques d'une émulsion séparée peuvent être sensiblement différentes de celles d'une émulsion homogène [109]. L'importance de cet effet dépend de la géométrie de la cellule de mesure. Dans une cellule de mesure à cylindre concentrique, la formation d'une couche crémeuse viscoélastique ou plastique peut dominer la rhéologie de l'émulsion entière car la contrainte de cisaillement est appliquée sur les côtés de l'émulsion [110]. D'autre part, dans un rhéomètre à cônes et plaques ou à plaques parallèles, la formation d'une couche crémeuse viscoélastique ou plastique peut avoir un effet différent car la contrainte de cisaillement est appliquée sur le dessus et le dessous des émulsions. Des équations ont été développées pour estimer la probabilité que ce problème se produise dans une émulsion donnée. [111]

b) Test de compression

L'échantillon à analyser est placé entre une plaque fixe et une sonde mobile. La sonde peut être conçue de différentes manières, selon le type d'information requis par l'enquêteur, notamment une plaque plate, une pointe, une lame et même une série de dents. La sonde peut être déplacée verticalement, vers le haut ou vers le bas, à une vitesse contrôlée [113] [112]. La sonde ou la plaque contient un capteur de pression qui mesure la force exercée sur l'échantillon lorsqu'il est déformé par la sonde. L'instrument enregistre également la distance parcourue par la sonde dans l'échantillon. La contrainte et la déformation subies par un matériau peuvent donc être calculées à partir de la connaissance de ses dimensions (par exemple, hauteur et section transversale), et de la force et de la déformation enregistrées par l'instrument. Généralement, les propriétés rhéologiques d'un matériau de type solide sont caractérisées par la mesure de la relation entre la contrainte et la tache [114]. Ce type de tracé peut ensuite être utilisé pour calculer le module d'élasticité, la contrainte de rupture, la déformation du rupture et la limite d'élasticité du matériau. Les expériences de compression simples doivent être réalisées avec soin pour éviter d'obtenir des résultats erronés ou non représentatifs. Il peut y avoir une friction entre les plaques de compression et l'échantillon, ce qui peut entraîner la génération de forces de cisaillement et de compression. Pour cette raison, il est souvent nécessaire de lubrifier l'échantillon pour réduire les effets de la friction. En outre, la section transversale de l'échantillon peut changer au cours de l'expérience, ce dont il faudrait tenir compte lors de la conversion des forces mesurées en contraintes. Enfin, pour les matériaux viscoélastiques, une certaine relaxation des contraintes peut se produire pendant la

compression ou la dilatation, de sorte que les résultats dépendent du taux de déformation de l'échantillon.[115]

Objectif de travail

Objectif de travail

Pour préparer une émulsion, elle doit être dans une formule, où elle consiste en deux phase non miscible : une phase huileuse(lipophile) et une phase aqueuse(hydrophile), la phase huile disperser dans la phase aqueuse à l'action de présence un tensioactif.

Le but de notre travail est Capsulation d'un principe actif hydrophobe et avoir les caractérisations physico-chimiques d'une émulsion huile dans l'eau.

Nous avons utilise deux type de phase :

Phase aqueuse (hydrophile) : eau.

Phase huileuse (Lipophile) : nous avons utilisé huile d'amande douce.

à la présence d'un tensioactif.

❖ Alginate

Les alginates sont des polysaccharides obtenus à partir d'algues brunes : les laminaires ou les fucus. De couleur variant du blanc au brun jaunâtre, il est vendu sous forme filamenteuse, granulaire ou en poudre.

Les alginates sont utilisés comme épaississants, gélifiants, émulsifiants et stabilisants de produits industriels les plus variés depuis les gelées alimentaires, les produits de beauté, jusqu'aux peintures et aux encres d'imprimerie.

L'alginate peut être utilisé en médecine pour encapsuler des médicaments ou des substances biologiques fragiles (enzymes, microorganismes, cellules animales ou humaines), peut être aussi utilisé dans la confection de certains pansements.

