REBUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr. YAHIA FARES de MEDEA

Faculté de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement



Mémoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Procédés Pharmaceutiques

Thème

Formulation et caractérisation des émulsions à base de cire

Proposé et encadré par

Dr. SEDDARI Soumia

réalisées et présentées par :

M^{elle}. MAKHLOUFI Ilhem

M^{elle}. EULDJI Fahima

Année Universitaire

2016/2017

Remerciement

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

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

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

Nous exprimons tous nos remerciements à l'équipe du Hall technologique de Médéa et toute l'équipe de laboratoire de biologie I et tout le personnel du laboratoire physicochimique de SAIDAL

Ce travail n'aurait pu aboutir ni même voir le jour sans le soutien et l'appui de nos familles, nous ne saurons exprimer notre profonde reconnaissance envers leur compréhension et leur patience dans les moments les plus difficiles.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Ilhem et Fahima

Dédicace

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur

Je dédie ce modeste travail à :

A ma très chère mère

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

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

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

A mon cher Père

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

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A et mes frères

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

A mes chères amies

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

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

Ilhem

Dédicace

Avant tout, je remercie le grand Allah qui nous à aidé à élaborer ce modeste travail.

Je dédie ce travail :

A ma chère et tendre mère

A celle qui a tout souffert, sans me faire souffrir qu'elle trouve dans ce mémoire le témoignage de ma reconnaissance et de mon affection pour tous les sacrifices, l'extrême amour et la bonté qu'elle m'a offert pour me voir réussir.

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

A mon cher père

A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir.

A l'homme, à qui je dois ma réussite, mon bonheur et tout le respect.

Qu'il trouve ici l'expression de mon affection et une récompense des sacrifices consentis pour moi.

A ma sœur et ses enfants

De l'optimisme pour voir de ses propres yeux... et le bonheur dans un visage impassible

Intelligence torche à la lumière.

Pour faire face à plein d'innocence et de l'amour pour mes jours fleuri et fleuri bourgeons pour demain.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon chemin d'études, mes aimables amis, collègues d'étude.

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer.

Fahima

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تطوير وتوصيف المستحلبات البسيطة المبلورة (ماء / زيت).تم الحصول على المستحلبات عن طريق خلط الشمع (الزيت المبلور) مع الزيت السائل.تم اختيار نوعين من الشموع شمع البارافين وشمع العسل و نوعين من الزيوت زيت البرافين و زيت الزيتون. تم دراسة تأثير تركيز مختلف المكونات على استقرار المستحلبات. تم تحديد خصائص المستحلبات المبلورة التي تم الحصول عليها بواسطة المجهر و جهازالطرد المركزي بالإضافة إلى التخزين في درجات حرارة مختلفة. تمت دراسة ريولوجيا هذه المستحلبات من خلال قياس اللزوجة بدلالة سرعة قص .و قد أظهرت النتائج أن المستحلبات المحضرة بالشمع بقيت مستقرة لمدة شهرين , بالإضافة إلى أن المستحلبات المبلورة التي تم الحصول عليها بشمع النحل حققت استقرار فيزيائي جيد مقارنة مع المستحلبات التي اعدت بشمع البارافين مهما مع العلم ان نسبة 15و20%من الشمع حققت احسن إستقرار فيزيائي. أكدت النتائج كذلك أن لزوجة المستحلبات التي تم الحصول عليها يعتمد على تركيز الشمع.

الكلمات الرئيسية: المستحلب المبلور ,شمع العسل, شمع البارافين، زيت البرافين ,زيت الزيتون ,الاستقرار والريولوجيا.

Résumé

L'objectif de cette étude à été de formuler et de caractériser des émulsions simples eau/huile cristallisables. Les émulsions ont été préparées par un mélange de cire (huile cristallisable) et une huile liquide. Deux cires ont été choisies : la cire de paraffine et la cire d'abeille. Deux huiles liquides ont été également choisies : l'huile de paraffine et l'huile d'olive. L'effet de la concentration des différents ingrédients ainsi que leurs natures sur la stabilité des émulsions formulées a été étudié. Les émulsions cristallisables obtenues ont été caractérisées par microscopie, par stabilité à la centrifugation et au stockage à différente température. Leurs rhéologies ont été réalisées par mesure de leurs viscosités apparentes en fonction des vitesses de cisaillement. Les résultats obtenus ont montré que les émulsions formulées à base de cire ont présenté une bonne stabilité pendant deux mois. Les émulsions formulées à base de cire d'abeille ont présenté une meilleure stabilité par apport aux émulsions préparées par la cire de paraffine sachant que les concentrations de 15et 20% en cire présentent la meilleure stabilité. Les résultats ont montré aussi que la viscosité des émulsions obtenues est en fonction de la concentration en cire.

Mots clés : Emulsion cristallisable, Cire d'abeille, Cire de paraffine, Huile de paraffine, Huile d'olive, Stabilité, Rhéologie.

Abstract

The objective of this study was to formulate and characterize crystallizable simple emulsions water / oil. The emulsions were prepared by a mixture of wax (crystallizable oil) and liquid oil. Two waxes were chosen: paraffin wax and beeswax. Two liquid oils were also chosen: paraffin oil and olive oil. The effect of the concentration of the various ingredients and their concentrations on the stability of the formulated emulsions was studied. The resulting crystallizable emulsions were characterized by microscopy, centrifugal stability and storage at different temperatures. Their rheology was carried out by measuring their apparent viscosities as a function of the shear rates. The results obtained showed that the emulsions formulated based on wax exhibited good stability for two months. The emulsions formulated based on beeswax exhibited a better stability by adding to the emulsions prepared by the paraffin wax .The results also showed that the viscosity of the emulsions obtained was a function of the wax concentration.

Key words: Crystallizable emulsion, Beeswax, Paraffin wax, Paraffin oil, Olive oil, Stability, Rheology.

Table des matières

Table des matières
Liste des Abréviations
Nomenclature et symboles
Liste des figures
Liste des tableaux
Introduction générale 01

Chapitre I : Généralités sur les émulsions

I.1. Introduction 03
I.2. Définition 03
I.3. Composition 04
I.3.1. La phase lipophile 04
I.3.2. La phase hydrophile 04
I.3.3. Les émulsifiants 04
I.4. Divers types d'émulsions 04
I.4.1. Macroémulsion 04
A. Emulsion simple 04
B. Emulsion multiples 05
I.4.2. Miniémulsions 05
I.4.3. Microémulsions 05
I.5. Agents stabilisants 06
I.5.1. Les tensioactifs 06
A. Définition 06
B. Classification des tensioactifs 06
C. Caractérisation des tensioactifs 08
I.5.2 Les polymères 10
I.5.3. Les solides divisés 10
I.6. Procédés d'émulsification 11
I.7. Mécanismes de déstabilisation des émulsions 11
I.7.1. Sédimentation ou crémage 12
I.7.2. Floculation 13
I.7.3. Mûrissement d'Ostwald 13

I.7.4. La coalescence 13
I.7.5. Coagulation 13
I.8. Formulation des émulsions 14
I.8.1 .Choix du type d'émulsion le mieux adapté 14
I.8.2.Choix de l'agent émulsionnant 14
I.9. Caractérisation d'une émulsion 15
I.9.1. Sens de l'émulsion 15
I.9.2. Stabilité de l'émulsion 15
I.9.3. Taille et distribution de taille des gouttes (granulométrie) 15
I.9.4.Rhéologie des émulsions 16
I.10. Facteurs de déstabilisation 16
I.11.Examen de la nature des émulsions 17
I.11.1. Examen macroscopique 17
I.11.2.Examen microscopique 17
I.11.3.Détermination le sens des émulsions 17
I.11.4. Contrôle de stabilité 17
I.11.5 .Contrôle microbiologique 18
I.11.6. Détermination de pH 18
I.12. Application des émulsions 18
I.13. Conclusion 18

Chapitre II : Les émulsions cristallisables

II.1. Introduction 19
II.2.Définition de la cristallisation 19
II.3.Les modes de cristallisation 19
II.4. Les mécanismes de la cristallisation dans les émulsions 19
II.5. Les émulsions cristallisables 20
II.5.I. Cristallisation de la phase huile 20
II.5.1.1. Cristallisation en phase volumique 20
II.5.1.2. Cristallisation en émulsion (à l'échelle colloïdale) 23
II.5.2. Tempérage des émulsions 24

II.6. Mécanismes de destruction 25
II.6.1. La coalescence partielle 25
II.6.1.2. Les facteurs influençant à la coalescence 26
II.7. Structure des émulsions cristallines 27
II.8. Emulsions doubles cristallisables 27
II.9. Les huiles cristallisables 28
II.9.1. Les paraffines 28
II.9.2. La cire d'abeille 30
II.10. Conclusion 32

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1.Introduction 33
III.2.Produits et matériels 33
III.2.1.Produits 34
a. La phase aqueuse 34
b. La phase huileuse 34
III.2.2. Matériels 35
III.3. Méthode de préparation des émulsions E/H 36
III.4.Composition des émulsions E/H préparées 37
III.5. Caractérisations physico-chimiques des émulsions formulées 38
III.5.1 Caractérisation des émulsions à base de cire de par 39
a. Emulsions formulée par l'huile de paraffine 39
b. Emulsions formulées par l'huile d'olive 46
III.5.2 Caractérisation des émulsions à base de cire d'abeille 52
a. Emulsions formulée par l'huile de paraffine 52
b. Emulsions formulée par l'huile d'olive 58
III.6 Conclusion 63
Conclusion générale 64
Références bibliographiques

Liste des figures

Numéro	Titre de la figure	Page
Chapitre I		
Figure I.1	Schéma d'une émulsion	03
Figure I.2	émulsion huile dans eau (H/E) /émulsion eau dans huile (E/H)	04
Figure I.3	Schéma d'une émulsion multiple	05
Figure I.4	Schéma d'un agent surfactant	06
Figure I.5	Organisation des molécules tensioactives sous forme de micelles lorsque la concentration en monomères C est supérieure à la CMC	09
Figure I.6	Graphe représente la relation entre la tension de surface et la concentration	09
Figure I.7	Mécanismes de déstabilisation d'émulsions	12
Chapitre II		
Figure II.1	Les différents mécanismes de nucléation	21
Figure II.2	Principe de tempérage.	24
Figure II.3	Gouttes partiellement coalescées observées par microscopie optique sous lumière polarisée.	25
Figure II.4	Etapes du processus de coalescence partielle.	26
Figure II.5	Photo d'une paraffine fondue.	29
Figure II.6	L'hydrocarbure $C_{31}H_{64}$ est un composant typique de la cire de paraffine.	29
Figure II.7	Granulés de cire de paraffine.	30
Figure II.8	La cire d'abeille.	31
Chapitre III		
Figure III.1	Huile de paraffine.	33
Figure III.2	L'huile d'olive	34
Figure III.3	cire de paraffine.	34
Figure III.4	Cire d'abeille	35
Figure III.5	Diagramme du procède de formulation des émulsions.	37

Figure III.6	Aspect macroscopique des émulsions à base de cire de paraffine et de l'huile de paraffine directement après préparation (rapport E/H : 10/90 ; 20/80 ; 30/70. Concentration en cire : 5, 10,15et 20%).	39
Figure III.7	Vue microscopique d'une émulsion à base de 15% en cire et de l'huile de paraffine (E/H : 10/90). A) agrandissement 4 fois. B) agrandissement 40 fois.	39
Figure III.8	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 5% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en l'huile de paraffine.	43
Figure III.19	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 10% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en huile de paraffine.	43
Figure III.10	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 15% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en l'huile de paraffine.	44
Figure III.11	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 20% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en l'huile de paraffine.	45
Figure III.12	Aspect macroscopique des émulsions de cire de paraffine et de l'huile d'olive directement après formulation (rapport E/H : 10/90 ; 20/80 ; 30/70. Concentration en cire : 5, 10,15et 20%).	46
Figure III.13	Aspect des émulsions à base de cire de paraffine et l'huile d'olive directement après formulation.	46
Figure III.14	Vue microscopique d'une émulsion à base de 15% en cire de paraffine et de l'huile d'olive (E/H : 20/80). A) agrandissement 4 fois. B) agrandissement 40 fois.	47
Figure III.15	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 5% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.	50

Figure III.16	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 10% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.	50
Figure III.17	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 15% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.	51
Figure III.18	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 20% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.	51
Figure III. 19	Aspect macroscopique des émulsions de cire d'abeille et de l'huile de paraffine directement après préparation (rapport E/H : 10/90 ; 20/80 ; 30/70. Concentration en cire : 5, 10,15et 20%).	52
Figure III.20	Vue microscopique d'une émulsion à base de 15% en cire d'abeille et l'huile de paraffine (E/H : 10/90). A) agrandissement 4 fois. B) agrandissement 40 fois.	53
Figure III.21	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 5% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile de paraffine.	56
Figure III.22	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 10% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile de paraffine.	56
Figure III.23	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 15% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile de paraffine.	57
Figure III.24	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 20% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile de paraffine.	57
Figure III.25	Aspect macroscopique des émulsions de cire d'abeille et l'huile d'olive directement après préparation (rapport E/H : 10/90 ; 20/80 ; 30/70. Concentration en cire : 5, 10,15et 20%).	58

Figure III.26	Vue microscopique d'une émulsion à base de 20% en cire d'abeille et l'huile d'olive (E/H : 30/70). A) agrandissement 4 fois. B) agrandissement 40 fois.	58
Figure III.27	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 5% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.	61
Figure III.28	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 10% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.	61
Figure III.29	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 15% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.	62
Figure III.30	Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 20% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.	62

Liste des tableaux

Numéro	Titre du tableau	Page
Chapitre I		
Tableau I.1	Les avantages et les inconvénients des tensioactifs	07
Chapitre II		
Tableau II.1	Exemples d'ingrédients de la phase huileuse	28
Tableau II.2	Composition de la cire de paraffine	30
Tableau II.3	Les compositions typiques de la cire d'abeille en pourcentage.	31
Chapitre III		
Tableau III.1	Composition des émulsions cristallisable E/H à base de cire.	38
Tableau III.2	Résultats de mesure de pH des émulsions formées à base de cire et l'huile de paraffine.	40
Tableau III.3	Résultats du test de centrifugation des émulsions à base de cire et de l'huile de paraffine.	41
Tableau III.4	Stabilité des émulsions à base de cire et de l'huile de paraffine à différentes températures de stockage.	42
Tableau III.5	Résultats de mesure de pH des émulsions formées à base de cire de paraffine et de l'huile d'olive.	47
Tableau III.6	Résultats du test de centrifugation des émulsions à base de cire de paraffine et l'huile d'olive.	48
Tableau III.7	stabilité des émulsions à base de cire de paraffine et l'huile d'olive à différentes températures de stockage.	49
Tableau III.8	Résultats du test de centrifugation des émulsions à base de cire d'abeille et de l'huile de paraffine.	54
Tableau III.9	Stabilité des émulsions à base de cire d'abeille et de l'huile de paraffine à différentes températures de stockage	55
Tableau III.10	Résultats du test de centrifugation des émulsions à base de cire d'abeille et l'huile d'olive.	59
Tableau III.11	Stabilité des émulsions à base de cire d'abeille et l'huile d'olive différentes températures de stockage	60

Liste des Abréviations

Abréviation	Signification
CMC	concentration micellaire critique
°C	Degré celcuis
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek
DTG	distribution de tailles de gouttes
E/H	Emulsion eau dans huile
E/H/E	Emulsion eau dans huile dans eau
H/E	Emulsion huile dans eau
H/E/H	Emulsion huile dans eau dans huile
HLB	balance hydrophile/lipophile
IM	voie intramusculaire
IV	voie intraveineuse
T	Température
Trs/min	Tours par minute

Nomenclatures et symboles

Lecture	Désignation	Unité
ρ	La densité	[kg/m^3]
g	Accélération de la pesanteur	[m^2/s]
r	Rayon de gouttelette	[m]
η	Viscosité de la phase continue	[Pa.s]
ωm	Taux de mûrissement	[m^3.s-1]
v_m	Solubilité de la phase dispersée	[mol.m-3]
s_∞	Coefficient de diffusion	[m^2.s]
γ	Tension interfaciale	[N.m]
T	Température	[K]
R	constante de gaz parfaits	[J.mol-1.K-1]
ΔGv	variation d'enthalpie libre	[J]
ΔGs	l'énergie de surface du germe	[J]

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les émulsions sont des systèmes dispersés métastables constitués d'au moins deux liquides non miscibles et d'un agent amphiphile. L'un des liquides est dispersé dans le second sous forme de petites gouttes sphériques dont la taille varie selon les conditions de 0,1 à quelques dizaines de micromètres. Le système ainsi créé ne correspond pas à un état thermodynamiquement stable, l'état le plus stable consisterait en la séparation macroscopique des deux fluides **[1]**.

Les émulsions sont largement produites et utilisées dans l'industrie. Ce sont aussi bien des produits alimentaires comme le lait, le beurre, les mayonnaises, les vinaigrettes, que des produits cosmétiques ou pharmaceutiques à appliquer sur la peau tels que les crèmes ou les pommades **[1]**.

Les émulsions cristallisables stabilisées par des particules solides dispersées en phase aqueuse possèdent deux mécanismes : nucléation et croissance, la présence de cristaux dans les émulsions a un impact crucial sur la stabilité de ces systèmes, et par conséquence une forte problématique dans les secteurs industriels qui y sont confrontés (pharmacie, cosmétique, alimentaire…) **[2]**.

L'objectif de ce travail est l'étude de la stabilité des émulsions simple cristallisable à base de cire. Deux huiles et deux cire ont été choisi à savoir : l'huile d'olive et l'huile de paraffine, la cire de paraffine et la cire d'abeille. L'originalité apportée par cette étude est la formulation des émulsions cristallisables de type E/H.

Au cours de cette étude, nous remplaçons la phase huileuse liquide qui compose la matrice par une phase solide. Pour cela, nous utilisons une huile liquide additionné d'une fraction de cire que nous appelons cristallisable, c'est-à-dire dont la température de fusion est supérieure à la température ambiante. Nous souhaitons explorer l'influence d'une telle matrice solide sur la stabilité du matériau. La nature solide de la matrice impose, d'une part, des nouvelles propriétés de surface aux particules, propriétés qui vont régir leur stabilité.

Ce manuscrit se décompose en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'étude de quelques concepts généraux relatifs à la physico-chimie des émulsions. Les applications des systèmes dispersés dans les différents domaines industriels et spécialement pharmaceutiques et cosmétiques sont également présentées.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons les principaux mécanismes de cristallisation (nucléation et croissance) dans une phase huileuse et dans une émulsion simple (E/H).

Le troisième chapitre qui sera consacré à l'aspect pratique de ce travail regroupe les parties suivantes :

- Préparation des émulsions simples (E/H) a base de cire.
- Caractérisation physico-chimique des émulsions obtenue.

- Etude de comportement rhéologique des émulsions cristallisables E/H préparées.

Ce travail est achevé par une conclusion générale dans laquelle nous dresserons le bilan des principaux résultats obtenus, et nous proposerons des perspectives d'études concernant les questions non résolues au cours de cette mémoire.

CHAPITRE : I

I.1. Introduction

De nos jours, les émulsions sont partout. Elles sont très utilisées dans l'industrie, notamment l'industrie pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, les peintures, l'agrochimie et l'industrie pétrolière. Dans l'industrie pharmaceutique, les applications sont nombreuses : émulsions parentérales, topiques, orales ou ophtalmiques.

Du fait de cette large utilisation, de nombreuses études sont en cours pour essayer de mieux comprendre le comportement des émulsions.

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

Dans ce chapitre, nous présenterons les principales caractéristiques des émulsions, leurs processus de formulation, leurs conservations et leurs destructions ainsi que les différentes méthodes de leurs caractérisations.

I.2. Définition

Une émulsion est une dispersion de gouttes d'une phase liquide dans une autre, les deux phases étant non miscibles. La persistance de l'état dispersé est assurée par la présence d'un composé stabilisant, en général un agent de surface appelé surfactif ou tensio-actif .ces systèmes sont caractérisés par la présence d'interface **[4,5]**.

Ces interfaces entre les deux liquides sont généralement occupées par des molécules amphiphiles, qui sont on en équilibre avec les phases dispersées et continues (on appelle phase dispersée le liquide qui forme les gouttes, et la phase continue celle qui les disperses), et s'adsorbent spontanément aux interfaces **[6]**.

Les deux liquides ou phases formant l'émulsion sont appelées symboliquement eau (E) et huile (H)

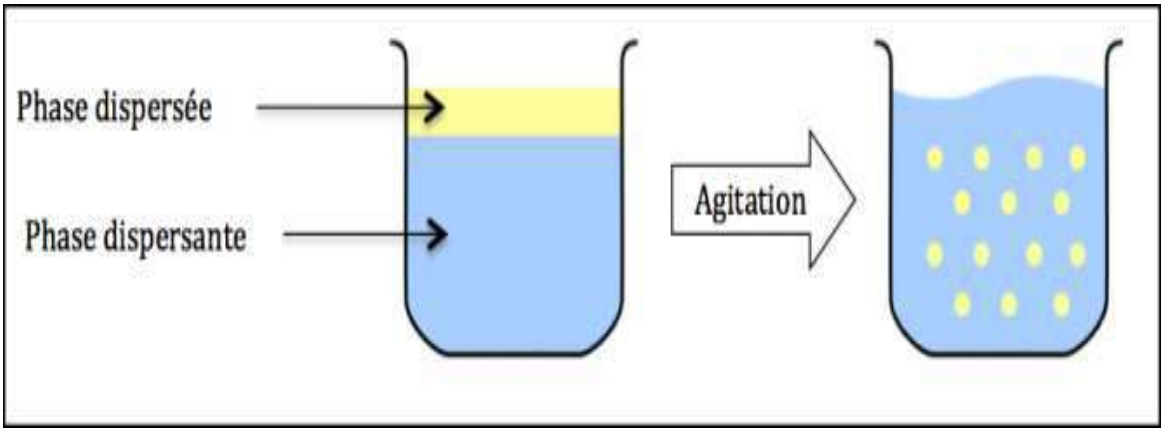


Figure I.1 Schéma d'une émulsion **[7]**.