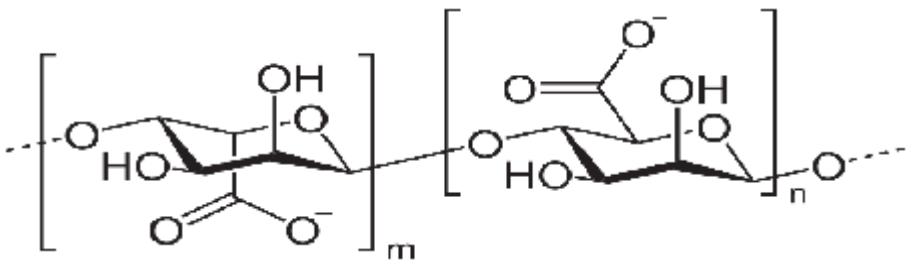


Figure 19. Formule semi-développée de l'alginate. [110]

❖ Span 60 (Sorbitant monostearate)

Span 60 est un agent de surface non ionique multifonctionnel extrêmement doux mais très puissant. Il est basé sur l'acide stéarique, est souvent utilisé en combinaison avec un ou plusieurs des Tween pour obtenir une valeur HLB souhaitée. Ce grade se présente sous la forme d'un solide bronzé, et sa valeur HLB est de 4.7. Span 60 est principalement utilisé comme émulsifiant et un agent solubilisant, et stabilisant.

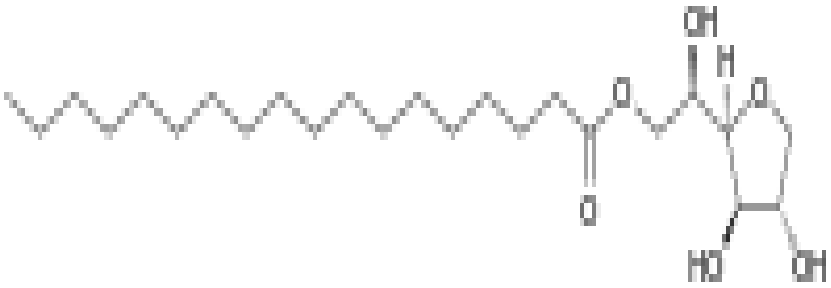


Figure .20. Formule semi-développée de Span 60(Sorbitan monostearate). [112]

❖ Tween 60 (polysorbates 60)

Tween 60 est un tensioactif non ionique d'origine végétale, obtenue à partir de la réaction d'estérification de sorbitol et l'éthoxylate d'acide stéarique. Le nombre moyen de moles d'oxyde d'éthylène présent sur le sorbitol est 20 et en générale il est un monoester. Il se présente comme un ambre liquide visqueux jaune sans odeur, soluble dans l'eau et les solvants polaires. Il est utilisé dans les produits cosmétique, alimentaire et pharmaceutique comme émulsifiant ou solubilisant, et sa valeur HLB est de 14.9.

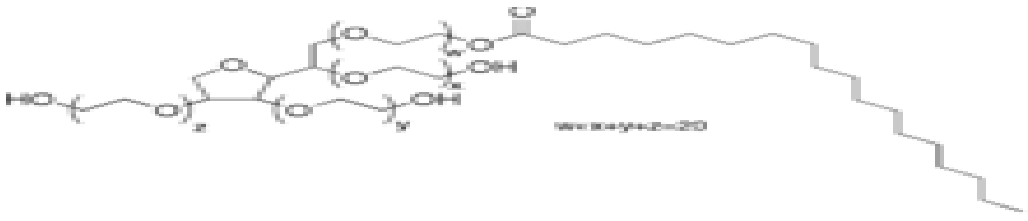


Figure .21. Formule semi-développée de Tween 60 (polysorbates 60).

Afin de préparer l'émulsion, nous avons utilisé Bra Mixeur, où nous avons chauffé chacune des deux phases (phase huileuse et la phase aqueuse) à 75°C, puis mis la phase huileuse sur la phase aqueuse avec présence d'un émulsifiant et bien fait le processus de mélange, pour obtenu une émulsion homogène.

Conclusion générale

Les émulsions sont largement produites et utilisées dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques. Suite à une demande de plus importante de produits naturels par les consommateurs, les tensioactifs naturels représentent un nouvel enjeu pour les industriels. Cela se traduit majoritairement par le mélange de tensioactifs chimiques et naturels pour conserver le texture et stabilité du l'émulsion.

Il existe une certaine limitation du système d'émulsion qui est nécessaire pour s'améliorer, comme l'instabilité thermodynamique. Il existe certaines raisons d'instabilité de l'émulsion qui ont un effet néfaste sur la formulation. Ces raisons doivent être étudiées en détail et rectifiées pour améliorer la stabilité d'une émulsion pour obtenir une émulsion thérapeutiquement active. Il existe certaines avancées récentes dans la technologie des émulsions telles que la micro-émulsion, les émulsions multiples pour augmenter la stabilité, l'efficacité du système d'émulsion. Les divers progrès de l'émulsion sont largement utilisés aujourd'hui sur le marché.

Certaines des méthodes analytiques les plus importantes et des protocoles expérimentaux pouvant être utilisés pour caractériser la stabilité des émulsions. Une grande variété d'instruments analytiques puissants a été développée pour caractériser les propriétés d'émulsion au cours des dernières décennies, et de nombreux instruments peuvent maintenant être achetés dans le commerce. Ces instruments sont souvent entièrement automatisés, faciles à utiliser et capables d'effectuer des mesures rapides, ce qui a considérablement augmenté leur utilisation dans l'industrie. Néanmoins, il est toujours important de se familiariser avec les principes de fonctionnement d'un instrument, de manière à être conscient des hypothèses sous-jacentes à toute analyse de données et des limites pratiques.

Une instrument analytique spécifique ne donnera des données fiables que s'il est utilisé correctement.

Pour mettre en place un programme de recherche ou de développement réussi dans le domaine des émulsions, il est nécessaire d'avoir accès à une variété d'instruments analytiques qui peuvent fournir des informations complémentaires sur leurs propriétés. Les principales propriétés de l'émulsion à mesurer, avec les techniques analytiques recommandées pour leur détermination, sont énumérées ci-dessous:

Microstructure de l'émulsion: un microscopie optique (fortement recommandée pour un usage général), un microscopie électronique (recommandée pour les émulsions contenant des gouttelettes d <500 nm).

Distribution granulométrique des particules: diffusion statique de la lumière (fortement recommandée pour un usage général), diffusion dynamique de la lumière (recommandée pour les émulsions contenant des gouttelettes d <2 μm), comptage d'impulsions électriques, spectrométrie ultrasonique (recommandée pour l'analyse en ligne ou pour les émulsions assez concentrées et non diluables).

ζ -Potentiel: micro-électrophorèse (recommandé pour un usage général), Stabilité au crémage observation visuelle (fortement recommandée pour un usage général), photographie numérique (recommandée pour la documentation générale), profilage de la concentration par diffusion de la lumière (recommandé pour les études prédictives et / ou précises), études de centrifugation (recommandées pour les tests accélérés).

Rhéologie: viscosimètre ou rhéomètre de cisaillement (recommandé pour un usage général).

Pour certaines études, un équipement plus spécialisé peut être nécessaire pour mesurer les propriétés de l'émulsion (par exemple, en cas de cristallisation des graisses), mais un laboratoire d'émulsions bien équipé devrait au moins disposer de l'équipement ci-dessus. Au minimum, il faut disposer d'une méthode pour quantifier la distribution granulométrique de toutes les émulsions qui ont été créées, car cela est fondamental pour comprendre leur stabilité.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Thèse alternatives de rupture d'une émulsion cationique par hétéroflocultion ou par changement de pH. université de lorraine. (03/07/2012).

2. Olivier, Les émulsions .[Consulté le 1er décembre 2017].

2. **McCLEMENTS David Julian**, Nanoemulsions versus microemulsions: terminology.

3. **Pal, R.** Emulsion .(1987).

4. **Omer A and Pal** effect of surfatant and water concentration on pipeline flow of émulsion Ind Eng Chem Res :52.9099-9105.(2013).

5. **Derby ,R**. Chemical Engineering fluid mechanics marcel Dekker Inc, New Yourk ISBN : 9780824796280 pages : 488.(1996).