I.3. Composition

I.3.1. 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, à température ambiante, se trouvent respectivement sous forme liquide, semi-solide et solide. Des substances synthétiques peuvent aussi être utilisées.

I.3.2. La phase hydrophile

Appelée également phase aqueuse, contient généralement de l'eau et des composés solubles en phase aqueuse appelés composés hydrosolubles.

Selon le domaine d'application (alimentaire, cosmétique ou pharmaceutiques) et le type d'émulsion, 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.

I.3.3. Les émulsifiants

Les émulsions sont des systèmes instables qui se séparent plus ou moins rapidement (exemple l'eau et l'huile). C'est pourquoi la plupart des émulsions contiennent des émulsifiants **[7]**.

I.4. Divers types d'émulsions

I.4.1. Macroémulsion

A. Emulsion simple

Elles sont composées d'une phase lipophile, d'une phase hydrophile et d'un émulsifiant. Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile, on définit deux types d'émulsions. Les émulsions directes et les émulsions inverses. Les symboles utilisés désignent toujours la phase dispersée en premier **[8]**.

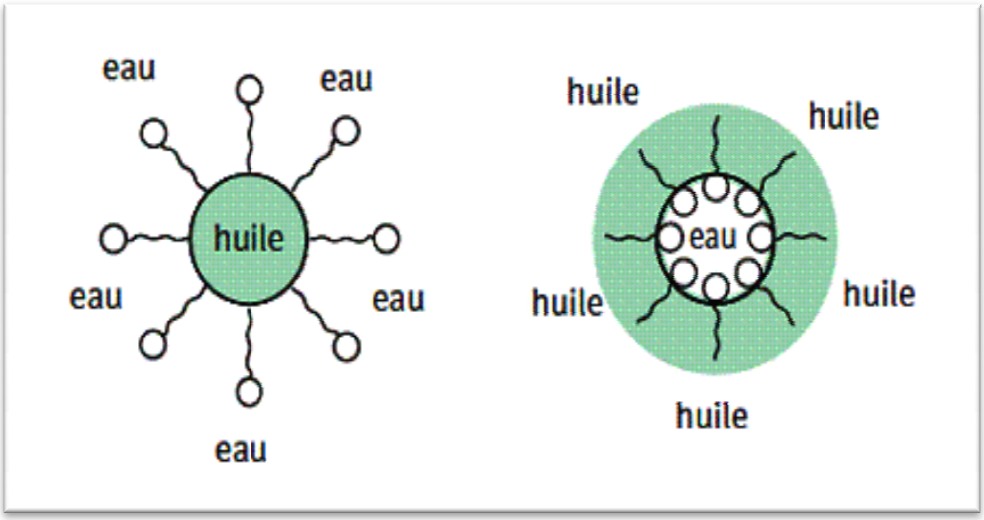


Figure I.2 émulsion huile dans eau (H/E) /émulsion eau dans huile (E/H) **[9]**.

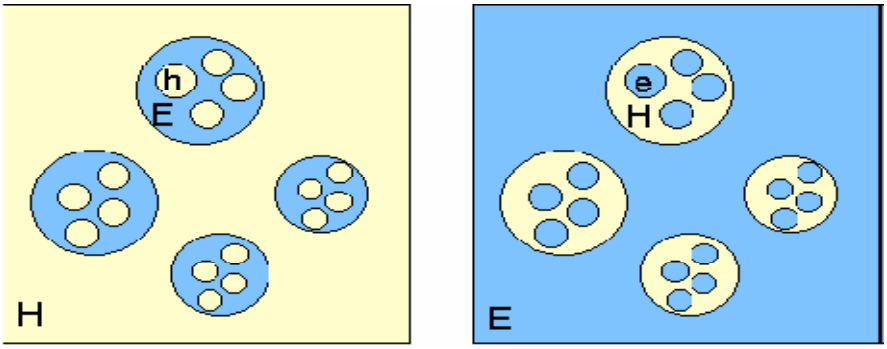
B. Emulsion multiples

Une émulsion est une dispersion colloïdale de deux liquides non miscibles l'un dans l'autre tels que l'eau et l'huile, à laquelle on ajoute généralement un agent de surface (tensioactif).

Le processus de dispersion consiste à cisailler l'une des phases dans l'autre de manière à former des gouttes dont la taille peut varier de 0.1 µm à environ 10 µm **[10]**.

Les avantages des émulsions multiples comparativement aux émulsions simples sont :

- Protection des substances actives encapsulées dans la phase interne de ces systèmes.
- Contrôle de la libération des substances actives.
- Possibilité d'intégration de substances incompatibles dans des phases différentes **[11]**.



H/E/H E/H/E

Figure. I.3 Schéma d'une émulsion multiple **[12]**.

I.4.2. Miniémulsions

Il est possible d'obtenir des dispersions d'une très grande finesse, les mini-émulsions, avec des tailles de gouttes de l'ordre de 0.05 µm, grâce à des tensioactifs capables de former des phases lamellaires, à une concentration de l'ordre de 10% en masse, et en utilisant un mode opératoire particulier.

L'avantage des mini-émulsions est leur extraordinaire stabilité au vieillissement et à la dilution **[13,14]**.

I.4.3. Microémulsions

Il convient de bien distinguer les émulsions de ces systèmes particuliers que l'on appelle microémulsions. L'une des principales caractéristiques qui différencie les émulsions des microémulsions est que ces dernières sont des systèmes dispersés thermodynamiquement stables (Formation spontanée, sans apport d'énergie contrairement aux émulsions).

Ce sont des systèmes homogènes, transparents et peu visqueux, contenant de très fortes proportions d'huile et d'eau et en addition un mélange de tensioactifs **[15]**.

I.5. Agents stabilisants

I.5.1. Les tensioactifs

A. Définition

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui a tendance à s'agréger à l'interface, plutôt que dans le volume de la solution, lorsqu'il est mélangé à un solvant polaire ou apolaire. Cette propriété tient au fait que les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile et apolaire, l'autre hydrophile et polaire **[16]**.

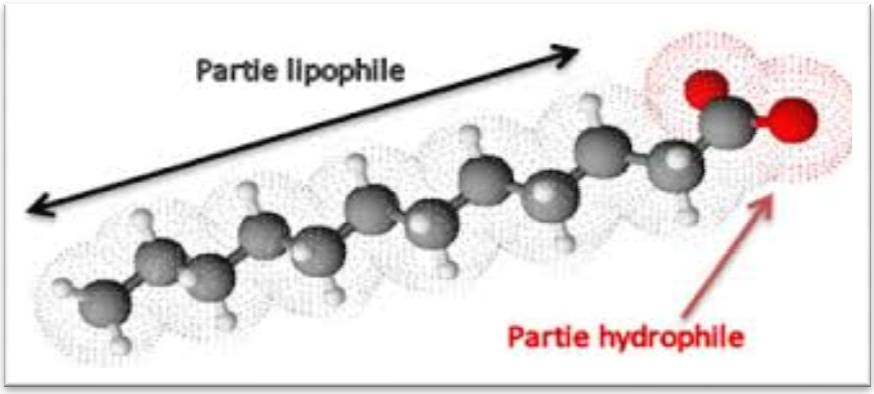


Figure. I.4 Schéma d'un agent surfactant **[17]**.

Un tensioactif est composé de deux parties :

- ✓ Une partie qui s'accroche à l'eau : Partie hydrophile (ou encore lipophobe).
- ✓ Une partie qui s'accroche à l'organique : Partie lipophile (ou encore hydrophobe) **[16]**.

B. Classification des tensioactifs

On peut les classer en quatre grandes classes selon la nature de leur groupe hydrophile : les dérivés anioniques, cationiques, amphotères et non ioniques.

- **Les agents de surface anioniques**

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

Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement **[18]**.

- **Les agents de surface cationique**

Comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse, ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire. Les tensioactifs cationiques forment des complexes insolubles dans l'eau avec les anioniques **[19]**.

- **Les agents de surface amphotères**

Les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques possèdent une tête polaire qui comporte à la fois une charge positive et une charge négative **[20]**.

Selon les conditions dans lesquelles ils se trouvent, ces tensioactifs peuvent devenir cationiques, anioniques ou électriquement neutre. Ils sont employés dans la détergence ou la cosmétique car ils sont moins irritants que les tensioactifs ioniques.

- **Les agents de surface non ioniques**

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction générale **[21]**.

Tableau I.1 Les avantages et les inconvénients des tensioactifs **[22]**.

Les différents tensioactifs	Leurs avantages	Leurs inconvénients
Anioniques	-très bon pouvoir moussant -bon pouvoir détergent	-Manquent de douceur -peu démêlant -Difficiles à coiffer -Propriétés astringentes importantes
Cationiques	-Présentent une grande affinité avec la fibre capillaire. -Apportent douceur et brillance. -Facilite le démêlage.	-peu détergents -peu moussants -Tendance à alourdir le cheveu -pas compatibles avec les TA Anioniques
Amphotéres	-Très bien tolérés par la peau -Ne pique pas les yeux -Améliore la qualité des cheveux avec TA cationique	-Parfois, on relève des cas de Sensibilisation
Non ioniques	-Les plus respectueux des cheveux -Le plus doux -Bon pouvoir détergent	-Les plus coûteux -Peu moussants

C. Caractérisation des tensioactifs

❖ La notion de balance hydrophile/lipophile(HLB)

Le concept HLB, introduit par Griffin, permet de formuler des émulsions stables. Cette méthode est basée sur une classification des tensioactifs par hydrophilie croissante (elle correspond au rapport entre la proportion des groupements hydrophiles, ayant une affinité pour l'eau, et la longueur de la chaine lipophile, ayant une affinité pour l'huile) et sur l'utilisation de règles simples de calcul des propriétés de mélanges de tensioactifs.

En dessous d'un HLB d'une valeur de 9, l'émulsifiant est de caractère lipophile (formation d'une émulsion E/H) tandis qu'entre 11 et 20, il a un caractère hydrophile (formation d'une émulsion H/E) **[23]**.

La HLB peut être déterminé selon plusieurs méthodes :

- A partir de la structure chimique à l'aide de formules simples ; par exemple pour un tensioactif non-ionique polyéthoxylé à partir de la relation **[24]**.

$$HLB = \frac{100}{5}\left(\frac{masse\ de\ la\ chaine\ polyéthoxylée}{masse\ molaire}\right) \quad (I.1)$$

- Par une méthode de contribution de groupes lipophiles par la formule **[24]**.

$$HLB = 7 + \sum(HLB\ groupes\ hydrophiles) - \sum(HLB\ groupes\ lipophiles) \quad (I.2)$$

Toutefois, les deux échelles ne sont pas compatibles et demeurent plus ou moins précises.

❖ concentration micellaire critique

La concentration a partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse est appelée concentration micellaire critique(CMC) **[25]**.

La CMC est influencée principalement par la nature du tensioactif, la température, la force ionique du milieu et la nature du contre-ion. D'autres facteurs interviennent aussi sur la CMC, comme la pression et la présence des traces de l'impureté **[26]**.

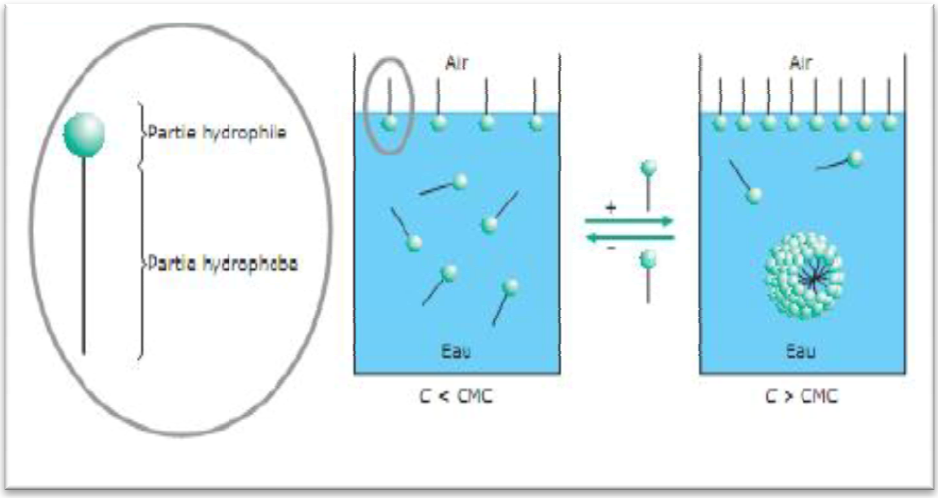


Figure. I.5 Organisation des molécules tensioactives sous forme de micelles lorsque la concentration en monomères C est supérieure à la CMC **[27]**.

On peut mentionner quelques règles générales :

✓ Les CMC des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de 10-5M/l) sont inférieurs aux CMC des tensioactifs ioniques (de l'ordre de 10–3M/l).

✓ Pour une même classe de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (augmentation du nombre d'atomes de carbone).

✓ La valeur de la CMC augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif (par exemple, dans le cas de tensioactifs polyéthoxylés, la CMC croît avec le nombre de motifs oxyèthylènes).

✓ La CMC des tensioactifs ioniques diminue en présence de sels.

✓ La CMC des tensioactifs non ioniques est peu affectée par la présence d'électrolytes **[28,29].**

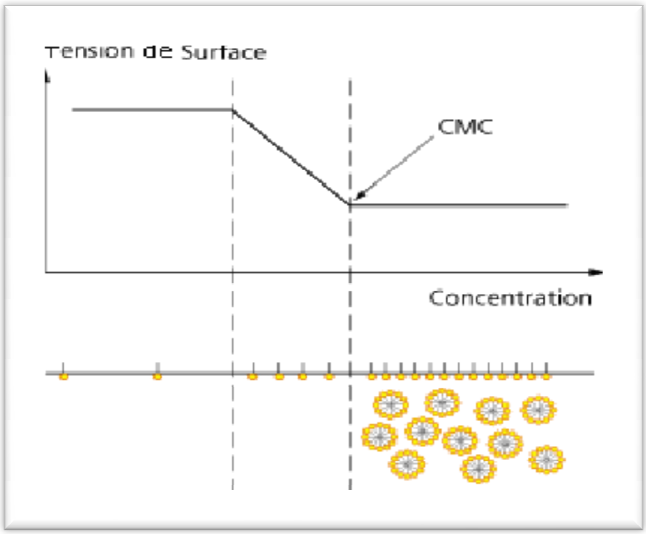


Figure. I.6 Graphe représente la relation entre la tension de surface et la concentration **[30]**.

I.5.2. Les polymères

Les polymères sont des macromolécules, pouvant être d'origine organique, ou inorganique : on rencontre des macromolécules naturelles, des macromolécules synthétiques ou encore des polymères naturels modifiés. Leur structure se compose d'une répétition d'un même enchaînement appelé monomère. Les polymères utilisés pour la stabilisation des émulsions pourront, selon leurs propriétés, soit modifier les propriétés d'écoulement de l'émulsion, soit modifier les propriétés de l'interface.

Les polymères solubles dans la phase continue permettront d'augmenter sa viscosité via la formation de liaisons intermoléculaires faibles, engendrant un ralentissement de certains mécanismes de déstabilisation comme la sédimentation et le crémage **[31]**.

Les polymères amphiphiles, constitués de répétition de blocs hydrophiles et de blocs hydrophobes, joueront un rôle proche de celui des tensioactifs. De par leur structure, ces polymères présentent de multiples points d'ancrage à l'interface eau/huile, et possèdent des séquences hydrophiles et hydrophobes longues, ce qui permet une adsorption à l'interface des gouttes quasi-irréversible. Ces chaînes macromoléculaires entraînent donc une stabilisation des gouttes par effet stérique, limitant le rapprochement des gouttes entre elles.

I.5.3. Les solides divisés

Les solides divisés utilisés pour stabiliser les émulsions sont les plus souvent de dimension colloïdale, c'est-à-dire inférieure à quelques centaines de nanomètres. Afin que les particules solides s'attachent à l'interface d'une goutte, il est primordial qu'elles soient partiellement mouillées par les deux phases de l'émulsion, tout comme les polymères et les tensioactifs amphiphiles.

Lorsqu'elles se fixent à l'interface, une barrière solide et rigide entre les gouttes est créée, évitant alors le rapprochement des gouttes et donc les mécanismes de déstabilisation, tels que la floculation et la coalescence.

Les solides divisés peuvent également former un réseau 3D dans la phase continue, réduisant ainsi la mobilité des gouttes et donc les phénomènes de sédimentation et de crémage. Différents types de solides divisés peuvent être utilisés pour stabiliser les émulsions : les particules naturelles (pollen, spore…), les particules minérales (silice, carbone…), les particules métalliques (oxydes et hydroxydes de métal) ou encore les cristaux liquides **[32,33]**.

I.6. Procédés d'émulsification

Le choix du procédé d'émulsification est une étape importante. En effet, en fonction du choix des différents paramètres de procédés, différents types d'émulsion peuvent être obtenus à partir de la même formule (simple E/H, H/E, multiple, etc.).

Les variables de procédé susceptibles de changer sont les suivantes :

- L'ordre d'incorporation des ingrédients.
- La température.
- La vitesse et la durée d'agitation.
- La géométrie de l'agitateur (Procédés d'agitation mécanique) **[34]**.

I.7. Mécanismes de déstabilisation des émulsions :

Si le caractère thermodynamiquement instable des émulsions conduit inéductablement à une séparation de phases, la stabilité de ces systèmes dispersés est relative à l'échelle du temps considéré pour leur utilisation. Différents mécanismes de déstabilisation peuvent intervenir indépendamment ou simultanément. Ils peuvent être réversibles car liés à des phénomènes de migration au sein de la phase continue ou bien irréversibles car ils conduisent à une augmentation de la taille de gouttes et à une séparation de phase **[19]**.

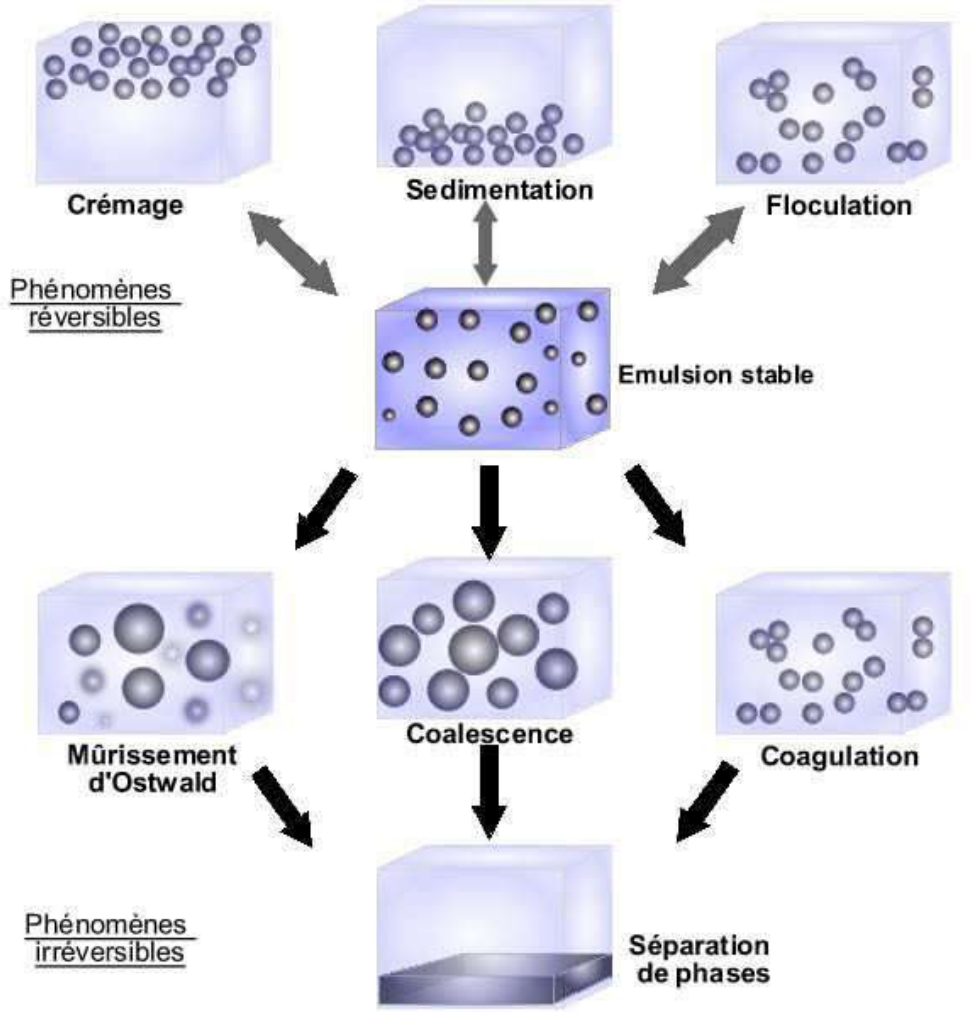


Figure I.7 Mécanismes de déstabilisation d'émulsions **[35]**.