6. **Cengel ,J.A,A.A Faruqui,JW.Finnigan,C.H.Wright and J.G Kundsen**.Laminar and turbulent flow of unstable liquid-liquid emulsion AICHE J,8 :335-339.(1962).

7. **Pal,R and E,Rhodes** Viscosity/concentration relationships for emulsion.J.Rheol.,33 : 1021-1045.(1989).

8. **Kokal, S.L.Crude oil emulsion**: A state-of-the-art review SPE Prod. Facilities,20 : 5-13.(2005).

9. Kr**ieger, I.M and T.J Dougherty**. A mechanism for non-netwonian flow in suspensions of rigid spheres Trans. Soc. Rheol, 3 : 137-152.(1959).

10. **Lee , D.I.,.** The viscosity of concentration suspensions Trans. Soc. Rheol. 13 : 273-288.(1969).

11. **Nadler ,M.and D.Mewes** Flow induced emulsification in the flow of tow immiscible liquids in horizontal pipes Int J.Multiphase flow,23 : 55-68.(1997).

12. **Bhardwaj,A and S. Hartland**, Studies on bluid up of interfacial film at the crude oil/water interface J.Dispersion Sci. Technol,19 : 465-473.(1998).

13. **Ashrafizadeh, S.N and V.Kamran** emulsification of heavy crude oil in water for pipeline transportation J.pet.Sci Eng, 71: 205-211.(2010).

14. **Sakka S**, SOL-GEL Science and technologiy topics in fundamental and applications Volume1 : Sol-Gel prepared ferroelectrics and related materials springer boston USA ISBN-13 : 978-1402072918,pp : 33-35.(2003).
15. **Yang ,F,Q. Niu,Q. Lan and D.Sun**,. Effect dispersion and stability of pickering emulsions stabilized by layered double hydroxides particles J.Colloid Interface Sci., 306 : 285-295.(2007).
16. **Tambe , D.E and M.M Sharma** , factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions: I.An experimental investigation.J Colloid Interface Sic 157 : 244-253.(1993).
17. **Mal,H,B., A.Samsuri,W,A,W Abdul-Rahman and S.I Rani**. Study on demulsifier formulation for treating Malaysian crude oil emulsion VOT 74004, Department of chemical Engineering , Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Universiti Teknologi Malaysia.(2006).
18. **Ahmed N,S A.M Nassar, N,N zaki and H.K Gharieb** formation of fluide heavy oil-in-water emulsion of pipeline transportation fuel,78 :593-600(1999).
19. **Binks ,B.P**,. Surfactant monolayers at the oil-water interface.Chem.Ind, 14 : 537-541.(1993).
20. **Ashrafizadeh ,S.N. and .E. Motaee and V. hoshyaragar**, Emulsification.J.Pet. Sci.Eng,86; 137-143.(2012).
21. **Mehta RM**. Dispensing Pharmacy; third edition Published by Vallabh Prakashan, New Delhi;. p. 197-222.(2010).
22. **Lippincott Williams and Wilkins** Ramington. The Science and practices of pharmacy; 21st edition Vol 1;. p. 745-750.(2011).
23. **Jain NK and Sharma SN**. A Text Book of Professional Pharmacy; 5th edition, published by Vallabh Prakashan New Delhi; p. 242- 254. (2010).
24. **Aulton, Michael E**. Aulton's Pharmaceutics: The Design and Manufacture of Medicines. 3rd edition, Published by Churchill Livingstone publication;. p. 92 – 107.(2007).
25. **Mc Clements, D.J**. Emulsion: principles, practice, and techniques boca raton : CRC Press.(2005).
26. **Friberg, S. Larsson, K., and Sjoblom J**. Food Emulsions. New York: Marcel Dekker(2004).
27. **Vikramjeet et al**. Emulsion Stability and Testing; Published by journal of pharmacy

research Vol.2; 2011.