I.7.1. Sédimentation ou crémage

Le crémage ou la sédimentation des globules émulsionnés, aboutit à une perte d'homogénéité, ce phénomène est dû au champ de pesanteur qui va entraîner les gouttelettes vers le haut ou vers le bas et former une crème ou sédiment.

Le crémage ou la sédimentation de la phase dispersée est due à la différence de densité entre phase dispersée et phase dispersante, la vitesse du processus est donnée par la loi de Stokes **[36].**

$$\boldsymbol{v} = \frac{-2gr^2(\rho 1 - \rho 2)}{9\eta} \qquad \text{(I.3)}$$

Avec:

ρ1 et **ρ2 :** Les densités respectives de la phase dispersée et la phase continue [kg/m^3].

g : Accélération de la pesanteur [m^2/s].

r : Rayon de gouttelette [m].

η: Viscosité de la phase continue [Pa.s].

I.7.2. Floculation

La floculation est un phénomène réversible qui a pour origine une adhésivité des gouttes, résultat d'une compétition entre l'agitation thermique et les forces de van der Waals. Ce phénomène consiste en un rapprochement des gouttes qui, initialement éloignées les unes des autres, viennent s'agréger **[37,38]**.

I.7.3. Mûrissement d'Ostwald

Le murissement d'Ostwald ou la diffusion moléculaire est un processus irréversible qui résulte de la différence de potentiel chimique, et donc de solubilité, des molécules de la phase dispersée entre les petites gouttes de l'émulsion et les grandes. Cela se traduit par un transfert de matière, au sein de la phase continue, des plus petites gouttes vers les plus grandes, sans qu'un contact inter gouttelettes soit nécessaire **[39,40]**.

$$\omega m = \frac{d(r^3)}{dt} = \frac{8 v_m^2 S_\infty D_f \gamma}{9RT} \qquad \text{(I.4)}$$

Où :

ωm **:** Taux de mûrissement [m^3.s-1].

r **:** Volume molaire de la phase diffusé [m^3.mol-1].

v_m:Solubilité de la phase dispersée [mol.m-3].

s_∞ : Coefficient de diffusion [m^2.s].

γ : Tension interfaciale [N.m].

T : Température [K].

R : constante de gaz parfaits [J.mol-1.K-1].

I.7.4. La coalescence

La coalescence aboutit à une rupture irréversible de l'émulsion, et à une éventuelle séparation d'une partie de la phase huileuse. La coalescence fait suite au rapprochement de deux ou plusieurs gouttelettes, puis l'amincissement suivi de la rupture du film mince de la phase continue situé entre les gouttelettes **[41, 42,43]**.

I.7.5. Coagulation

Lorsque le potentiel d'interaction dans un système devient assez important pour dépasser la barrière énergétique décrit dans la théorie DLVO. Les gouttes forment des agrégats ou les distances internes sont de l'ordre de dimensions atomiques. Cependant, la coagulation dans une émulsion peu concentrée, est divisée en deux processus fondamentaux : le rapprochement de particules et l'éventuel contact et adhésion entre elles **[44]**.

I.8. Formulation des émulsions

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

I.8.1. Choix du type d'émulsion le mieux adapté

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

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

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

Ces émulsions correspondent à des cas très particuliers, relativement peu fréquents **[45]**.

I.8 .2. Choix de l'agent émulsionnant

Pour les émulsions à très faible teneur en phase dispersée, on a recours à des agents tensioactifs ioniques qui stabilisent le système par la charge électrostatique qu'ils apportent à l'interface gouttelettes émulsionnées – phase continue. Dans ce cas, on doit obtenir une émulsion dont les gouttelettes ont des dimensions très petites.

Lorsque la teneur en phase dispersée augmente, la formation d'un film protecteur à l'interface particule – phase continue par adsorption de l'agent émulsionnant devient le facteur prépondérant de stabilisation. Se sont les émulsionnants non ioniques qui sont les plus aptes à former ce film protecteur aux interfaces.

En règle générale. Un mélange d'agents émulsionnants, soit deux non ioniques.
Soit un non ionique plus un ionique, est plus efficace qu'un seul produit pour stabiliser une émulsion.

La répartition des agents émulsionnants dans chaque phase, en fonction des solubilités semble jouer un rôle important dans la stabilisation de l'émulsion **[45]**.

I.9. Caractérisation d'une émulsion

Quatre critères principaux permettent de caractériser une émulsion : sens, taille et distribution de taille des gouttes (granulométrie), stabilité et rhéologie.

I.9.1. Sens de l'émulsion

Une émulsion peut être à eau externe (H/E) ou a huile externe (E/H).L'aspect qu'offre le système dans l'un et l'autre cas n'est cependant pas toujours très différent, bien que des techniques sensorielles (aspect brillant, toucher gras, dilution dans l'eau, dissolution du bleu de méthylène) renseignent rapidement le formulateur expérimenté. Pour lever toute ambigüité sur le sens d'une émulsion, il convient de réaliser une mesure de conductivité à l'aide d'un conductimètre où dans un petit dispositif spécifique [**46**].

I.9.2. Stabilité de l'émulsion

La stabilité d'une formulation couvre plusieurs aspects :

A. Stabilité physique

L'émulsion ne doit pas montrer de démixtion. Une démixtion peut être provoquée par de la coalescence **(**on recueille de la phase dispersée**)** ou par un phénomène de crémage/ sédimentation **(**la phase continue apparait mais la phase interne peut être redispersée**)**. La stabilité physique inclut aussi une invariance du comportement rhéologique et de la granulométrie **[46]**.

B. Stabilité chimique

Aucun des composants de l'émulsion ne doit participer à une réaction chimique pouvant soit modifier de manière grave la stabilité physique, soit perturber les propriétés applicatives (aspect, couleur, odeur, efficacité) **[46]**.

C. Stabilité microbiologique

La formulation ne doit pas être un milieu de culture pour levures, moisissures et germes bactériens, au risque de se dégrader (modification de viscosité, de couleur, d'odeur, démixtion), mais surtout pour éviter tout problème applicatif. La stabilité microbiologique est obtenue par une sélection rigoureuse de conservateurs **[46]**.

I.9.3. Taille et distribution de taille des gouttes (granulométrie)

Plusieurs facteurs influencent la taille et la distribution des globules au cours de l'émulsification à savoir :

- **La nature et la concentration du tensioactif**

Ces deux paramètres sont responsables de la réduction de la tension interfaciale, la formation d'un film condensé à l'interface et l'apparition d'une potentielle électrocinétique à la surface des particules. Ces effets provoquent la formation d'une barrière énergétique souvent suffisante pour empêcher le rapprochement des gouttelettes formées **[47]**.

❖ **La salinité**

Les sels minéraux solubles interviennent essentiellement sur les interactions électrostatiques en diminuant la répulsion entre les gouttelettes d'eau et la rigidité à l'interface. De plus, ils améliorent les possibilités de solubilisation de la phase organique qui se traduit par une augmentation du domaine d'existence des microémulsions par la présence en faible quantité d'autres sels, alors qu'un excès réduit l'ionisation des molécules tensioactives et donc l'existence des gouttelettes de faible granulométrie**[47]**.

I.9.4. Rhéologie des émulsions

La considération des propriétés rhéologiques des émulsions, constitue le meilleur moyen pour étudier l'influence des paramètres de formulation des émulsions d'une part, et de l'influence du procédé de leur fabrication, d'autre part. C'est aussi une méthode de contrôle de la reproductibilité et de l'appréciation globale des changements qui se produisent au sein des émulsions.

Les méthodes rhéologiques appliquées à l'étude des systèmes émulsionnés font souvent appel aux mesures sous cisaillement continu, à l'aide de viscosimètre à cylindres coaxiaux ou à plateaux et cône. La plupart des émulsions, à l'exception des systèmes dilués, ont un comportement viscoélastique aux faibles vitesses de cisaillement. Celui-ci est dû à l'état de floculation des globules et/ou aux structures cristallines responsables de la consistance **[47]**.

I.10. Facteurs de déstabilisation

En résumé, la stabilité d'une émulsion est favorisée par une combinaison de facteurs incluant des critères purement géométriques, des propriétés physiques de chacune des phases, des propriétése l'émulsifiant et les performances du procédé. Certains facteurs de déstabilisation sont liés à la migration des gouttelettes:

- une proportion élevée de phase dispersée (mais la valeur de la fraction volumique φ peut être imposée) ;
- une grande différence de masses volumiques entre les phases.
- une faible viscosité de la phase continue.
- une taille moyenne des gouttelettes assez élevée.

Une large distribution de tailles de gouttes (DTG) est défavorable à cause du mûrissement d'Ostwald **[48]**.

I.11. Examen de la nature des émulsions

I.11.1. Examen macroscopique

Ce test est basé sur les critères suivants :

- ✓ **Aspect :** il dépend de la nature des phases constituantes et de l'état du principe actif, il peut être brillant, satiné ou mat ou bien transparent, translucide ou opaque.
- ✓ **Consistance :** elle revêt différents qualitatifs, il est possible par exemple de décrire une rigidité compacte ou filante ou une gélification, ferme ou tremblante.
- ✓ **Homogénéité :** elle est primordiale et doit être vérifié au niveau de l'aspect qui est lisse ou granuleux et de la couleur **[49]**.

I.11.2. Examen microscopique

La microscopie optique est une technique très utile pour l'étude des émulsions. Il constitue un excellent moyen pour suivre la stabilité de ces systèmes lors du vieillissement. La microscopie optique est une méthode d'analyse usuelle pour la multiplicité des systèmes. Cette méthode permet d'avoir une idée sur la taille des globules aqueux internes souvent de l'ordre du micromètre **[50]**.

I.11.3. Détermination le sens des émulsions

A. Méthode de dilution

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

B. Méthode de coloration

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

C. Méthode de mesure de la conductivité électrique

La conductivité électrique est celle de la phase continue. L'émulsion est conductrice de l'électricité si elle est de type H/E, et non conductrice si elle est de type E/H **[51]**.

I.11.4. Contrôle de stabilité

Le contrôle de la stabilité est complété par des essais de conservation à l'étuve à différentes température.

- ❖ **Stabilité à la centrifugation**

Cette détermination est utilisée comme test prévisionnel de stabilité des émulsions par de nombreux auteurs, fixant une limite d'un certain nombre de tours/minute pour lesquelles aucun phénomène d'instabilité n'est apparu (déphasage ou crémage) **[51]**.

❖ **Stabilité aux températures élevées de stockage**

Les échantillons sont stockés à des températures et pendant des durées définies suivant une procédure bien établies .Les températures du stockage variée généralement entre 5 et 55°C pendant des périodes allant de 3 mois, 6mois, 1an, et peuvent aller jusqu'à 4ans **[52]**.

I.11.5. Contrôle microbiologique

Les émulsions de type H/E peuvent être contaminées puisqu'elles contiennent des hautes teneurs en eau qui favorise la prolifération bactérienne **[51]**.

I.11.6. Détermination de pH

Ce contrôle n'est pas spécifique. Cette détermination se fait avec des réactifs colorés ou des pH mètres **[53]**.

I.12. Application des émulsions

Plusieurs produits industriels consistent en des émulsions, dont les plus répandus sont **:**

✓ **En agroalimentaire:** on retrouve les émulsions sous formes de mayonnaises, de crèmes, de desserts et de boissons.

✓ **Dans les produits de soin personnel et les cosmétiques**, les émulsions se trouvent sous forme de crèmes, de lotions, de sprays et de crèmes solaires.

✓ **Le domaine des peintures** aussi compte des émulsions parmi ses produits, tels que les résines et latexes.

✓ **En génie civile** on retrouve les bitumes.

✓ **En pharmaceutique**, comme les anesthésiques, émulsions lipidiques, les émulsions multiples **[54]**.

Par exemple, une émulsion E/H peut être utilisée pour améliorer et contrôler la libération d'un médicament injecté par voie intramusculaire (IM). Inversement une émulsion H/E sera utilisée comme transporteur de médicaments par voie intraveineuse (IV) **[55]**.

I.13. Conclusion

La facilité avec laquelle on peut fabriquer une émulsion masque la complexité des phénomènes en jeu. Cette complexité pourrait laisser penser qu'il est plus aisé de travailler par essais-erreurs lors du développement d'un produit émulsionné. En fait, même au niveau du laboratoire de recherche appliquée ou de développement, une connaissance minimale des mécanismes principaux qui déterminent la taille des gouttelettes et la stabilité à long terme de l'émulsion est d'une utilité incontestable.

En résumé, la stabilité d'une émulsion est favorisée par une combinaison de facteurs incluant des critères purement géométrique, des propriétés physiques de chacune des phases, des propriétés de l'émulsifiant et les performances du procédé.

CHAPITRE : II

II.1. Introduction

Dans une émulsion, la membrane d'huile est le lieu principal des échanges avec le milieu extérieur. Sa nature physico-chimique influence les temps de destruction du matériau. De plus, la nature de la membrane va définir les propriétés de surface des colloïdes et donc la stabilité cinétique de l'échantillon. Les émulsions cristallisables dans lesquelles l'huile liquide est remplacée par une autre phase solide présente plusieurs applications telles que la production de beurre ou de margarine **[56]**.

Nous présenterons dans ce chapitre les émulsions cristallisables. Les différents paramètres contrôlant la formulation ainsi que les processus de destruction du matériau seront présentés.

II.2. Définition de la cristallisation

La cristallisation, par définition, est un changement d'état qui conduit, à partir d'une phase gazeuse ou liquide (solution ou bain fondu), à un solide appelé cristal, de structure régulière et organisée. Les mécanismes sont régis par deux paramètres de base : la concentration et la sursaturation **[2]**.

II.3. Les modes de cristallisation

Plusieurs approches sont utilisées :

- **Cristallisation à partir d'une phase vapeur,** sublimation suivie par une condensation solide.
- **Cristallisation à partir d'un milieu fondu,** fusion suivie par une solidification.
- **Cristallisation à partir d'une solution :**

1- Cristallisation par refroidissement, l'abaissement de la température de la solution provoque la diminution de la solubilité du produit en solution ce qui induit sa cristallisation.

2- Cristallisation par évaporation, l'évaporation du solvant provoque l'augmentation de la concentration du produit en solution ce qui induit sa cristallisation. C'est cette méthode qui est utilisée dans les marais salants.

3- Cristallisation par relargage, l'addition d'un sel ou d'un contre-solvant (qui ne dissout pas ou peu le produit à cristalliser) miscible avec le solvant provoque le relargage du produit en solution ce qui induit sa cristallisation. Idéalement, le contre-solvant solubilise les impuretés **[57]**.

II.4. Les mécanismes de la cristallisation dans les émulsions

Le mécanisme de cristallisation dans les émulsions se révèle toutefois bien plus complexe que ne le laisse sous-entendre cette vision probabiliste de la cristallisation.

D'autres mécanismes vont effectivement intervenir dans le cas particulier où la matière cristallisable est finement divisée. Ainsi, la nucléation à l'interface entre la matière cristallisable dispersée et la phase continue est souvent favorisée.

Les molécules tensio-actives adsorbées à l'interface vont pouvoir servir de point de nucléation pour la cristallisation.

Si la partie hydrophobe du tensio-actif a une structure similaire à celle de l'huile, elle peut augmenter le taux de nucléation **[58,59]**.

II.5. Les émulsions cristallisables

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

II.5.1 Cristallisation de la phase huile

La cristallisation partielle ou totale dans les gouttes d'une émulsion leur confère des propriétés très variables en fonction de la température.

La cristallisation modifie la surface des gouttes (apparition de rugosité) et entraîne des instabilités spécifiques et/ou des modifications rhéologiques parfois spectaculaires comme le passage d'un état fluide à un état solide**.**

En plus, cet état solide de l'huile réduit la diffusion moléculaire et permet d'envisager la prolongation de la libération du principe actif dans le milieu environnant**.** Cependant, la nature lipidique de la matrice est aussi source d'instabilités**.**

Dans un premier temps, nous proposons d'étudier les mécanismes qui régissent la cristallisation dans une phase volumique. Puis nous nous intéresserons à la croissance de cristaux dans les gouttes d'émulsion **[60]**.

II.5.1.1. Cristallisation en phase volumique

Le premier stade de la cristallisation est la formation d'un nucléus tridimensionnel, c'est- à-dire un groupe de molécules présentant une structure ordonnée, dans la phase liquide. La seconde étape correspond à l'accroissement des faces du cristal. Avant qu'un système ne commence à cristalliser, la présence dans la solution initiale d'un nombre suffisant de corps solides appelés germes ou nucléus est nécessaire.

Ces corps agiront alors comme des centres de cristallisation. La nucléation peut se produire spontanément ou peut être induite artificiellement.

A. La nucléation

Le phénomène de nucléation est typiquement décomposé en deux mécanismes :

Primaire (lorsqu'il n'y a aucun cristal présent dans la solution mère) et secondaire (lorsque des cristaux sont déjà présents dans la solution). La nucléation primaire peut avoir lieu via la voie homogène ou la voie hétérogène. On parle de nucléation homogène lorsque la structuration du cristal repose sur l'accrétion spontanée et aléatoire de molécules.

La nucléation hétérogène implique la présence d'impuretés qui vont promouvoir la formation du nucléus (figure II.1) **[61,62]**.

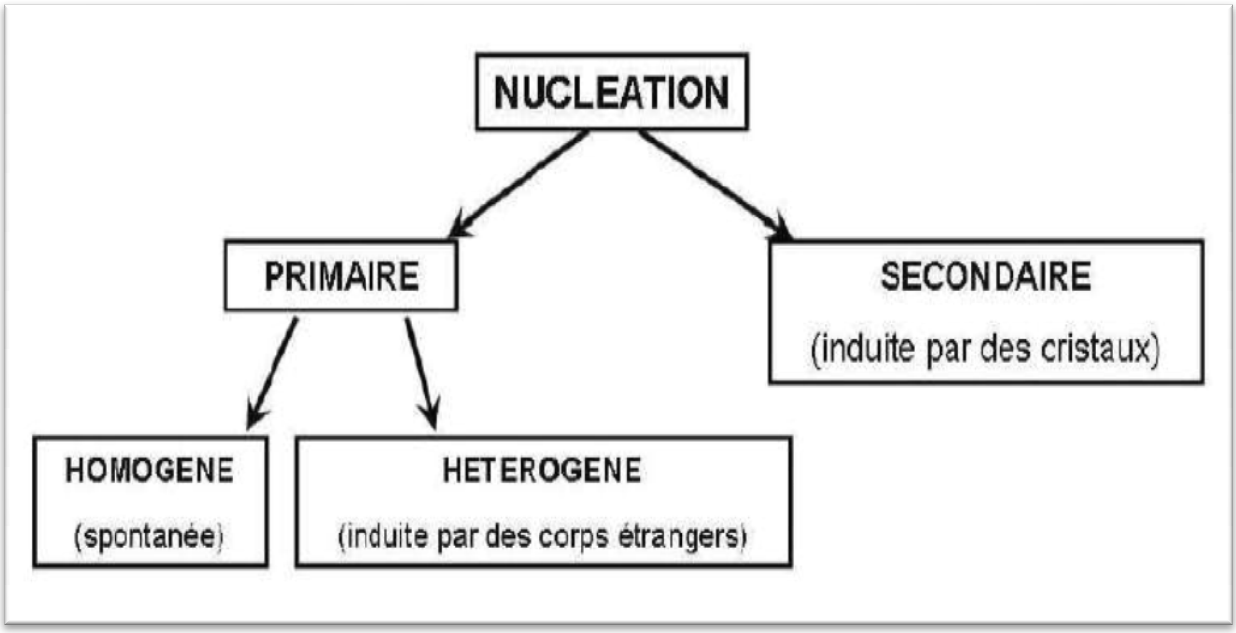


Figure. II.1 Les différents mécanismes de nucléation **[60]**.

A.1. Nucléation primaire

✓ **Nucléation homogène**

On peut considérer la nucléation d'un germe de cristallisation comme une réaction où *n* molécules passent de l'état liquide à l'état solide :

$$nAl \longrightarrow nAs \qquad \text{(II.1)}$$

Où *Al* représente les molécules à l'état liquide et *As* les molécules à l'état solide. Le germe se forme dans un milieu continu et sa composition (densité) est nécessairement différente de la phase continue. La variation d'enthalpie libre associée à la transformation (II.1) peut donc être vue comme la somme de deux contributions de signe opposé :

$$\Delta G = \Delta Gv + \Delta Gs \qquad \text{(II.2)}$$

Où ΔGv est la variation d'enthalpie libre liée au changement d'état et ΔGs représente l'énergie de surface du germe. Lors d'un refroidissement, l'enthalpie libre d'une phase solide est plus basse que celle d'un liquide, d'où $\Delta Gv < 0$. Mais la transition de phase est limitée par la difficulté à former un petit cristal qui servira de germe au processus de cristallisation.

En effet, la création d'un nucleus implique la formation d'une interface entre les deux phases liquide et cristalline. Cette création de surface coûte de l'énergie : $\Delta Gs > 0$. Si l'on considère la transformation de *n* molécules d'un soluté passant de l'état liquide à l'état solide pour former un germe assimilé à une sphère de rayon *r*, la relation (II.2) devient alors :

$$\Delta G = \eta \Delta \mu^{\circ}_{sl} + \gamma_{int} 4\pi r^2 \qquad \text{(II.3)}$$

Où $\Delta\mu^{\circ}_{sl}$ est la variation de potentiel chimique lors du passage à l'état solide et γ_{int} la tension interfaciale entre le solide et le liquide **[61]**.