28. **Roman Pichot**. Stability and Characterization of Emulsions in the presence of Colloidal Particles and Surfactants, Department of Chemical Engineering, The University of Birmingham.p. 18- 25.(2010).
29. **Vani Madaan*, Arsh chanana, Mahesh Kumar Kataria, Ajay Bilandi**
Department of Pharmaceutics, Seth G.L. Bihani S.D. College of Technical Education, Sriganganagar, India.
30. **Chanamai, R. and McClements, D.J**. Creaming stability of flocculated monodisperse oil-in-water emulsions. Journal of Colloid and Interface Sci-ence, **225**:214–218.(2000b).
31. **Demetriades, K. and McClements, D.J**. Influence of pH and heating on physicochemical properties of whey protein-stabilized emulsions containing a nonionic surfactant. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **46**:3936–3942.(1998).
32. **Demetriades, K. and McClements, D.J**.Ultrasonic attenuation spec-troscopy study of flocculation in protein stabilized emulsions. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, **150**:45–54.(1999).
33. **Quemada, D. and Berli, C**. Energy of interaction in colloids and its impli-cations in rheological modeling. Advances in Colloid and Interface Science, **98**:51–85(2002).
34. **Parker, A., Gunning, P.A., Ng, K., and Robins, M.M**. How does xanthan stabilise salad dressing? Food Hydrocolloids, **9**:333–342.(1995).
35. **Awad, T. and Sato, K**. Acceleration of crystallisation of palm kernel oil in oil-in-water emulsion by hydrophobic emulsifier additives. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, **25**:45–53.(2002).
36. **Boode, K. and Walstra, P**. (Partial Coalescence in Oil-in-Water Emul-sions .1. Nature of the Aggregation. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, **81**:121–137.(1993a).
37. **Chantrapornchai, W., Clydesdale, F.M., and McClements, D.J**. Influence of flocculation on optical properties of emulsions. Journal of Food Science, **66**:464–469.(2001).
38. **Kabalnov, A. S., Gervits, L. D., and Makarov, K.N**. Ostwald Ripen-ing in Emulsions of Fluorocarbons. Colloid Journal of the Ussr, **52**:915– 921.(1990).

39. **Novales, B., Papineau, P., Sire, A., and Axelos, M.A.V**. Characterization of emulsions and suspensions by video image analysis. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, **221**:81–89.(2003).

40. **Weers, J.G**. Ostwald ripening in emulsions. In Binks (Ed.), Modern Aspects of Emulsion Science (pp. 292–327). Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.(1998).

41. **Gundersen, S.A., Saether, O., and Sjoblom, J**.Salt effects on lignosul-fonate and Kraft lignin stabilized O/W-emulsions studied by means of elec-trical conductivity and video-enhanced microscopy. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, **186**:141–153.(2001).

42. **Gaonkar, A., and McPherson, A**. Ingredient Interactions: Effects of Food

Quality. Boca Raton, FL: CRC Press.(2006).

43. **Schubert, H. and Engel, R**. Product and formulation engineer-ing of emulsions. Chemical Engineering Research & Design, **82**:1137– 1143(2004).

44. **Chantrapornchai, W., Clydesdale, F.M., and McClements, D.J.** Optical properties of oil-in-water emulsions containing titanium dioxide particles. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, **166**:123– 131(2000).

45. **Dagastine, R.R., Chau, T.T., Chan, D.Y.C., Stevens, G.W., and Grieser, F.** (2005).

46. Interaction forces between oil-water particle interfaces—Non-DLVO forces.Faraday Discussions, **129**:111–124.

47. **McClements, D.J**. Colloidal basis of emulsion color. Current Opinion in Colloid , and Interface Science, **7**:451–455.(2002b).

48. **Deminiere, B., Colin A., Calderon, F.L., and Bibette, J**. Lifetime and destruction of concentrated emulsions undergoing coalescence In Binks (Ed.), Modern Aspects of Emulsion Science (pp. 261-291). Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.(1998).

49. **Van Aken, G.A. and van Vliet, T.** Flow-induced coalescence in protein-stabilized highly concentrated emulsions: Role of shear-resisting connections between the droplets. Langmuir, **18**:7364–7370.(2002).

50. Thivilliers, F., Drelon, N., Schmitt, V., and Leal-Calderon, F. Bicontin-uous emulsion gels induced by partial coalescence: Kinetics and mechanism. Europhysics Letters, **76**:332–338.(2006).