✓ **Nucléation hétérogène**

La nucléation homogène demeure un phénomène assez rare. En effet, la majorité des produits utilisés expérimentalement ou industriellement ne sont jamais complètement purs (présence de particules, de poussières, de parois du récipient...).

Les impuretés vont jouer un rôle important dans le mécanisme de nucléation. Il est assez fréquent d'observer que des grands volumes d'une même substance cristallisent plus rapidement que des faibles volumes.

La raison est que, plus le volume est grand, plus il y a de chances qu'il soit contaminé par des particules actives, ou hétéro nucléus.La taille de ces corps étrangers est un paramètre important, et généralement les hétéro nucléus les plus actifs auront une taille comprise entre 0,1 et1µm.

Comme la présence de particules actives ou de surfaces peut accélérer le phénomène de nucléation, la variation d'enthalpie libre associée à la formation d'un nucleus dans des conditions hétérogènes $\Delta G'_{crit}$, doit être inférieure à la variation d'enthalpie libre pour la nucléation homogène $\phi\ \Delta G_{crit}$: **[62]**

$$\Delta G'_{crit} = \phi\ \Delta G_{crit} \qquad \text{(II.4)}$$

A.2. Nucléation secondaire

Un système cristallisera plus rapidement, ou à des niveaux de surfusion plus faibles (à des températures plus proches de la température de cristallisation théorique), si des cristaux déjà formés sont présents ou délibérément ajoutés.

Le terme de nucléation secondaire est employé pour ce type particulier de comportement afin de le distinguer de la nucléation primaire décrite précédemment.

La nucléation secondaire peut se mettre en place suivant plusieurs mécanismes:

- La nucléation secondaire vraie, correspondant à la formation de nucléus sous l'effet d'interactions entre les cristaux et la phase liquide.
- La nucléation secondaire apparente où les cristaux d'ensemencement sont eux-mêmes la source de nucléus ; ces derniers sont en effet constitués par des débris cristallins formés au cours de la préparation des germes.
- La nucléation secondaire de contact par laquelle les nucléus résultent des chocs de cristaux entre eux ou avec les parois solides du récipient ou des éléments d'agitation (hélice par exemple). Ce mécanisme est probablement le plus important **[61, 62]**.

B. Croissance

Dès lors que des germes stables, de taille supérieure au rayon critique, se forment dans un milieu sursaturé, ils vont consommer l'excès de soluté en intégrant les molécules dans leurs réseaux cristallins. Les cristaux vont ainsi croître pour ramener le système vers l'état d'équilibre.

L'effet de la croissance est une augmentation de la masse des germes, donc de leur taille, l'importance de la croissance sur les autres phénomènes (nucléations, agglomération, brisure) déterminera la taille moyenne des cristaux.

L'intégration nécessite le passage de l'interface solide/liquide. Cela s'effectue en plusieurs étapes. Selon le phénomène limitant, différentes théories ont été proposées, seules certaines sont assez bien connues pour permettre la détermination d'une vitesse de croissance **[63]**.

II.5.1.2. Cristallisation en émulsion (à l'échelle colloïdale)

La cristallisation à l'échelle des gouttes de taille colloïdale est un phénomène complexe.

Le comportement polymorphique de la matière grasse en émulsion a fait l'objet de moins d'études que pour la matière grasse en phase continue.

La plupart des études s'accordent sur le fait que l'émulsification modifie le comportement des matières grasses au cours de la cristallisation, la dispersion de la phase grasse dans des gouttelettes conduit à une redistribution des impuretés catalytiques ce qui modifie le mécanisme de nucléation du système.

Ainsi, la cristallisation de la matière grasse en émulsion est souvent décrite par un mécanisme de nucléation homogène par opposition au mécanisme de nucléation hétérogène reporté pour la matière grasse en phase continue **[64]**.

Dans une phase macroscopique, les impuretés activent la nucléation de germes et la cristallisation se produit alors rapidement (nucléation hétérogène). En revanche, lorsque le système est divisé en gouttes d'émulsions, le nombre de gouttes est alors en général supérieur au nombre d'impuretés. De ce fait, une forte proportion de gouttes est dépourvue d'impuretés et cristallise, en apparence, selon un mécanisme de nucléation homogène.

Ceci peut expliquer les hauts niveaux de surfusion observés dans les émulsions. A titre d'exemple, une émulsion de n-hexadécane avec un diamètre de goutte de 0,8µm, ne cristallise totalement qu'après un mois à une température de 3,5°C alors que le point de fusion de cet alcane est de l'ordre de 18,2°C**.** On observe généralement que la cristallisation est d'autant plus lente que le diamètre des gouttes est faible **[65, 66]**.

❖ **Spécificité de la cristallisation en émulsion**

La cristallisation d'une émulsion est un processus commun ayant lieu dans la fabrication des émulsions de cires et de nombreuses émulsions de matières grasses pour les applications alimentaires.

Le confinement des gouttelettes permet également un contrôle du processus de cristallisation et des propriétés du matériau cristallin.

Deux situations peuvent se présenter, le premier cas est la dispersion d'une phase fondue en solution et la cristallisation revient à solidifier la phase dispersée, le second cas est la dispersion d'une solution contenant un soluté et la cristallisation permet d'obtenir des cristaux dans un milieu confiné.

II.5.2. Tempérage des émulsions

Le tempérage consiste dans un premier temps à amener une émulsion d'une température à laquelle l'huile est totalement liquide à une température plus faible à laquelle tout ou partie de l'huile est cristallisée.

Une fois la cristallisation achevée, l'émulsion est réchauffée à une température dite de tempérage pendant un temps donné, puis refroidie de nouveau (figure II.4).

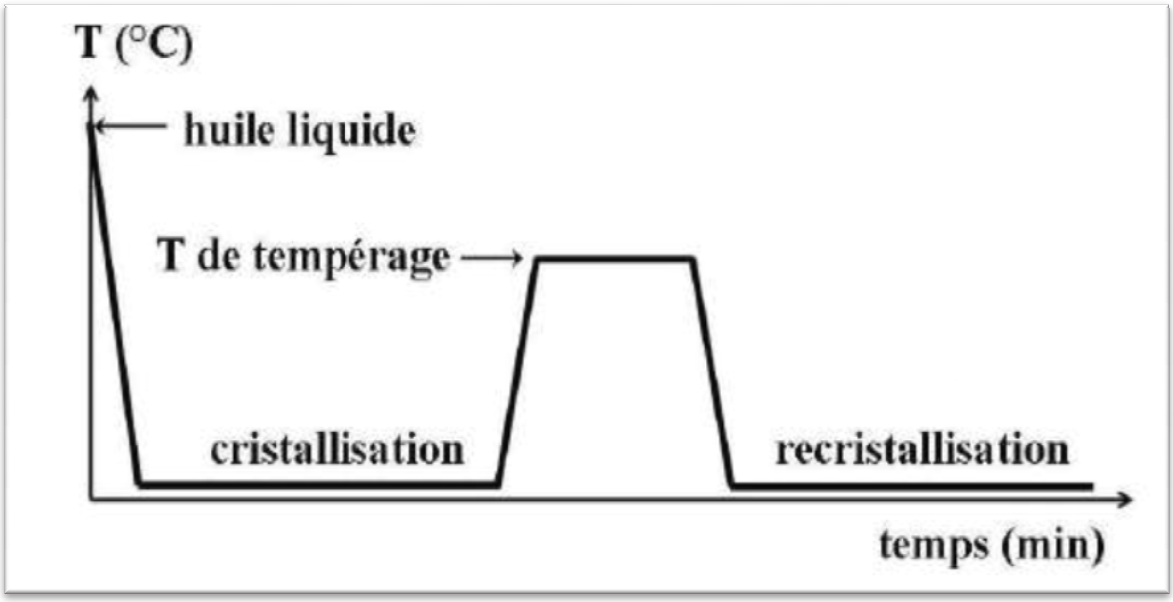


Figure. II.2. Principe de tempérage **[60]**.

Il a été observé que l'application de ce traitement thermique pouvait entraîner des changements dans la texture de l'émulsion **[67]**. Une étude récente, portant sur des émulsions à base de mélanges de triglycérides ou de paraffine, a clairement démontré que l'évolution de la texture (épaississement de l'émulsion) était provoquée par le phénomène de coalescence partielle **[68]**.

II.6. Mécanismes de destruction

La destruction des émulsions est généralement attribuée à plusieurs mécanismes distincts, il existe un mécanisme particulier, la coalescence partielle qui peut intervenir dans le cas où les gouttes d'émulsion sont cristallisées.

II.6.1. La coalescence partielle

La coalescence partielle est un phénomène qui a lieu lorsque la phase dispersée contient du matériel cristallisé. En présence de cristaux, les surfaces des gouttes peuvent présenter des irrégularités ou des pointes ; lorsque l'extrémité d'un cristal protubérant approche la surface d'une autre goutte, l'intégralité de la pression de contact est concentrée sur une petite zone (La « pointe » du cristal). Cette pression est souvent alors suffisante pour percer l'interface.

On parle de coalescence partielle car le taux de cristaux présents dans la phase dispersée est généralement suffisant pour empêcher la relaxation de forme et préserver la forme initiale des gouttes (figure II.3).

De nombreux auteurs ont étudié ce phénomène et ses conséquences sur l'évolution des émulsions. La majorité de ces études a été menée dans le domaine de l'industrilaitière. En effet, les émulsions laitières possèdent une phase dispersée partiellement cristallisée aux températures de conservation usuelles (4°C).

De plus, la coalescence partielle est le phénomène à l'origine de la formation de la structure de la crème Chantilly et des autres produits foisonnés à base d'émulsions cristallisables comme les crèmes glacées10 **[69,70]**.

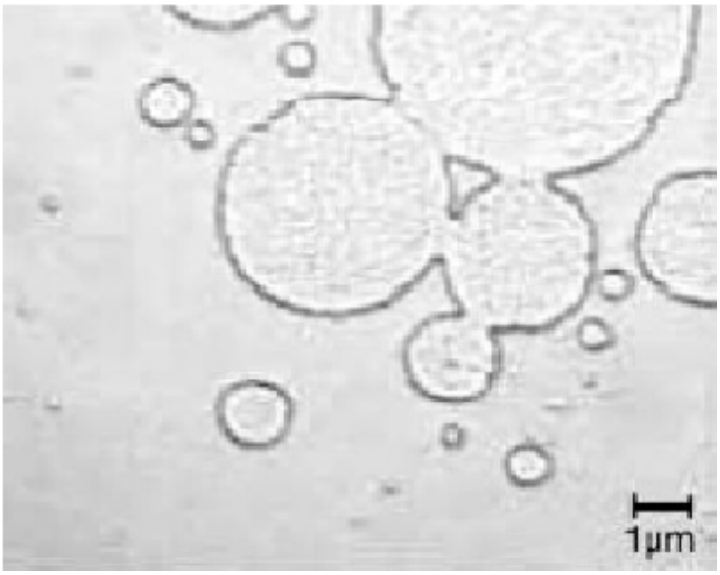


Figure. II.3 Gouttes partiellement coalescées observées par microscopie optique sous lumière polarisée **[71]**.

Le phénomène de coalescence partielle est souvent décrit comme un mécanisme à trois étapes:

1. **Le rapprochement entre deux gouttes** favorisé par l'agitation thermique ou par l'application d'un cisaillement.

2. Le perçage de l'interface Les cristaux percent le film qui sépare deux gouttes. Il est nécessaire que la distance entre les gouttes soit assez petite pour permettre cette perforation.

3. Le mélange de l'huile qui correspond à une fuite de l'huile liquide résiduelle qui mouille ainsi le cristal. Ce mouillage permet un élargissement du lien qui vient de se former entre les gouttes.

Dès qu'un cristal atteint la phase huile d'une autre goutte, la coalescence partielle est inévitable car le cristal est préférentiellement mouillé par l'huile plutôt que par l'eau.

Cependant, malgré ce flux d'huile, la résistance mécanique du réseau cristallin de la goutte limite le mélange de l'huile et garantit le maintien de la forme des gouttes **[72]**.

La coalescence partielle est donc un phénomène irréversible mais qui ne conduira au déphasage que si la matière cristallisée est majoritairement fondue ; alors seulement, les gouttes partiellement coalescées relaxent leur forme pour constituer une goutte plus volumineuse **[73]**.

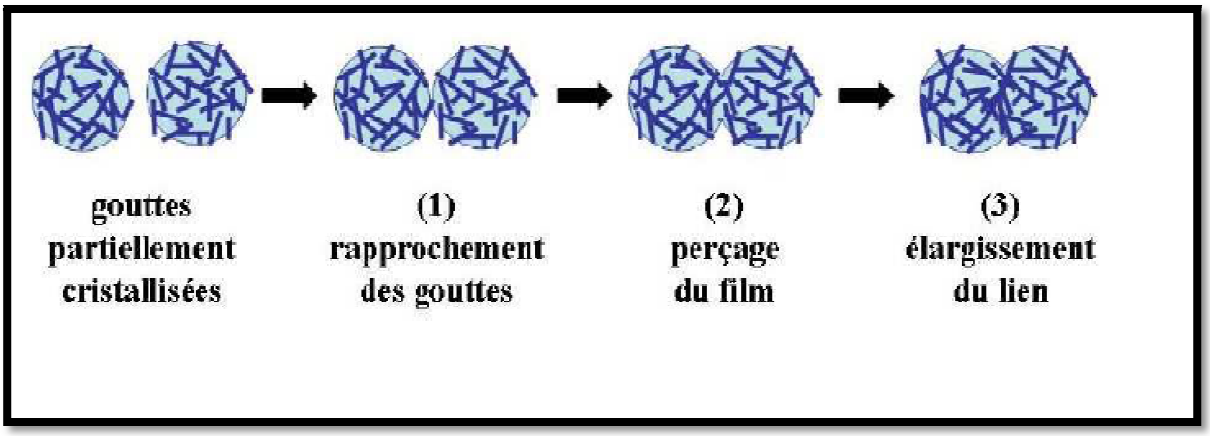


Figure. II.4 Etapes du processus de coalescence partielle **[60]**.

II.6.2. Les facteurs influençant à la coalescence

1-La concentration surfacique, d'une manière générale, moins la surface est couverte par les protéines, plus la coalescence est rapide **[74]**.

2- L'épaisseur de la couche protéique adsorbée à l'interface, les protéines formant des couches épaisses à la surface des gouttes sont plus efficaces pour prévenir la coalescence partielle **[73,75]**. Ainsi, les émulsions stabilisées par des caséines sont moins susceptibles à la coalescence partielle que celles stabilisées par des protéines du lactosérum.

II.7. Structure cristalline en émulsions

La structure des cristaux dans les émulsions est particulièrement importante, car on pense que cela affecte la stabilité de gouttelettes semi-cristallines à la coalescence partielle. Ollivon Et al ont développé un nouvel instrument combinant diffraction des rayons X et analyse thermique sensible Sur un seul échantillon.

Cette technique a été particulièrement important dans l'étude de la cristallisation de graisses émulsionnées et révèle des changements subtils dans Forme polymorphe à mesure que la transition de phase se déroule.

Les données de diffraction des rayons X révèlent que si les structures vues dans la graisse émulsifiée sont semblables à la masse grasse, les cristaux rapidement refroidis sont plus désordonnés dans l'émulsion, vraisemblablement en raison des contraintes physiques de la gouttelette. L'effet des gouttelettes était très important vu dans les formes cristallines moins stables.

L'idée que plus les cristaux rigides, sont moins déformés par la présence d'une surface peut être pertinente pour comprendre quel cristal les formes peuvent pénétrer dans la couche interfaciale et provoquer une coalescence partielle. Les cristaux plus rigides sont Plus capables de surmonter la flexion imposée à la surface par la pression de Laplace. Ce serait intéressant Pour examiner l'effet de la taille des particules sur le trouble cristallin. **[76-77]**.

Les mêmes chercheurs ont noté plus de différences entre les graisses en vrac et émulsionnées ont été refroidies lentement (-0.15 °C min^{-1}) **[78]**.

II.8. Emulsions doubles cristallisables

Plus récemment, le comportement sous écoulement d'une émulsion à base d'huile cristallisable, composée d'un mélange de cires dont les points de fusion varient de -20°C à +30ºC a été étudié.

L'émulsion est de type eau/huile/eau, c'est-à-dire que les gouttes d'huile dispersées renferment elles-mêmes des petites gouttes de phase aqueuse. Ce type d'émulsion trouve des applications dans le domaine pharmaceutique, en particulier pour l'encapsulation de principes actifs contenus dans les petites gouttes d'eau internes.

La viscosité de l'émulsion soumise à une vitesse de déformation constante augmente de façon drastique après une période d'induction. A la température de l'expérience, la phase huile est partiellement cristallisée. Les auteurs ont montré que cette augmentation de viscosité était due à la formation d'amas de gouttes connectées par coalescence partielle. Ces amas croissent à travers l'échantillon et confèrent aux matériaux les propriétés viscoélastiques caractéristiques d'un gel. **[79]**.

II.9. Les huiles cristallisables

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, à température ambiante, se trouvent respectivement sous forme liquide, semi-solide et solide. Des substances synthétiques peuvent aussi être utilisées (tableau II.1.) **[80]**.

Tableau II.1. Exemples d'ingrédients de la phase huileuse **[80]**.

origine	**Cires**	**Graisses**	**huiles**
Animale	-Cire d'abeille -Blanc de baleine	Lanoline	Huile de baleine, de foie de requin
Végétale	-Cire de carnauba	Beurre de cacao Beurre de karité	Huile d'arachide, d'olive, d'amande, de soja…..
Minérale	-paraffine	Vaseline	Vaseline paraffine
Synthétique	-Esters gras	Esters gras	Esters et alcools gras Huile de silicone

II.9.1. Les paraffines

A.1. Définition

Les paraffines constituent une classe de composés hydrocarbonés saturés qui possèdent une faible réactivité chimique (du latin «parumaffinis»:qui a peu d'affinité) dont la formule chimique générale est C_nH_{2n+2} avec n variant entre 15 et 70. Elles regroupement des molécules comme les alcanes a chaine droite (paraffines linéaires), a chaine ramifiée (iso-paraffines) ou cycliques saturées (cyclo-paraffines).

La forte proportion de chaines droites leur permet de cristalliser et leur point de fusion est inférieur à 70°c, par opposition aux cires, de structure chimique identique mais de point de fusion supérieur à 70°c **[81]**.

Les paraffines et cires sont naturellement présentes dans le pétrole et se retrouvent ainsi au sein du bitume dans des quantités qui dépendent de l'origine du brut et du procédé de raffinage.
On distingue les paraffines constituées d'alcanes linéaires (n-alcanes) et celles constituées d'alcanes ramifiées (iso-alcanes), soit :

✓ **Les paraffines liquides** ou fluides (paraffinum perliquidum), (n = 8 à 19) dont la viscosité est de 25 à 80 mPa.s ;



Figure. II.5 Photo d'une paraffine fondue **[82]**.

✓ **Les paraffines huileuses** ou pâteuses (paraffinum subliquidum), dont la viscosité est de 110 à 230 mPa.s ;

✓ **Les paraffines solides** (paraffinum solidum), cires (n = 20 à 40) dont la température de figeage (solidification) se situe entre 50 et 62 °C.

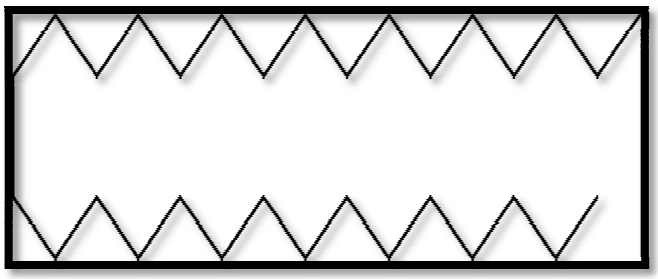


Figure II.6 L'hydrocarbure $C_{31}H_{64}$ est un composant typique de la cire de paraffine **[82]**.

Les alcanes linéaires (n-alcanes) sont les éléments dominants dans les paraffines solides, tandis que les alcanes ramifiés (iso-alcanes) dominent dans les micros cires blanches, assez transparentes et inodores, la paraffine fond entre 40 et 71 °C :

- Paraffine solide : entre 50 et 60 °C ;
- Paraffine liquide : environ 45 °C **[82]**.



Figure II.7 Granulés de cire de paraffine **[82]**.

A.2. Caractéristiques

La paraffine est un dérivé pétrochimique qui présente une série d'hydrocarbures saturés, chimiquement inertes, stables, contenus dans les huiles minérales. Le tableau II.2 représente la composition de cire de paraffine **[83]**.

Tableau II.2. Composition de la cire de paraffine **[83]**.

Composition de paraffine	pourcentage
Huiles	85%
Lidocain	15%
D'alcool (à titre antiseptique)	15%

II.9.2. La cire d'abeille

A.1. Définition

La cire d'abeille (nom scientifique : cera alba) est réalisée à partir des écailles blanches et transparentes qui apparaissent à l'ouverture des quatre glandes cirières situées de chaque côté de l'abdomen de l'abeille.

La nouvelle cire est d'abord limpide et incolore, devenant opaque après la mastication et l'adultération avec le pollen par les abeilles ouvrières de la ruche. En outre, la cire devient progressivement plus jaune ou brun par l'incorporation d'huiles de pollen et de propolis .

Les écailles de cire ont une épaisseur d'environ 3 mm et une épaisseur de 0,1 mm, et environ 1100 sont nécessaires pour former un gramme de cire.