51. Lobo, L. Role of surfactants in emulsification: Coalescence vs. rupture. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, **219**:U562–U562.(2000).

52. Vanapalli, S.A., and Coupland, J.N. Emulsions under shear-the forma-tion and properties of partially coalesced lipid structures. Food Hydrocolloids, **15**:507–512.(2001).

53. Velez, G., Fernandez, M.A., Munoz, J., Williams, P.A., and English, R.J. Role of hydrocolloids in the creaming of oil in water emulsions. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **51**:265–269.(2003).

54. Lobo, L., Svereika, A., and Nair, M. Coalescence during emulsification—1. Method development. Journal of Colloid and Interface Science, **253**:409–418.(2002).

55. Mikula, R. J. Emulsion characterization. In Schramm (Ed.), Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry (pp. Chapter 3). Washington, DC: American Chemical Society.(1992).

56. Dickinson, E. An Introduction to Food Colloids. Oxford: Oxford Science Publishers.(1992).

57. Dickinson, E., Murray, B.S., and Stainsby, G. Coalescence stability of emulsion-sized droplets at a planar oil-water interface and the relationship to protein film surface rheology. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, **84**:871–883.(1988).

58. Tcholakova, S., Denkov, N.D., Ivanov, I.B., and Campbell, B. Coales-cence in beta-lactoglobulin-stabilized emulsions: Effects of protein adsorption and drop size. Langmuir, **18**:8960–8971.(2002).

59. Tcholakova, S., Denkov, N.D., Sidzhakova, D., Ivanov, I.B., and Campbell B. Effects of electrolyte concentration and pH on the coalescence stability of beta-lactoglobulin emulsions: Experiment and interpretation. Langmuir, **21**:4842–4855(2005).

60. Aguilera, J.M., Stanley, D.W., and Barbosa-C´anovas, G.V. Microstruc-tural Principles of Food Processing Engineering. Gaithersburg, Maryland: Aspen Puslishers.(1999).

61. **Russ, J.C**. Image Analysis of Food Microstructure. Boca Raton, FL: CRC Press(2004).

62. **Morris, V.J., Gunning, A.P., and Kirby, A.R**. Atomic Force Microscopy for Biologists London, UK: Imperial College Press.(1999).

63. **Murphy, D.B.** Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imag-ing. New York, NY: John Wiley , and Sons.(2001).

64. **Van der Linden, E., Sagis, L., and Venema, P**. Rheo-optics and food systems. **Current Opinion in Colloid & Interface Science, 8:349– 358. (2003).**

65. **Brujic, J., Edwards, S.F., Grinev, D.V., Hopkinson, I., Brujic D., and Makse H.A**. 3D bulk measurements of the force distribution in a compressed emulsion system. Faraday Discussions, **123**:207–220. (2003).

66. **Brujic, J., Edwards, S.F., Hopkinson, I., and Makse, H.A**. Measuring the distribution of interdroplet forces in a compressed emulsion system. Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications, **327**:201–212. (2003).

67. **Plucknett, K.P., Pomfret, S.J., Normand, V., Ferdinando, D., Veerman, C., Frith, W.J., and Norton, I.T**. Dynamic experimentation on the confocal laser scanning microscope: application to soft-solid, composite food materials. Journal of Microscopy-Oxford, **201**:279–290. (2001).

68. **Loren, N., Langton, M., and Hermansson, A.M.** (Confocal fluorescence microscopy for structure characterization. In McClements (Ed.), Understand-ing and Controlling the Microstructure of Complex Foods (pp. Cambridge, UK: Woodhead Publishing. (2007).

69. **Dickinson, E**. Colloidal systems containing droplets and bubbles. In Mc-Clements (Ed.), Understanding and Controlling the Microstructure of Com-plex Foods (pp. Cambridge, UK: Woodhead Publishing. (2007).

70. **Gundersen, S.A., Saether, O., and Sjoblom, J.** Salt effects on lignosul-fonate and Kraft lignin stabilized O/W-emulsions studied by means of elec-trical conductivity and video-enhanced microscopy. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, **186**:141–153. (2001).

71. **Bushell, G.C., Yan, Y.D., Woodfield, D., Raper, J., and Amal, R**. On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates. Advances in Colloid and Interface Science, **95**:1–50. (2002).

72. **Liao, J.Y.H., Selomulya, C., Bushell, G., Bickert, G., and Amal, R**. On different approaches to estimate the mass fractal dimension of coal aggregates. Particle , and Particle Systems Characterization, **22**:299–309. (2006).

73. **Pomeranz, Y., and Meloan, C.E**. Food Analysis. New York, NY: Chapman & Hall. (1994).

74. **Taisne, L., Walstra, P., and Cabane, B**. Transfer of oil between emulsion droplets. Journal of Colloid and Interface Science, **184**:378– 390. (1996).

75. **C. V. Raman**, Indian Journal of Physics. no.12648, Inde, IACS, since (1926)

76. P. Debye, Light Scattering in Solutions, New York, AIP, 1944, 338 p. Page 15.

77. **Bruno H. Zimm**, Molecular Theory of the Scattering of Light in Fluids, New York, AIP, , 141 p. , Page 15. (1945)

78. **Bruno H. Zimm**, The Scattering of Light and the Radial Distribution Function of High Polymer Solutions, New York, AIP, 1948, 1093 p

79. **B.J. Berne and R. Pecora**. Dynamic Light Scattering : With Applications to Chemistry, Biology, and Physics. Dover Books on Physics. Dover Publications. (2013).

80. **V. Colin**. Projet bibliographique M2 PSI Angers : Simulation de la diffusion dynamique de la lumière. Université Angers. (2018).

81. **Barbara J. Frisken**. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data. Applied Optics, 40(24) :4087.(2001).

82. **J Ri˘cka**. Dynamic light scattering with single-mode and multimode receivers. Applied optics, 32 :2860–2875.(1993).

83. **Alexander, M. and Dalgleish, D.G**. Dynamic light scattering techniques and their applications in food science. Food Biophysics, **1**: 2–13. (2006).

84. **David Julian Mcclements** Biopolymers and Colloids Research Laboratory, Department of Food Science, University of Massachusetts, Amherst, MA, 01003, USA

Published online: (16 Oct 2007).

85. **Chanamai, R., Alba, F., and McClements, D.J**. Ultrasonic spectroscopy study of salad dressings. Journal of Food Science, **65**:507–513. (2000a).

86. Chanamai, R., Herrmann, N., and McClements, D.J. The influence of flocculation on the ultrasonic properties of emulsions: experiment. Journal of Physics D-Applied **Physics, 31:2956–2963. (1998a).**

87. Chanamai, R., Herrmann, N., and McClements, D.J. Ultrasonic spec-troscopy study of flocculation and shear-induced floc disruption in oil-in-water emulsions. Journal of Colloid and Interface Science, **204**:268–276. (1998b).

88. Chanamai, R., Herrmann, N., and McClements, D.J. Influence of thermal overlap effects on the ultrasonic attenuation spectra of polydisperse oil-in-water emulsions. Langmuir, **15**:3418–3423. (1999).

89. Marciani, L., Wickham, M., Wright, J., Bush, D., Faulks, R., Fillery-Travis, A., Gowland, P., and Spiller, R.C. Magnetic resonance imaging (MRI) insights into how fat emulsion stability alters gastric emptying. Gastroen-terology, **124**:A581–a581. (2003).

90. Barnes, H.A. Rheology of Emulsions—a Review. Colloids and Surfaces a- Physicochemical and Engineering Aspects, **91**:89–95. (1994).

91. Basaran, T.K., Demetriades, K., and McClements, D.J. Ultrasonic imaging of gravitational separation in emulsions. Colloids and Surfaces a- Physicochemical and Engineering Aspects, **136**:169–181. (1998).

92. Marciani, L., Ramanathan, C., Tyler, D.J., Young, P., Manoj, P., Wickham, M., Fillery-Travis, A., Spiller, R.C., and Gowland P.A. Fat emulsification measured using NMR transverse relaxation. Journal of Magnetic Resonance, **153**:1–6. (2001).