Pour que les abeilles cirières sécrètent de la cire, la température ambiante dans la ruche doit être de 33 ° C à 36 ° C. Les cirières consomment 8 kg de miel pour pouvoir produire 1 kg de cire mais ce kilo de cire permettra ensuite de bâtir assez d'alvéoles pour contenir 27 kilos de miel **[84]**.



Figure II.8 La cire d'abeille **[85]**.

A.2. Caractéristiques

La cire d'abeille est une composition complexe de plus de 300 composants, chimiquement elle se compose principalement d'esters d'acides gras et de divers alcools à longue chaine. Le tableau III.2 représente quelques composantes de la cire d'abeille en pourcentage **[85]**.

Tableau II.3 Les compositions typiques de la cire d'abeille en pourcentage.

Composition typique de la cire	Pourcentage
Hydrocarbures	14%
Monoesters	35%
Diesters	14%
Triesters	3%
hydroxy monoesters	4%
hydroxy polyester	8%
acide d'esters	1%
acide de polyester	2%
Acides	12%
Alcool	1%
Non identifié	6%

La cire d'abeille peut se conserver très longtemps. Sa transformation est simple, un procédé de chauffage et de filtrage suffit à préparer la cire, qui peut être vendue en petits morceaux sans protection particulières. Toutefois ce procédé simple n'assure pas que la cire soit dénuée d'impuretés : en effet, la cire d'abeille présente une forte affinité pour les polluants industriels et les pesticides **[85]**.

II.10. Conclusion

La cristallisation conduit à la formation de cristaux de petites tailles conduisant à la formation d'aspérités à la surface des gouttes.

La connaissance du comportement de produits alimentaires contenant de la matière grasse cristallisée émulsionnée (margarine, beurre, crème chantilly, crèmes glacées...) est fondamentale pour la maîtrise des propriétés texturales et organoleptiques des produits finis.

En particulier, dans les produits foisonnés (crèmes glacées, crème chantilly) dans lesquels la matière grasse se trouve dans un état cristallisé, la coalescence partielle est un élément déterminant de la stabilisation de la phase dispersante **[86].**

PARTIE EXPÉRIMENTALE

III.1. Introduction

L'objectif de cette étude a été de formuler et caractériser des émulsions cristallisables E/H à base de cire de paraffine ou de cire d'abeille. Deux huiles liquide ont été utilisées l'huile de paraffine et l'huile d'olive. Les émulsions formulées ont subi différents tests de stabilité à différentes températures de stockage et à différentes vitesses de centrifugation. Afin d'évaluer de manière qualitative la morphologie des globules gras et des gouttelettes d'eau internes et d'identifier certaines instabilités comme la coalescence ou l'inversion de phase, une analyse microscopique des différentes formulations ont été effectué. Pour mieux comprendre le comportement rhéologique des émulsions obtenues, des mesures de la viscosité apparente ont été réalisés.

III.2. Produits et matériels

III.2.1. Produits

a. Phase aqueuse

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

b. Phase huileuse

Deux huiles ont été utilisées sans purification additionnelle, l'une est dans l'état solide (La cire de paraffine ou la cire d'abeille) et l'autre dans l'état liquide (huile de paraffine ou huile d'olive).

- **Huile de paraffine**

L'huile de paraffine est un mélange d'hydrocarbures purifiés, séchés, saturés. Elle est utilisée à des fins cosmétiques et pharmaceutiques. Elle est une composante de toutes les crèmes, sauf celles basées sur la glycérine- base de déshydratation. Elle sert comme couche protectrice de crème pour qui n'assèche pas la peau. Elle est également utilisée à des fins médicales contre constipation. Dans l'industrie alimentaire elle est utilisée pour la lubrification des machines.



Figure III.1 Huile de paraffine.

- **Huile d'olive**

L'huile d'olive est la matière grasse extraite des olives, de couleur jaune et de pH égale à 6.70. L'huile d'olive utilisé dans notre étude a été achetée du marché local de Médéa.



Figure III.2 L'huile d'olive

- **Cire de paraffine**

On a utilisé la paraffine en bloc (1 kg) de couleur blanche, de marque Riedel-de Haën® d'origine allemand, son point de fusion est entre 55-60°c.



Figure III.3 cire de paraffine.

- **Cire d'abeille**

La cire d'abeille utilisée a été également achetée du marché local de Médéa. C'est un produit 100% naturel de couleur marron d'une odeur miellée. Cette cire a été utilisée directement sans traitement (sans purification).



Figure III.4 cire d'abeille.

III.2.2. Matériels

Le matériel utilisé est disponible au niveau du **SAIDAL** (laboratoire physico-chimique) et du Hall de technologie (Université de Médéa).

- **Balance électrique**

La balance est un instrument de mesure et d'analyse de marque Mettler-Toledo, utilisés dans la recherche scientifique, les laboratoires pharmaceutiques, le contrôle qualité, ainsi que dans les industries pharmaceutique, chimique, alimentaire et cosmétique la valeur maximale peser est 220g.

- **Homogénéiseur**

L'homogénéiseur utilisé est un Ultra Turrax® T25. C'est un instrument de dispersion et d'homogénéisation pour la préparation de solutions, de suspensions et d'émulsions. Rapide et efficace est capable de produire des tailles de particules ou gouttelettes de 2 à 5 microns de volumes pouvant aller jusqu'à 2L. Equipé d'un affichage de vitesse digital est variable de 1000 à 50000 tour par minute et de 3 paliers d'arbre différents dans sa version standard.

- **pH mètre**

Le pH-mètre utilisé est du type sartorius® constitué d'un boîtier électronique permettant l'affichage de la valeur numérique du pH et la température et d'une sonde de pH constituée d'une électrode de verre.

- **Conductimètre**

Le conductimètre utilisé est de type WTW®. C'est un appareil simple et fiable à compensation de température, mesure de conductivité précise dans les applications de laboratoire avec appareils, aussi pour les mesures selon la pharmacopée.

- **Centrifugeuse**

La centrifugation permet la séparation des composés d'un mélange en fonction de leur différence de densité en les soumettant à une force centrifuge. Le mélange à séparer peut être constitué soit de deux phases liquides, soit de particules solides en suspension dans un fluide (par exemple : une émulsion). La vitesse de rotation est de l'ordre 1000 à 6000 tr/min suivant le rayon des rotors.

- **Microscope**

Le microscope optique utilisé est de type (OLYMPUS®).Il est muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions (ce qui caractérise son grossissement) et de séparer les détails de cette image (avec un objectif ×100).

- **Viscosimètre**

Pour déterminer la viscosité on utilise un viscosimètre Brookfield®. On visse le rotor (numéro 2) d'après l'indice de viscosité présumé, on l'immerge dans le liquide jusqu'au trait de jauge (sur l'axe) en évitant la formation de bulles d'air, on vérifie que le rotor est bien vertical, on sélectionne la vitesse et on met l'appareil en marche, lorsque l'aiguille est stabilisée, on bloque celle-ci pour faire la lecture.

III.3. Méthode de préparation des émulsions E/H

Les émulsions E/H ont été préparées en additionnant la phase aqueuse (eau distillée) à la phase huileuse (huile de vaseline ou huile d'olive) contenant la cire (cire de paraffine ou cire d'abeille) sous agitation de 5000 tr/mn à l'aide d'un homogénieseur. Les deux phases ont été préalablement chauffées à 75 °C. L'agitation est maintenue ensuite jusqu'à température ambiante. La concentration en cire varie de : 5 à 20% en poids de la phase huileuse.

Le pourcentage de la phase aqueuse varie de 10 à 30% du mélange totale. Rappelons que le procédé de la préparation des différentes émulsions a été prise la référence **[87]**.

Le diagramme ci-dessous représente les principales étapes de préparation.

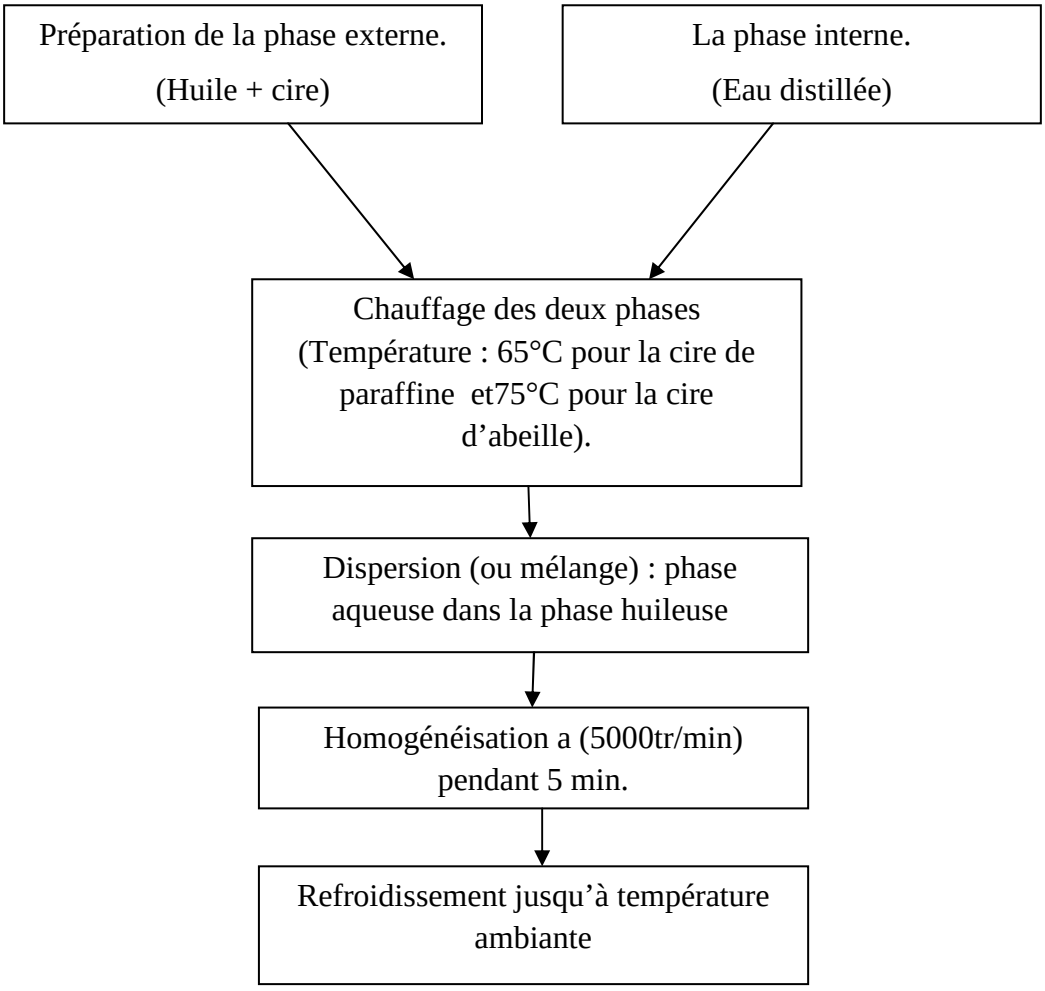


Figure III.5 Diagramme du procède de formulation des émulsions **[87]**.

III.4. Composition des émulsions E/H préparées

Afin d'étudier l'effet de la concentration des différents constituants ainsi que leurs natures sur la stabilité des émulsions cristallisables E/H, différentes émulsions avec différentes concentrations ont été préparées. La composition des émulsions formulées est représentée dans le tableau III.1.

Tableau III.1composition des émulsions cristallisable E/H à base de cire

Concentration en cire de paraffine ou d'abeille. (pourcentage en poids)	**Rapport E/H (g/g)**
5%	10/90
	20/80
	30/70
10%	10/90
	20/80
	30/70
15%	10/90
	20/80
	30/70
20%	10/90
	20/80
	30/70

III.5. Caractérisation physico-chimique des émulsions formulées

Les émulsions préparées ont été soumises à une série d'analyses physicochimiques, à savoir : l'aspect macroscopique et microscopique, le pH, la conductivité électrique, la viscosité et la stabilité thermique et par centrifugation. Toutes les mesures ont été effectuées directement après formulation à température ambiante (25°C) pour évaluer l'effet de chacun des paramètres de formulation sur l'existence et la stabilité de ces systèmes.

III.5.1 Caractérisation des émulsions à base de cire de paraffine

a. Emulsions formulées par l'huile de paraffine

- **Etat macroscopique**

Toutes les émulsions obtenues sont homogènes, laiteuses avec une viscosité variable en fonction de la concentration en cire sauf pour les formulations préparées avec 5% en cire qui ont présenté une séparation de phase directement après formulation comme le montre la figure III.6.

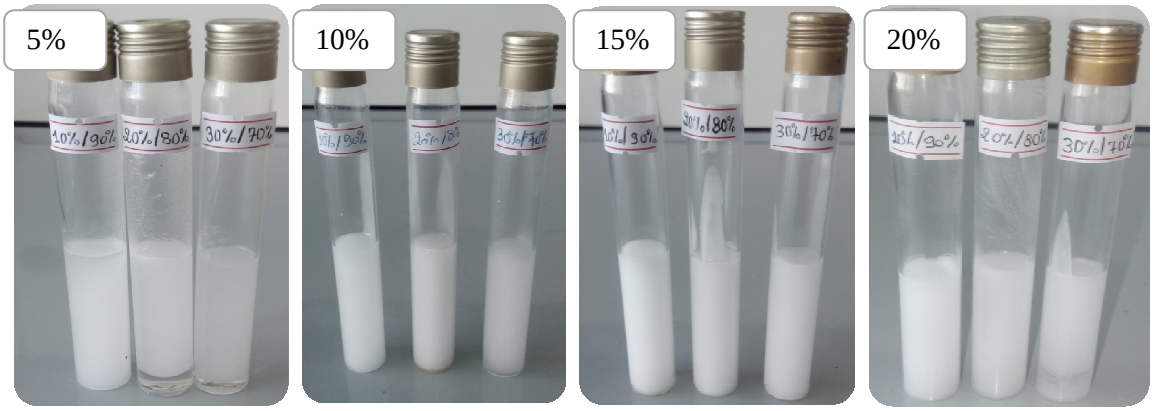


Figure III.6 Aspect macroscopique des émulsions à base de cire de paraffine et de l'huile de paraffine directement après préparation (rapport E/H : 10/90 ; 20/80 ; 30/70. Concentration en cire : 5, 10,15et 20%).

- **Etude microscopique**

L'examen microscopique a été réalisé à l'aide d'un microscope optique. Pour une meilleure dispersion de l'émulsion, l'échantillon a été placé entre une lame et lamelle. Les vues microscopiques des formulations sont représentées dans la figure III.7.

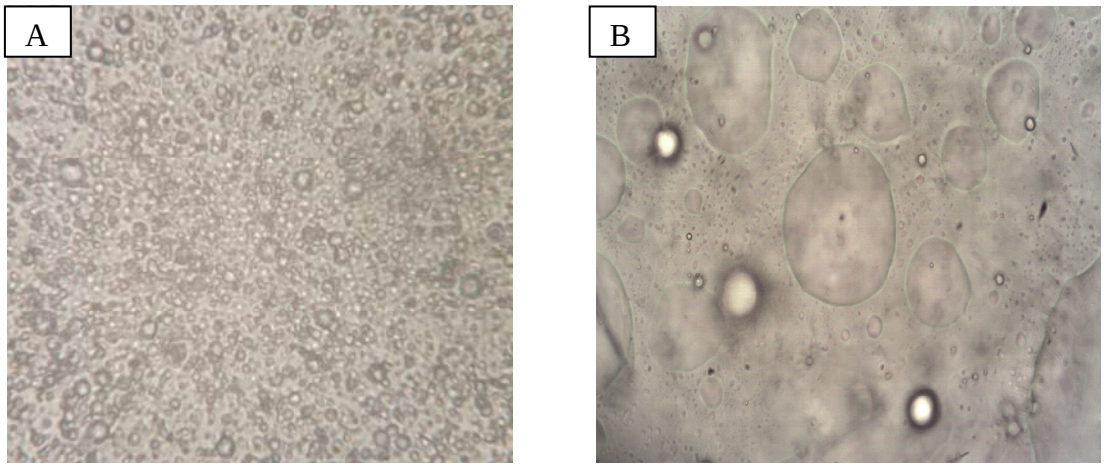


Figure III.7 Vue microscopique d'une émulsion à base de 15% en cire et de l'huile de paraffine (E/H : 10/90).

A) agrandissement 4 fois. B) agrandissement 40 fois.

L'examen microscopique (figure III.14 (A)) montre que les émulsions formulées à base de cire et de l'huile de paraffine sont caractérisées par la présence d'un nombre important de gouttelettes d'eau qui sont bien dispersées dans l'huile.

La figure III.14 (B) montre que la forme des gouttelettes est non circulaire et ne contiennent pas du film interfacial, ainsi que l'interface n'est pas uniforme. Cela montre que la cire de paraffine n'est pas absorbée à l'interface huile, mais elle est cristallisée dans la phase continue ce qui donne aux gouttelettes d'eau une forme non arrondi avec un film non uniforme.

- **Mesure du pH**

Les résultats de mesure du pH des émulsions préparées à base de cire de paraffine et de l'huile de paraffine sont présentés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 Résultats de mesure de pH des émulsions formées à base de cire et l'huile de paraffine.

		Rapport E/H		
	Concentration en cire	10/90	20/80	30/70
pH	5%	5.02	4.71	4.35
	10%	5.27	5.03	4.95
	15%	6.41	5.47	5.23
	20%	6.72	6.79	6.73

Ces résultats montrent que le pH des émulsions formulées varie avec la variation de la concentration en cire de paraffine et la variation de l'huile de paraffine.

- **Sens des émulsions**
  - **Mesure de la conductivité**

La conductivité électrique est presque nulle pour toutes formulations sauf pour les émulsions formulées avec 5% en cire et l'huile de paraffine qui ont une faible conductivité (entre 0.4 et 0.8 (µs/cm)).

Ces résultats de mesure de conductivité électrique montent que les émulsions formulées sont des émulsions de type E/H.

❖ **Méthode de dilution**

Une quantité de l'émulsion préparée a été introduite dans un tube à essai contenant de l'eau. Nous avons remarqué une dispersion difficile de l'émulsion dans l'eau ce qui confirme que la phase continue est huileuse.

➢ **Etude de stabilité**

Deux méthodes ont été étudiées pour apprécier la stabilité des émulsions formulées :

❖ **Stabilité à la centrifugation**

Les émulsions préparées ont été soumises à une série de vitesses de centrifugation allant de 1000 à 4000 tours/ minute, pendant 5 minutes. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau III.3.

Tableau III.3 Résultats du test de centrifugation des émulsions à base de cire et de l'huile de paraffine.

Formulation		**Vitesse de centrifugation**			
Concentration en cire de paraffine	**Rapport E/H**	**1000 tr/min**	**2000 tr/min**	**3000 tr/min**	**4000 tr/min**
5%	10/90	-	-	-	-
	20/80	-	-	-	-
	30/70	-	-	-	-
10%	10/90	+	-	-	-
	20/80	+-	-	-	-
	30/70	+-	-	-	-
15%	10/90	+	+	+	-
	20/80	+	+	+-	-
	30/70	+	+	-	-
20%	10/90	+	+	+	+-
	20/80	+	+	+	-
	30/70	+	+	+-	-

- : séparation de phase +- : légère séparation + : stable

L'analyse des résultats de ce tableau montre que les émulsions formulées par 5% et10% en cire et de l'huile de paraffine sont instables à toutes les vitesses de centrifugation. Pour des teneurs en cire de paraffine de 15 et 20%, les émulsions sont plus stables et présentent des faibles

séparations à grande vitesse de centrifugation. Donc plus on augmente la concentration en cire de paraffines plus les émulsions formulées sont stables.

La cire de paraffine en gélifiant la phase huileuse diminue le mouvement des gouttelettes et empêche de ce fait leurs rapprochements et leurs coalescences.

❖ **Stabilité accélérée à différentes températures de stockage**

Des échantillons de chaque formulation ont été soumis à différentes températures de stockage 4°C, 25°C et pendant un mois. Les résultats de cette étude des sont représentés sur le tableau III.4.

Tableau III.4 Stabilité des émulsions à base de cire et de l'huile de paraffine à différentes températures de stockage

La cire de paraffine	La proportion de la phase aqueuse/huileuse	Stabilité après la formulation	déstabilisation	
			à 25°C	à 4°C
5%	10/90	+	Après 13 jours	Stable
	20/80	-	Après préparation	-
	30/70	-	Après préparation	-
10%	10/90	+	Après 25 jours	Stable
	20/80	+	Après 17 jours	Stable
	30/70	-	Après préparation	-
15%	10/90	+	Stable	Stable
	20/80	+	Stable	Stable
	30/70	+	Stable	Stable
20%	10/90	+	Stable	Stable
	20/80	+	Stable	Stable
	30/70	+	Stable	Stable

- : séparation de phase +- : légère séparation + : stable

Les résultats de ce test montrent que les émulsions formulées avec 5% de cire de paraffine sont instable à différente température de stockage et quel que soit la proportion de l'eau ou de l'huile. Pour des concentrations plus élevées en cire on remarque une amélioration remarquable de la stabilité des émulsions formulées ce qui confirme les tests de centrifugation.

➢ **Mesure de viscosité**

Ce test consiste à étudier la variation de la viscosité en fonction des vitesses de cisaillement. Les mesures de viscosité ont été réalisées par un viscosimètre Brookfield® avec la tige N°2, à

température ambiante directement après formulation. Les résultats de cette étude sont représentés sur les figures III.8, III.9, III.10 et III.11.

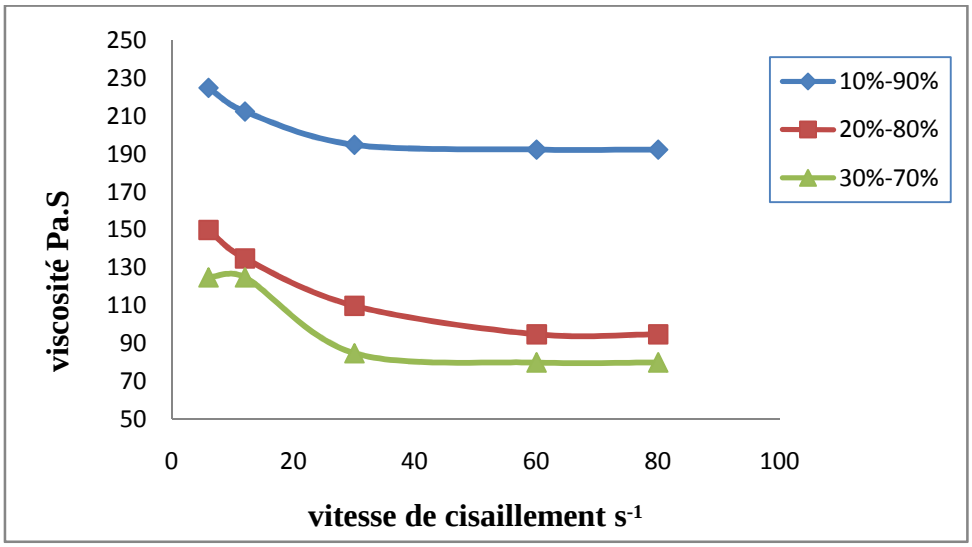


Figure III.8 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 5% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en l'huile de paraffine.

Les résultats de cette figure montrent que pour 5% de concentration en cire, la viscosité apparente des émulsions formulées diminue avec l'augmentation de la proportion de la phase aqueuse ainsi qu'avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement.

De ce fait on peut conclure que les émulsions formulées avec 5% en cire sont de type fluide non newtonien.

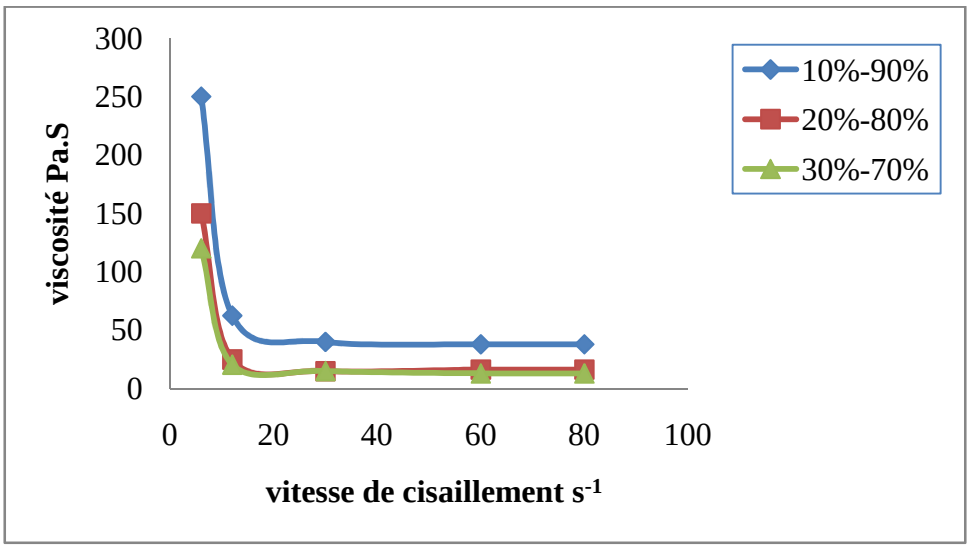


Figure III.9 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 10% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en huile de paraffine.

A partir de cette figure on remarque que pour des faibles vitesses de cisaillement la viscosité des différentes émulsions formulées varie considérablement avec la variation de la concentration en huile de paraffine. La viscosité des émulsions augmente avec l'augmentation de la concentration en huile de paraffine. Donc on peut conclure que la viscosité de ces émulsions suit la viscosité de la phase huileuse extérieur qui est en fonction de la concentration en huile et cela pour la même la concentration en cire de paraffine.

On remarque aussi que pour des faibles vitesses de cisaillement, la viscosité apparente diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement puis prend une valeur constante. C'est le comportement des fluides non Newtonien.

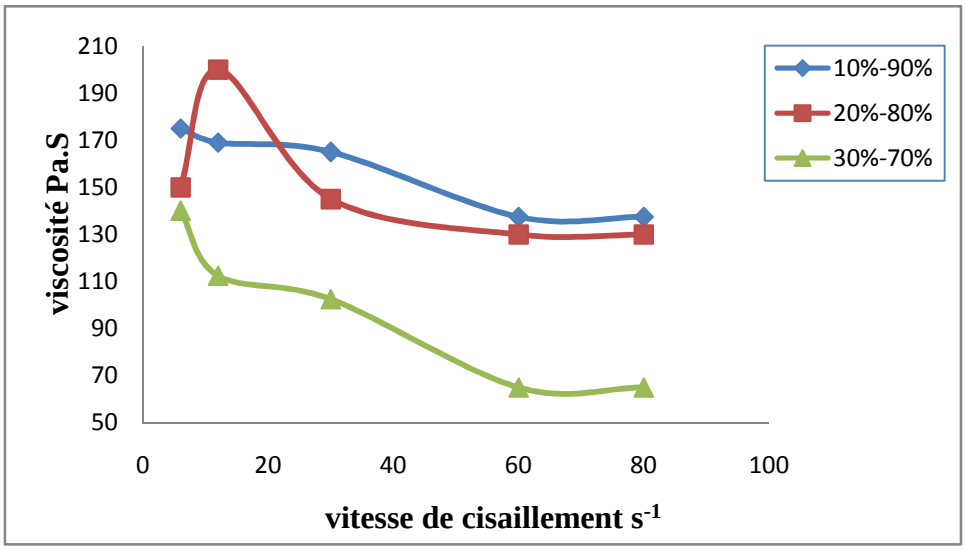


Figure III.10 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 15% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en l'huile de paraffine.

A partir de cette figure on remarque que pour des faibles vitesses de cisaillement la viscosité des différentes émulsions formulées varie considérablement avec la variation de la concentration en huile de paraffine. Pour les émulsions préparées par 10/90 et 30/70 en E/H la viscosité diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. La viscosité de l'émulsion préparée par un rapport 20/80 en E/H présente une augmentation puis une diminution cela peut être probablement due à une résistance contre le mouvement de la tige du viscosimètre ensuite une rupture du réseau cristallin. On remarque aussi que le comportement rhéologique de ces émulsions est de type fluide non Newtonien.

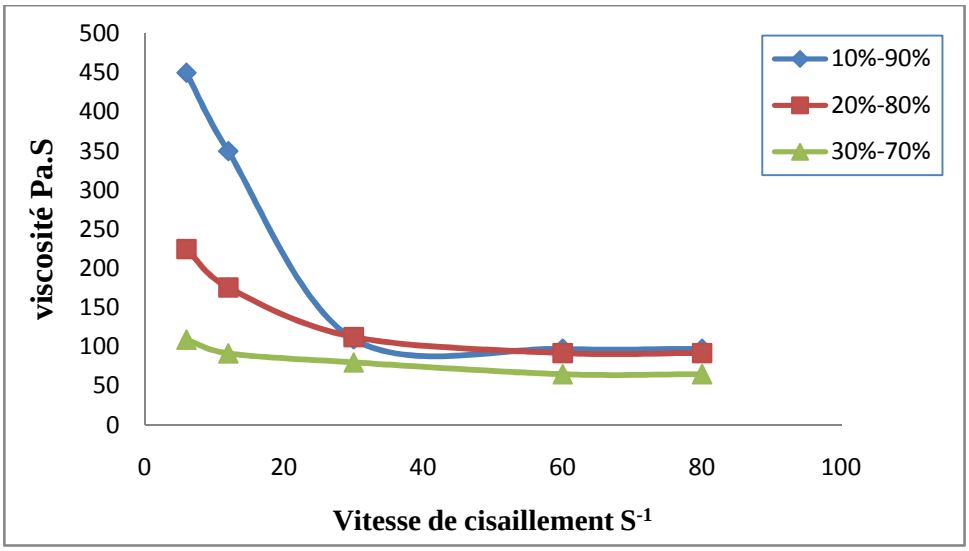


Figure III.11 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 20% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en l'huile de paraffine

D'après cette figure on constate comme pour précédemment que la viscosité apparente des émulsions formulées dépond de la proportion de la phase aqueuse par rapport à la phase huileuse.

En comparant les quatre figures, pour le même rapport en E/H et pour des concentrations variables en cire de paraffine la viscosité apparente varie considérablement. L'émulsion préparée par un rapport de 10/90 en E/H par exemple présente une viscosité de 250 Pa.S pour une concentration de 10% en cire et une viscosité de 450 Pa.S pour une concentration de 20% en cire de paraffine.

En conclusion la viscosité des émulsions à base de cire de paraffine et de l'huile de paraffine et en fonction de la concentration de ces derniers.

b. Emulsions formulées par l'huile d'olive

- **Etat macroscopique**

Une analyse macroscopique basée sur une visualisation a l'œil nue a été réalisée, elle consiste à observer l'aspect des émulsions directement après formulations. Toutes les émulsions formulées ont une couleur jaunâtre d'une consistance élevée avec une touché huileuse et un aspect brillons comme le montre la figure III.12.

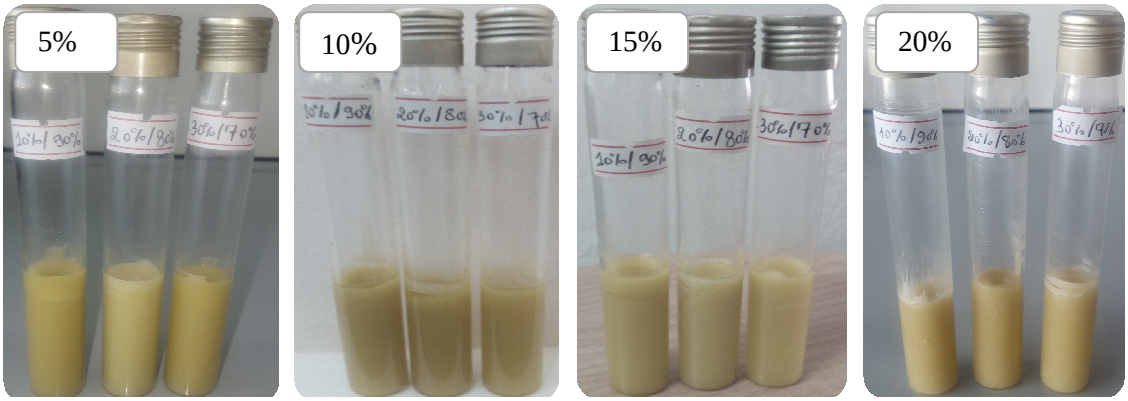


Figure.12 Aspect macroscopique des émulsions de cire de paraffine et de l'huile d'olive directement après formulation (rapport E/H : 10/90 ; 20/80 ; 30/70. Concentration en cire : 5, 10,15et 20%).

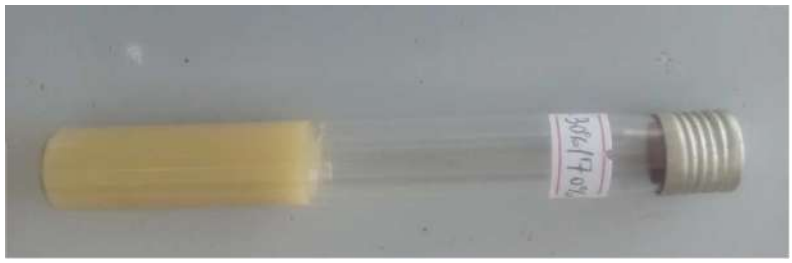


Figure III.13 Aspect des émulsions à base de cire de paraffine et l'huile d'olive directement après formulation.

- **Etude microscopique**

L'examen microscopique a été réalisé à l'aide d'un microscope optique, avec un agrandissement de 4 fois et 40 fois. Pour une meilleure dispersion de l'émulsion, l'échantillon a été placé entre une lame et lamelle. Les vues microscopiques des formulations à base de cire de paraffine et de l'huile d'olive sont représentées dans la figure III.14.

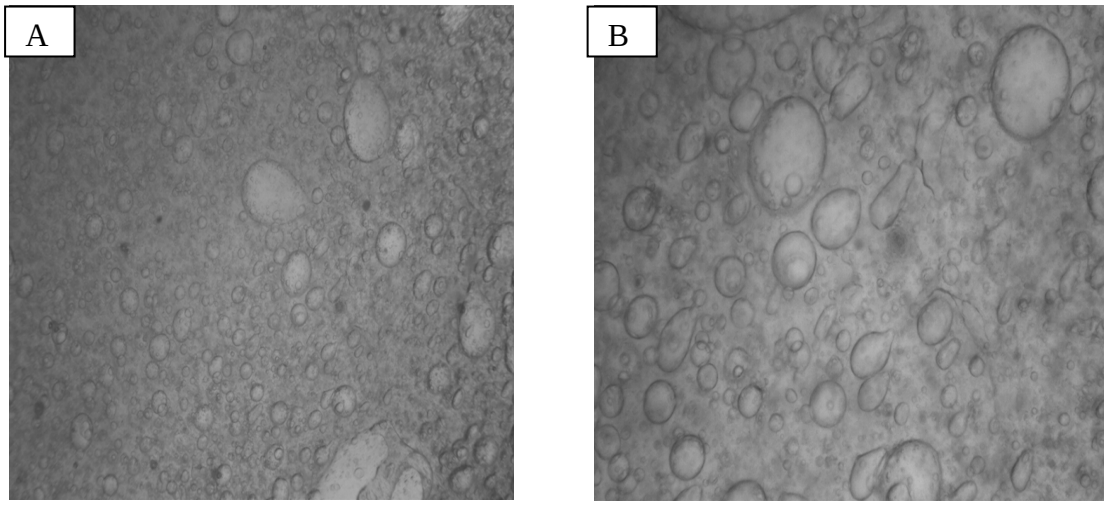


Figure III.14 Vue microscopique d'une émulsion à base de15% en cire de paraffine et de l'huile d'olive (E/H : 20/80)

A) agrandissement 4 fois. B) agrandissement 40 fois.

L'analyse de cette figure montre que les émulsions formulées à base de cire de paraffine et de l'huile d'olive sont caractérisées par la présence d'un nombre important de gouttelettes d'eau qui sont bien dispersées dans l'huile.

Notant que malgré l'agrandissement de 40 on n'a pas pu voire clairement la forme de l'interface E/H et cela peut être probablement due à la consistance élevée des émulsions formulées.

- **Mesure de pH**

Les résultats de mesure du pH des émulsions préparées à base de cire de paraffine et de l'huile d'olive sont présentés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 Résultats de mesure de pH des émulsions à base de cire de paraffine et de l'huile d'olive

		Rapport E/H		
	Concentration en cire	10/90	20/80	30/70
pH	5%	4.52	4.5	4.43
	10%	5.98	6.58	6
	15%	5.99	6.23	6.12
	20%	6.1	6.02	6.2

Les résultats de ce tableau montrent que le pH des formulations à base de cire de paraffine et de l'huile d'olive varie avec la variation de concentration en cire et en huile d'olive.

- **Mesure de la conductivité électrique**

Les mesures de la conductivité électrique des émulsions formulées sont toujours nulles ce qui confirme que les émulsions sont de type E/H.

- **Etude de stabilité**
  - **Stabilité à la centrifugation**

Les résultats de test de stabilité à la centrifugation des émulsions à base de cire d'abeille et l'huile de paraffine sont représentés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 Résultats du test de centrifugation des émulsions à base de cire de paraffine et l'huile d'olive.

Formulation		**Vitesse de centrifugation**			
Concentration en cire de paraffine	**Rapport E/H**	**1000 tr/min**	**2000 tr/min**	**3000 tr/min**	**4000 tr/min**
5%	10/90	+-	-	-	-
	20/80	-	-	-	-
	30/70	-	-	-	-
10%	10/90	+	+	+-	-
	20/80	+	+-	-	-
	30/70	+-	-	-	-
15%	10/90	+	+	+	+-
	20/80	+	+	+-	-
	30/70	+	+	-	-
20%	10/90	+	+	+	+
	20/80	+	+	+	+
	30/70	+	+	+	+-

- : séparation de phase +- : légère séparation + : stable

L'analyse de ce tableau montre que la concentration en cire joue un rôle important sur la stabilité des émulsions formulées. Plus on augmente la concentration en cire plus la stabilité est améliorée. La formulation préparée avec 20% en cire a présenté la meilleure stabilité.

❖ **Stabilité accélérée à différentes températures de stockage**

Les émulsions préparées par la cire de paraffine et de l'huile d'olive sont stockées dans des tubes à essai à différentes températures ,4°C, 25°C. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.7.

Tableau III.7 stabilité des émulsions à base de cire de paraffine et l'huile d'olive à différentes températures de stockage

La cire de paraffine	La proportion de la phase E/H	Stabilité après formulation	déstabilisation	
			à 25°C	à 4°C
5%	10/90	+	Après 17 jours	Stable
	20/80	+	Après 2 jours	Crémage
	30/70	-	Après préparation	-
10%	10/90	+	Après 32 jours	Stable
	20/80	+	Après 26 jours	Stable
	30/70	+	Après 19 jours	Crémage
15%	10/90	+	Stable	Stable
	20/80	+	Stable	Stable
	30/70	+	Stable	Stable
20%	10/90	+	Stable	Stable
	20/80	+	Stable	Stable
	30/70	+	Stable	Stable

- : séparation de phase +- : légère séparation + : stable

Les résultats de ce test montrent que les émulsions formulées avec 5% de cire de paraffine et l'huile d'olive sont instable à différente température de stockage et quel que soit la proportion de l'eau ou de l'huile. Pour des concentrations plus élevées en cire on remarque une amélioration remarquable de la stabilité des émulsions formulées ce qui confirme les tests de centrifugation.

➢ **Mesure de viscosité**

Ce test consiste à étudier la variation de la viscosité en fonction des vitesses de cisaillement. Les mesures de viscosité ont été réalisées par un viscosimètre Brookfield® avec la tige N°2 etN° 3, à température ambiante directement après formulation. Les résultats de cette étude sont représentés sur les figures III.15, III.16, III.17 et III.18.

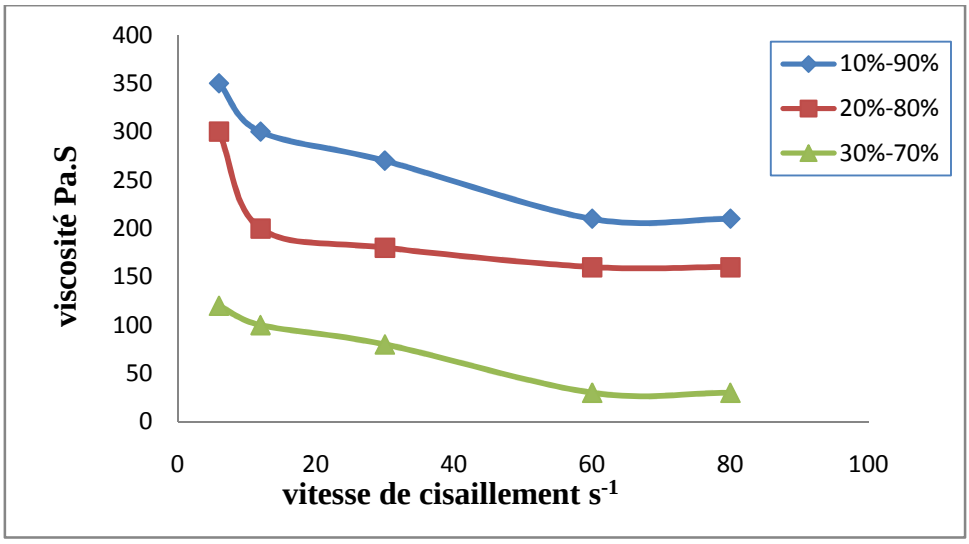


Figure III.15 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 5% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.

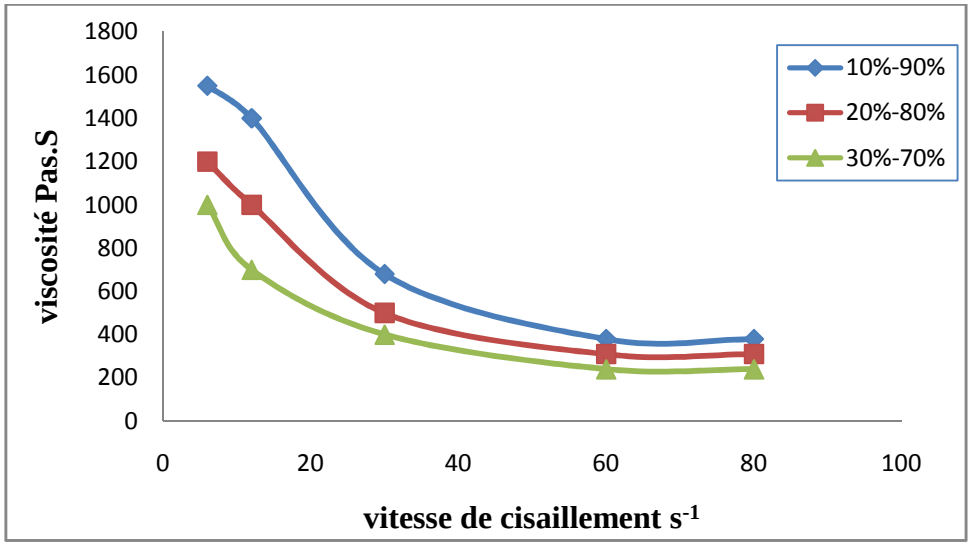


Figure III.16 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 10% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.