93. Marciani, L., Wickham, M., Hills, B.P., Wright, J., Bush, D., Faulks, R., Fillery-Travis, A., Spiller, R.C., and Gowland, P.A. Intragastric oil-in-water emulsion fat fraction measured using inversion recovery echo-planar magnetic resonance imaging. Journal of Food Science, **69**:E290–E296. (2004).

94. Marciani, L., Wickham, M., Wright, J., Bush, D., Faulks, R., Fillery-Travis, A., Gowland, P., and Spiller, R.C. Magnetic resonance imaging (MRI) insights into how fat emulsion stability alters gastric emptying. Gastroen-terology, **124**:A581–a581. (2003).

95. Anderson N.G., Tollaksen S.L., Pascoe F.H., and Anderson N., Twodimensional electrophoretic analysis of wheat seed proteins. Crop Sei., 25 (4) : 667-674. (1985).

96. Autran J.C., Nouvelles possibilités d'identification des variétés françaises de blé par électrophorèse des gliadines du grain. lnd. Agric. Alim., 9-10 : 1075- 1094. (1975).

97. Bushuk W., and Zillman R.R.,. Wheat cultivar identification by gliadin electrophoregrams. 1. Apparatus, method and nomenclature. Can. J. Plant Sei., 58 : 505-515. (1978).

98. **W. Pollack, R.P. Reckel** : A reappraisal of the zeta potential model of hamagglutination. In Human Blood Groups, J.F. Mohn,R.W. Plunkett, R.K. Cunningham ant R.M. Lambert Eds, Bâle, 17-26. (1977).

99. **Rao, M.A**. Rheology of Fluids and Semisolid Foods: Principles and Applications. New York: Springer. (1999).

100. **Tadros, T.F.** Fundamental Principles of Emulsion Rheology and Their Applications. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering As-pects, **91**:39–55. (1994).

101. **Larson, R.G**. The Structure and Rheology of Complex Fluids. Oxford, UK: Oxford University Press. (1999).

102. **Macosko, C.W**. Rheology: Principles, Measurements and Applications. New York, NY: VCH Publishers. (1994).

103. D**. Spenlé et R. Gourhant**, Guide du calcul en mécanique : maîtriser la performance des systèmes industriels, Paris, Hachette, 272 p. *(2003)*

104. **J. Briant, J. Denis et G. Parc**, Propriétés rhéologiques des lubrifiants, p. 12, éd. Technip, 330 p., (1985).

105. **J.-P. Hulin et L. Petit**, Hydrodynamique physique, p. 175, EDP .674 p., (2001)

106. **Britton, M.M., Callaghan, P.T**., Nuclear magnetic resonance visualization of anomalous flow in cone-andplate rheometry, J. Rheol., 41, 1365-1386 (1997).

107. **Pal, R., Yan, Y., and Masliyah, J.** Rheology of Emulsions. Advances in Chemistry Series, **231**:131–170. (1992).

108. **Tadros, T.** Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. Advances in Colloid and Interface Science, **108-09**:227–258. (2004).

109. **Tadros, T.F.** Fundamental Principles of Emulsion Rheology and Their Applications. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering As-pects, **91**:39–55. (1994).

110. **Palanuwech, J. and Coupland, J.N**. Effect of surfactant type on the stability of oil-in-water emulsions to dispersed phase crystallization. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, **223**:251–262. (2003a).

111. **Pinfield, V.J., Dickinson, E., and Povey, M.J.W.** Modeling of Concen-tration Profiles and Ultrasound Velocity Profiles in a Creaming Emulsion— Importance of Scattering Effects. Journal of Colloid and Interface Science, **166**:363–374. (1994).

112. **Pal, R., Yan, Y., and Masliyah, J.** Rheology of Emulsions. Advances in Chemistry Series, **231**:131–170. (1992).

113. **Tadros, T.** Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. Advances in Colloid and Interface Science, **108-09**:227–258. (2004).

114. **Bourne, M.C.** Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement. New York, NY: Academic Press. (1997).

115. **Walstra, P.** Physical Chemistry of Foods. New York, NY.: Marcel Decker. (2003).