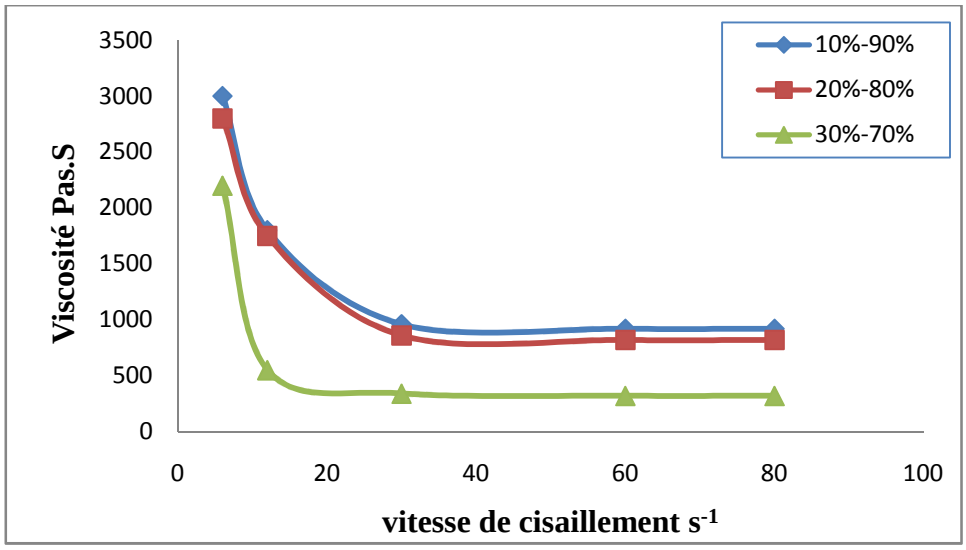


Figure III.17 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 15% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.

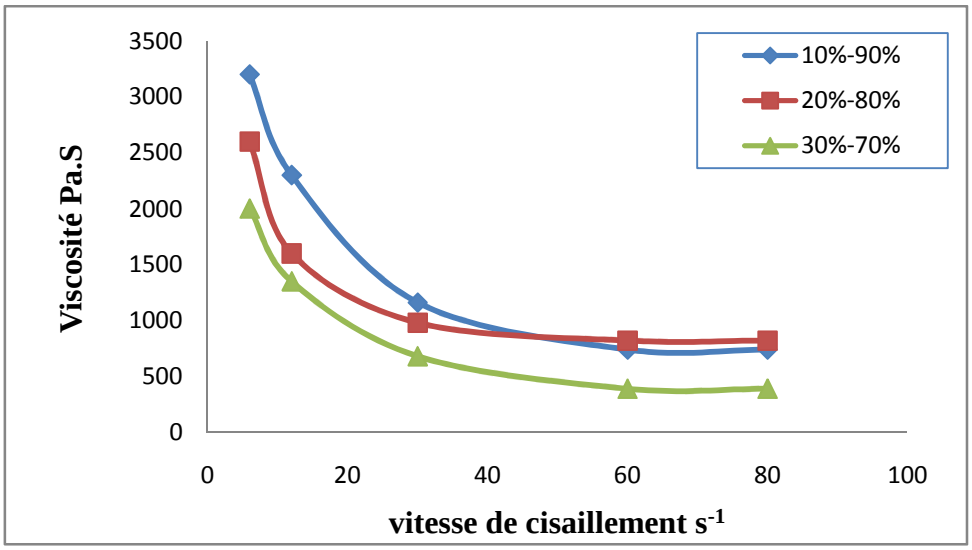


Figure III.18 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 20% en cire de paraffine et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.

D'après ces quatre figures on constate comme pour l'huile de paraffine la viscosité apparente des émulsions formulées dépond de la proportion de la phase aqueuse par rapport à la phase huileuse et de la concentration en cire de paraffine.

En comparent la viscosité des émulsions préparées par l'huile de paraffine avec celles préparées par l'huile d'olive, on remarque que les émulsions à base d'huile d'olive ont présenté une viscosité plus importante que celles préparées par l'huile de paraffine. Cela est dû à la viscosité élevée de l'huile d'olive.

Ces résultats montrent aussi que la viscosité apparente des émulsions diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. De ce fait, on peut conclure que les émulsions obtenues sont de type fluide non newtonien.

III.5.2 Caractérisation des émulsions à base de cire d'abeille

a. Emulsions formulée par l'huile de paraffine

- **Etat macroscopique**

Une analyse macroscopique basée sur une visualisation à l'œil nue a été réalisée, elle consiste à observer l'aspect des émulsions directement après formulations. Toutes les émulsions formulées ont une couleur blanc cassé d'une consistance plus élevée à celles préparées avec la cire de paraffine, et d'une viscosité variable en fonction de la teneur en cire comme le montre la figure III.19.

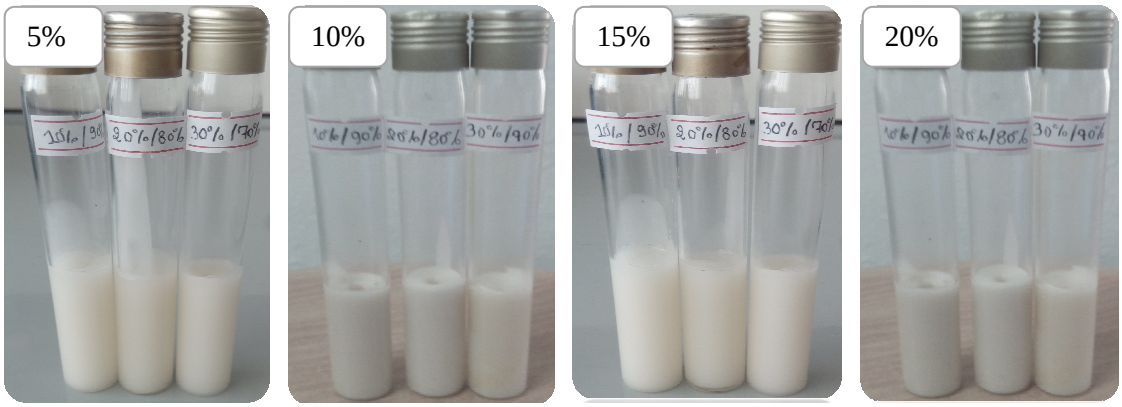


Figure III.19 Aspect macroscopique des émulsions de cire d'abeille et de l'huile de paraffine directement après préparation (rapport E/H : 10/90 ; 20/80 ; 30/70. Concentration en cire : 5, 10,15et 20%).

- **Etude microscopique**

L'examen microscopique a été réalisé à l'aide d'un microscope optique. Pour une meilleure dispersion de l'émulsion, l'échantillon a été placé entre une lame et lamelle. Les vues microscopiques des formulations sont représentées dans la figure III.20.

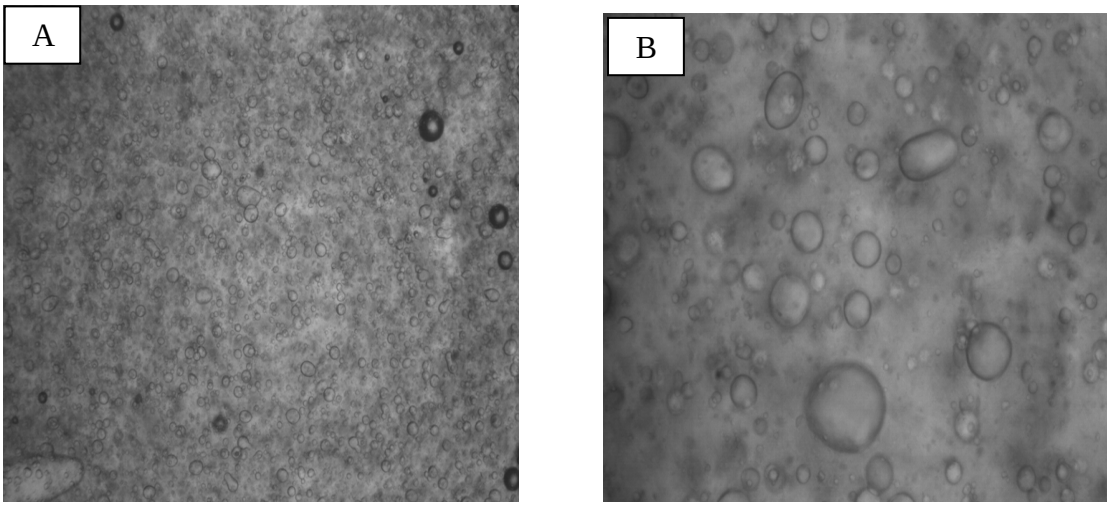


Figure III.20 Vue microscopique d'une émulsion à base de 15% en cire d'abeille et l'huile de paraffine (E/H : 10/90).

A) agrandissement 4 fois. B) agrandissement 40 fois.

L'examen microscopique montre que ces formulations à base de cire d'abeille sont des émulsions stables avec un nombre important des fines gouttelettes d'eau entourées par un film interfacial, l'obtention de ces fines gouttelettes est due à la vitesse élevée d'agitation qui permet d'améliorer la stabilité des formulations. En constate aussi que les gouttelettes sont entourées d'un film interfacial ce qui montre que la cire d'abeille a été absorbé à l'interface E/H.

- **Mesure de pH**

On n'a pas pu mesurer le pH des émulsions formulées à base de cire d'abeille avec l'huile de paraffine et cela due à la gélification rapide des formulations.

- **Mesure de conductivité électrique**

Lorsqu'on essaye de mesurer la conductivité électrique des émulsions à base de cire d'abeille à l'aide d'un conductimètre, l'émulsion coule autour de la sonde est due à la consistance élevée des émulsions.

- **Etude de stabilité**
  - **Stabilité à la centrifugation**

Les émulsions préparées ont été soumises à une série de vitesses de centrifugation allant de 1000 à 4000 tours/ minute, pendant 5 minutes. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau III.8.

Tableau III.8 Résultats du test de centrifugation des émulsions à base de cire d'abeille et de l'huile de paraffine.

Formulation		Vitesse de centrifugation			
Concentration en cire d'abeille	**Rapport E/H**	**1000 tr/min**	**2000 tr/min**	**3000 tr/min**	**4000 tr/min**
5%	10/90	+	+	+-	+-
	20/80	+	+	+-	+-
	30/70	+	+	+-	-
10%	10/90	+	+	+	+
	20/80	+	+	+	+
	30/70	+	+	+	+
15%	10/90	+	+	+	+
	20/80	+	+	+	+
	30/70	+	+	+	+
20%	10/90	+	+	+	+
	20/80	+	+	+	+
	30/70	+	+	+	+

- : séparation de phase +- : légère séparation + : stable

Les résultats de ce tableau montrent que les formulations à base de cire d'abeille et de l'huile de paraffine sont stable à toutes les vitesses de centrifugation considérées, sauf à la première concentration en cire (5%) qu'elles présentent une légère séparation de phase à la plus forte vitesse de centrifugation qui est de l'ordre de 3000 et 4000tr/min.

La cire d'abeille ayant un caractère émulsionnant donc elle s'adsorbe à l'interface E/H lors de l'émulsification. En plus sa présence en quantité importante dans la phase huileuse externe permet de gélifier les émulsions formulées ce qui empêche le mouvement des gouttelettes et leurs coalescences par la suite.

- **Stabilité accélérée à différentes températures de stockage**

Des échantillons de chaque formulation ont été soumis à différentes températures de stockage 40°C ,4°C, et 25°C et pendant un mois. Les résultats de cette étude des sont représentés sur le tableau III.9.

Tableau III.9 Stabilité des émulsions à base de cire d'abeille et de l'huile de paraffine à différentes températures de stockage

La cire d'abeille	La proportion de la phase aqueuse/huileuse	Stabilité après la formulation	déstabilisation		
			à 25°C	à 4°C	à 40°C
5%	10/90	+	stable	Stable	Stable
	20/80	+	stable	Stable	Stable
	30/70	+	stable	Stable	Stable
10%	10/90	+	stable	Stable	Stable
	20/80	+	stable	Stable	Stable
	30/70	+	stable	Stable	Stable
15%	10/90	+	stable	Stable	Stable
	20/80	+	stable	Stable	Stable
	30/70	+	stable	Stable	Stable
20%	10/90	+	stable	Stable	Stable
	20/80	+	stable	Stable	Stable
	30/70	+	stable	stable	stable

- : séparation de phase +- : légère séparation + : stable

Les résultats de ce test montrent que toutes les émulsions formulées avec de cire d'abeille et l'huile de paraffine sont stables à différente température de stockage et quel que soit la proportion de l'eau ou de l'huile. Ce qui confirme les tests de centrifugation.

- **Mesure de viscosité**

Ce test consiste à étudier la variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement. Les mesures de la viscosité ont été réalisées par un viscosimètre Brookfield® avec la tige N°2 et N°3, à température ambiante directement après formulation. Les résultats de cette étude sont représentés sur les figures III.21, III.22, III.23 et III.24.

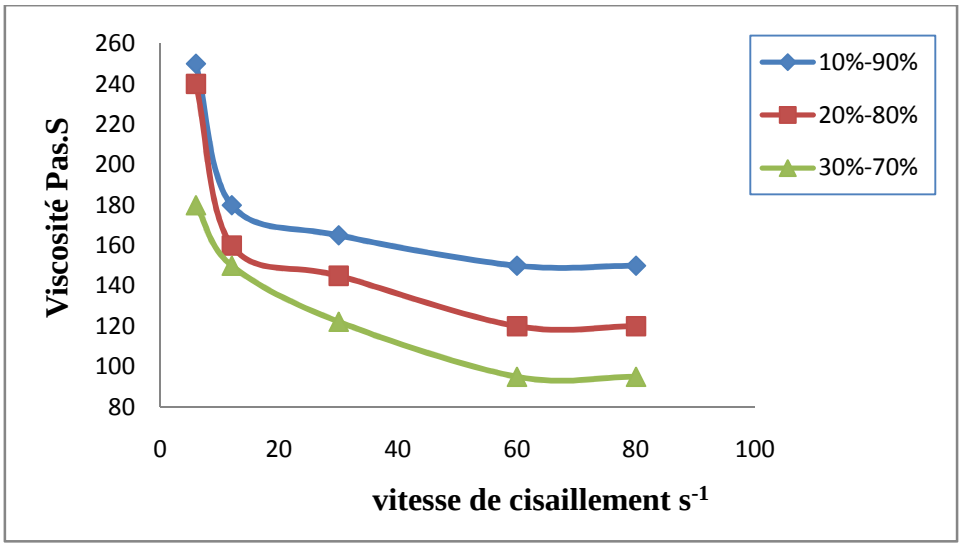


Figure III.21 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 5% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile de paraffine.

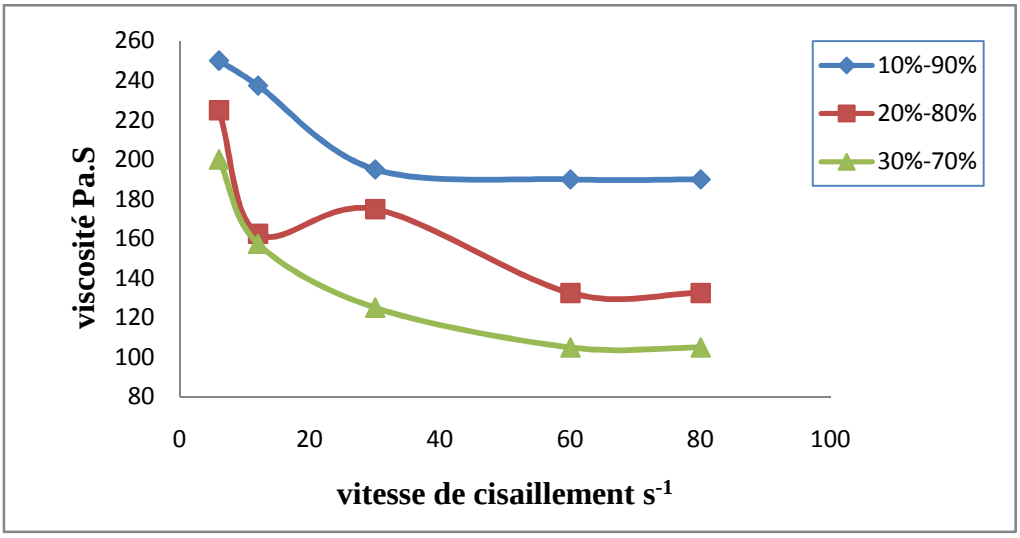


Figure III.22 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 10% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile de paraffine.

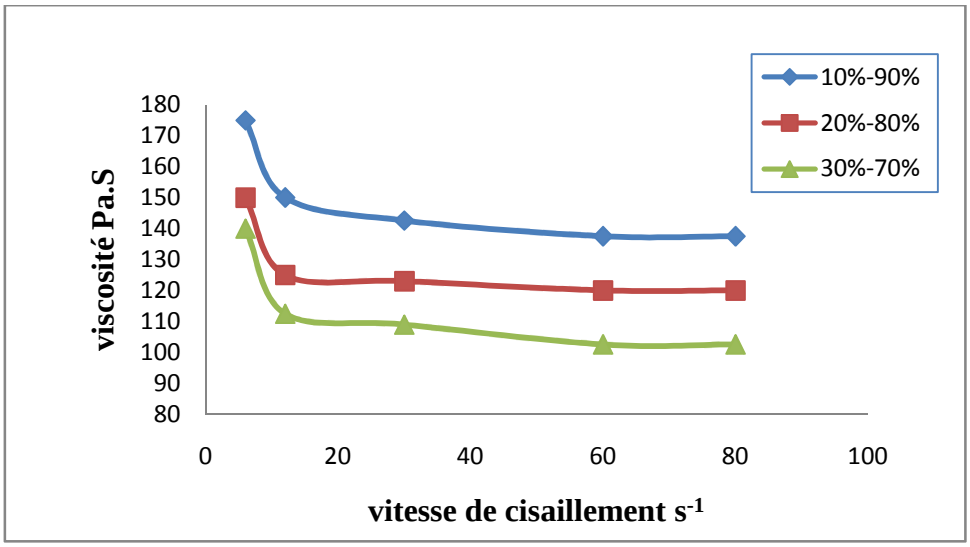


Figure III.23 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 15% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile de paraffine.

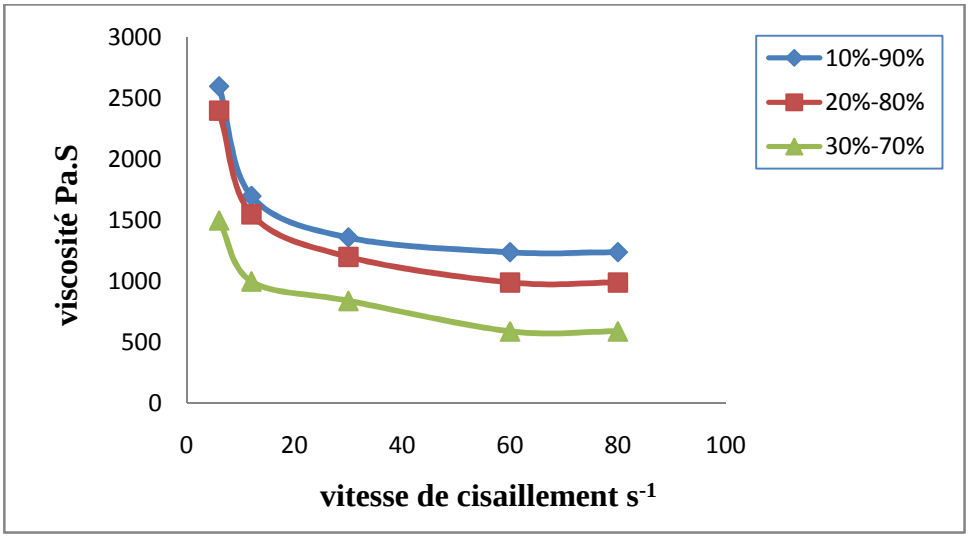


Figure III.24 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 20% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile de paraffine.

Les résultats obtenus montrent que comme pour la cire de paraffine, les émulsions formulées à base de cire d'abeille et de l'huile de paraffine est en fonction de la concentration de ces derniers dans la phase huileuse extérieure. Plus la concentration en cire et en huile augmente plus la viscosité des émulsions formulées est importante. En plus la viscosité apparente de ces émulsions diminue en fonction de la vitesse de cisaillement en suite prend une valeur constante. C'est le comportement des fluide rhéofluidifiant de type non newtonien.

b. Emulsions formulée par l'huile d'olive

- **Etat macroscopique**

Toutes les émulsions formulées sont homogènes et ont une couleur jaunâtre avec une touche huileuse, leur consistance est moins élevés que celles formulées avec l'huile de paraffine comme le montre la figure III.25.

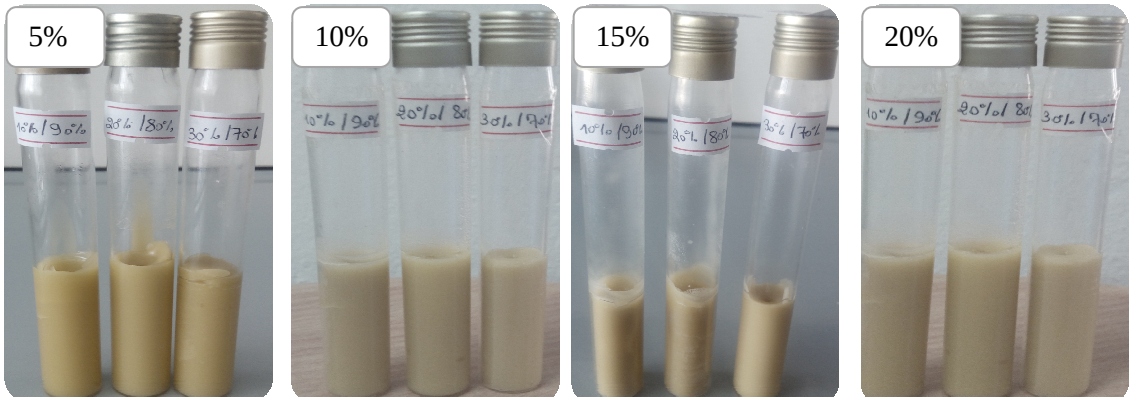


Figure III.25 Aspect macroscopique des émulsions à base de cire d'abeille et l'huile d'olive directement après préparation (rapport E/H : 10/90 ; 20/80 ; 30/70. Concentration en cire : 5, 10,15 et 20%).

- **Etude microscopique**

L'examen microscopique a été réalisé à l'aide d'un microscope optique, avec un agrandissement de 4 fois et 40 fois. Les vues microscopiques des formulations à base de Cire d'abeille et l'huile d'olive sont représentées dans la figure III.26.

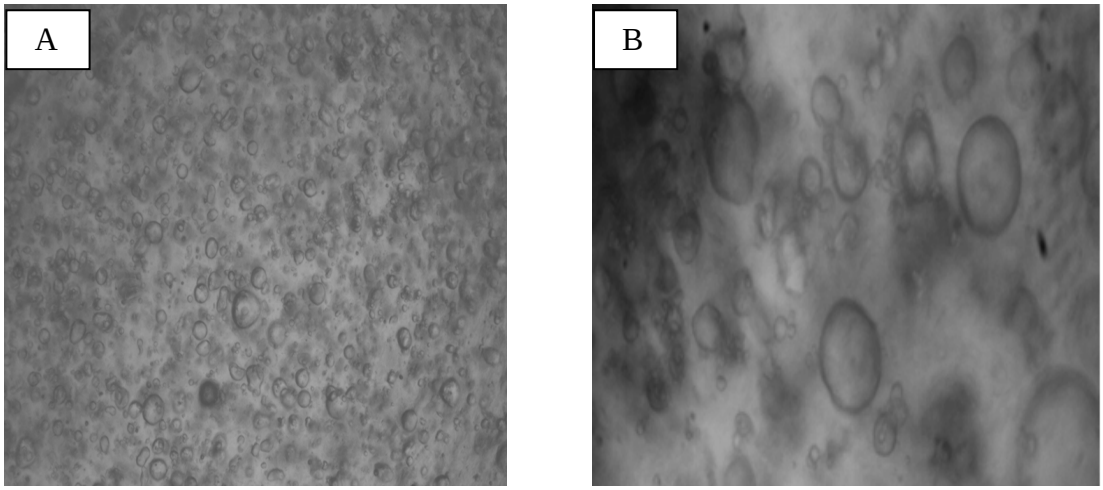


Figure III.26 Vue microscopique d'une émulsion à base de 20% en cire d'abeille et l'huile d'olive (E/H : 30/70).

A) agrandissement 4 fois. B) agrandissement 40 fois.

D'après ces vues microscopiques on remarque que les émulsions formulées à base de cire d'abeille et de l'huile d'olive sont des émulsions stables et contiennent un nombre élevé de gouttelettes entourées par un film interfacial composé par la cire d'abeille qui agit comme un tensioactif lipophile. Cette propriété augmente la rigidité du film interfacial.

- **Mesure de pH**

On n'a pas pu mesurer les valeurs de pH pour ces formulations de cire d'abeille, grâce à la cristallisation rapide des émulsions formulées à base de cire d'abeille et de l'huile d'olive

- **Mesure de la conductivité**

Comme pour le pH, on n'a pas pu mesurer la conductivité électrique à cause de la gélification de nos émulsions.

- **Etude de stabilité**
  - **Stabilité à la centrifugation**

Les émulsions préparées ont été soumises à une série de vitesses de centrifugation allant de 1000 à 4000 tr/min, pendant 5 min. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.10.

Tableau III.10 Résultats du test de centrifugation des émulsions à base de cire d'abeille et de l'huile d'olive.

Formulation		**Vitesse de centrifugation**			
Concentration en cire d'abeille	**Rapport E/H**	**1000 tr/min**	**2000 tr/min**	**3000 tr/min**	**4000 tr/min**
5%	10/90	+	+	+	+-
	20/80	+	+	+-	-
	30/70	+	+	-	-
10%	10/90	+	+	+	+
	20/80	+	+	+	+
	30/70	+	+	+	+
15%	10/90	+	+	+	+
	20/80	+	+	+	+
	30/70	+	+	+	+
20%	10/90	+	+	+	+
	20/80	+	+	+	+
	30/70	+	+	+	+

- : séparation de phase +- : légère séparation + : stable

L'analyse des résultats de ce tableau montre que les émulsions formulées à base de cire d'abeille et de l'huile d'olive sont stables à toutes les vitesses de centrifugation sauf pour les formulations de 5% en cire qui présentent une légère séparation à la vitesse de 3000tr/min et deviennent instables dans la plus forte vitesse de centrifugation de l'ordre de 4000tr/min.

❖ **Stabilité accélérée à différentes températures de stockage**

Des échantillons de chaque formulation ont été soumis à différentes températures de stockage 4°C, 25°C, et 40°C et pendant un mois. Les résultats de cette étude des sont représentés sur le tableau III.11.

Tableau III.11 Stabilité des émulsions à base de cire d'abeille et l'huile d'olive à différentes températures de stockage

La cire d'abeille	La proportion de la phase aqueuse/huileuse	Stabilité après la formulation	stabilité		
			à 25°C	à 4°C	à 40°C
5%	10/90	+	stable	stable	Crémage
	20/80	+	stable	stable	Crémage
	30/70	+	stable	stable	Crémage
10%	10/90	+	stable	stable	stable
	20/80	+	stable	stable	stable
	30/70	+	stable	stable	stable
15%	10/90	+	stable	stable	stable
	20/80	+	stable	stable	stable
	30/70	+	stable	stable	stable
20%	10/90	+	stable	stable	stable
	20/80	+	stable	stable	stable
	30/70	+	stable	stable	stable

- : séparation de phase +- : légère séparation + : stable

Les résultats de ce test montrent que toutes les émulsions formulées avec de cire d'abeille et l'huile d'olive sont stables à différente température de stockage et quel que soit la proportion de l'eau ou de l'huile. Sauf pour les émulsions formulées avec 5% en cire qui présentent une légère séparation à la température de 40°C. Ces résultats confirment les tests de centrifugation.

➢ **Mesure de viscosité**

Les mesures de viscosité ont été réalisées par un viscosimètre Brookfield® avec la tige N°2, à température ambiante directement après formulation. Les résultats de cette étude sont représentés sur les figures III.27, III.28, III.29 et III.30.

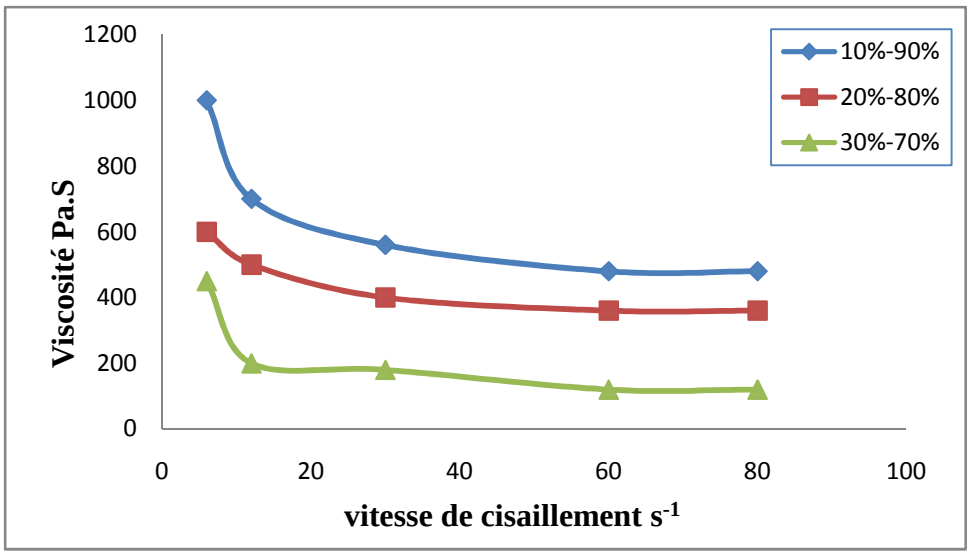


Figure III.27 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 5% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.

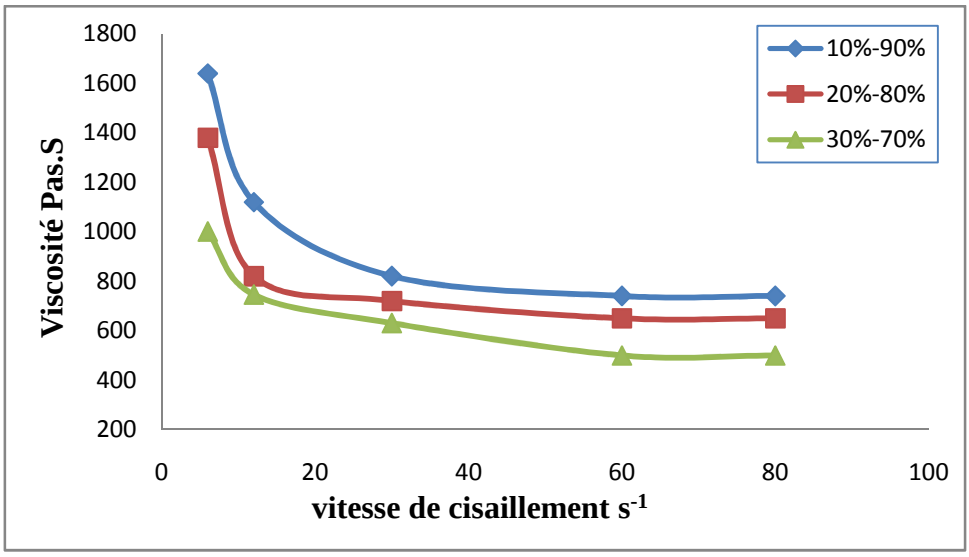


Figure III.28 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 10% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.

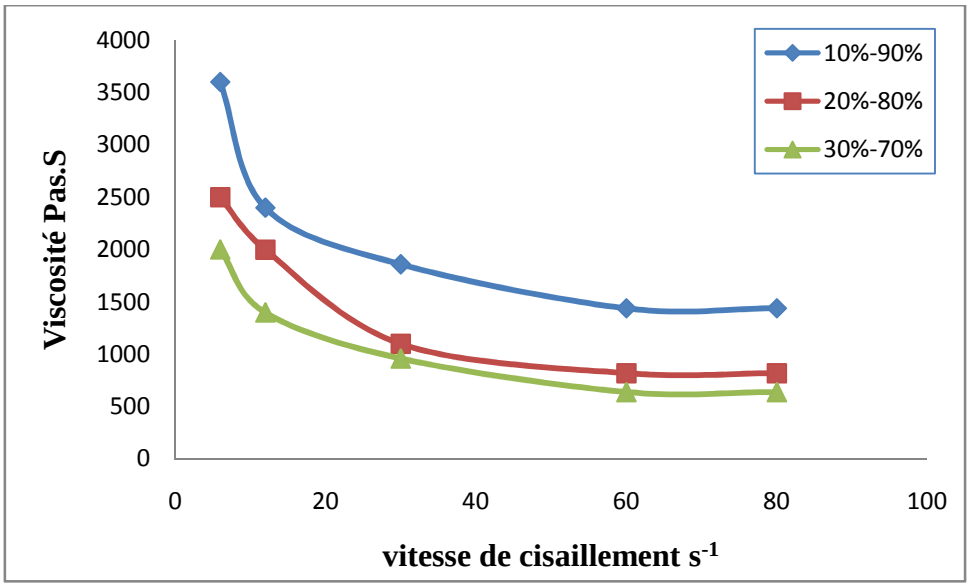


Figure III.29 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 15% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.

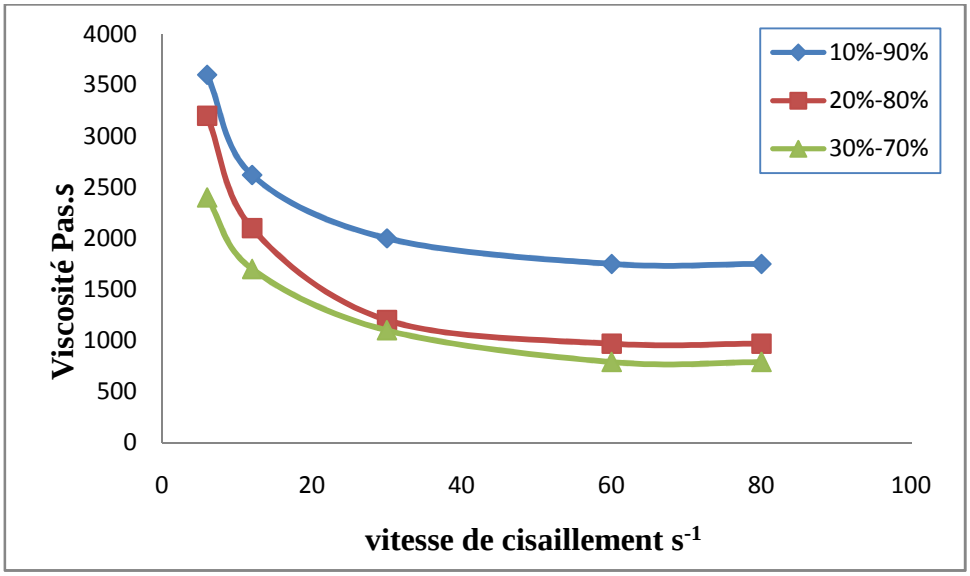


Figure III.30 Variation de la viscosité apparente en fonction des vitesses de cisaillement des émulsions préparées avec 20% en cire d'abeille et pour différentes concentrations en l'huile d'olive.

Les résultats obtenus montrent que comme pour la cire de paraffine, les émulsions formulées à base de cire d'abeille et de l'huile d'olive est en fonction de la concentration de ces derniers dans la phase huileuse extérieure. Plus la concentration en cire et en huile augmente plus la viscosité des émulsions formulées est importante.

Les émulsions formulées à base de l'huile d'olive ont présenté une viscosité plus importante par rapport à celles formulées par l'huile de paraffine et cela est dû à la viscosité importante de l'huile d'olive.

III.6 Conclusion

Nous avons étudié dans ce travail un système macroscopique du procédé d'élaboration d'émulsion E/H simple cristallisable.

Les cristaux jouent un rôle majeur dans la stabilité des émulsions, ils ont été trouvé pour couvrir des gouttelettes aqueuses dispersées avec une couche mince, mais ont également formé un réseau dans la phase continue ce qui a réduit le mouvement des gouttelettes d'eau et la collision.

La nature et la concentration des différents ingrédients notamment la phase huileuse liquide et l'huile cristallisable ont une grande influence sur la stabilité des émulsions cristallisable E/H.

La cire d'abeille agit comme un régulateur de consistance et comme émulsifiant naturel, cela due à sa composition qui pourraient avoir des effets sur l'interface des gouttelettes.

La cire de paraffine ne s'adsorbe pas à l'interface mais stabilise les émulsions par gélification de la phase huileuse externe empêchant de ce fait les mouvements des gouttelettes d'eau.

Le type de la cire utilisée dans la phase huileuse ayant une influence significative sur la viscosité des émulsions d'où les émulsions formulées avec du cire d'abeille sont très visqueuse que celle formulées avec de la cire de paraffine et cela peut être due à la composition différente de ces deux types de cires.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Les émulsions à base de matières cristallisables sont des matériaux largement utilisés dans les industries alimentaires et cosmétiques.

Dans le cadre de ce projet de fin d'études, la formulation des émulsions à base de cire ainsi que l'effet de différents facteurs pouvant influencé leur stabilité a été abordée.

Deux huiles et deux cires ont été choisies à savoir : l'huile d'olive et l'huile de paraffine, la cire de paraffine et la cire d'abeille. Les différents systèmes obtenus ont été concrétisés par étude physico-chimique, par l'étude de la viscosité apparente, ainsi que par étude microscopique.

Cette étude a montré que la nature et la concentration des différents ingrédients notamment la phase huileuse liquide et l'huile cristallisable ont une grande influence sur la stabilité des émulsions cristallisable E/H.

La cire d'abeille agit comme un régulateur de consistance et comme émulsifiant naturel, cela due à sa composition qui pourraient avoir des effets sur l'interface des gouttelettes.

La cire de paraffine ne s'adsorbe pas à l'interface mais stabilise les émulsions par gélification de la phase huileuse externe empêchant de ce fait les mouvements des gouttelettes d'eau.

Le type de la cire utilisée dans la phase huileuse extérieure a une influence significative sur la viscosité des émulsions cristallisable E/H préparées d'où les émulsions formulées avec du cire d'abeille ont présenté une viscosité plus importante que les émulsions formulées avec la cire de paraffine et cela peut être due à la composition différente de ces deux types de cires.

Sachant que les émulsions sont des systèmes très instables, nous avons constaté qu'il est possible d'obtenir des émulsions stables pendant deux mois en remplaçant la phase huileuse liquide par un mélange d'une huile liquide et d'une huile cristallisable.

Les différentes formulations élaborées montrent que plus la concentration en cire augmente plus la viscosité des émulsions augmente surtout pour l'utilisation de cire d'abeille ce qui mène à une bonne stabilité. De ce fait, on peut conclure que la concentration en cire utilisée pour les formulations des émulsions est un paramètre majeur qui influence directement la stabilité des émulsions E/H formulées.

Sachant que les émulsions sont des systèmes très instables, nous avons constaté aussi sur la possibilité d'obtenir des émulsions stables sans utilisation des tensioactifs dont on conclut que l'utilisation de cire d'abeille est meilleur à celle de cire de paraffine et rend les émulsions stables pendant deux mois, cela due au propriétés émulsifiantes excellentes.

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

Conclusion générale

L’étude de stabilité des émulsions et la mise en évidence des différents phénomènes d’instabilité restent une tache difficile pour le chercheur. Cela nécessite des moyens de caractérisation plus poussés.

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

- Utiliser d’autres procédés de formulation.
- Utiliser d’autre moyen de caractérisation pour une étude physico-chimique et rhéologique plus approfondie.
- Utiliser les formulations obtenues pour l’administration d’un actif médicamenteux ou en tant que base en cosmétique pour les crèmes par exemple.

Références bibliographiques

[01] : S.Arditty, fabrication, stabilité, et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales, thèse de doctorat. Ecole doctorale des sciences chimiques, université bordeaux 1, (2004).

[02] : Puel F., Veesler S. & Mangin D. Cristallisation - Aspects théoriques. J 2710 Techniques de l'ingénieur (2005).

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

[04]: Becher, P. "Emulsions: Theory and Practice." *Reprint R. Krieger, Huntington NY* (1977).

[05]: Becher, P. "Encyclopedia of Emulsion Technology. Four volumes." *Marcel Deker, New york* (1985-96).

[06]:M.Rondon Gonzalaz: inversion de phase d'émulsion induite par agitation, thése de l'université l'institut national polytechnique de lorraine, 2007.

[07]: Claude Martini, Gérard Peyrefitte, Jérôme Camponovo, formulation cosmétique, les émulsions, octobre 2009, (15292492).

[08]: Olivier Doumeix ; Opérations unitaires en génie biologique : tome 1, les Emulsion, biologie technique. (2011).

[09]: NATUROKIA Les émulsifiants, publié par le soin santé –chapitre 8, 18 décembre 2015.

[10]: Seifriz w, study in emulsion.J. Phys.chem. (1925) 29,738-749.

[11]: Cole M.L., whateley,T.L., Release rate profiles of theophylline and insulin from stable multiple w/o/w emulsions.journal of controlled release (1997) 49,51-58.

[12] : Hamidi Djamila , Rabhi Assia Mémoire de master, formulation d'une émulsion gélifiée à base d'une huile végétale, chap 1, p 12-médea.

[13]: Midmore B.R. Synergy between silica and polyoxyethylene surfactants in the formation of o/w emulsions, Colloids and surfaces, A : Physicochemical and engineering Aspects, 145,133-143. (1998).

[14]: Anton N. Gayet P. Benoit J-P. Saulnier P, Nanoemulsions and anocapsules by the PIT méthode : An investigation on the rôle of the température cycling on the emulsion phase inversion, International Journal of Pharmaceutics, 344,44-52. (2007).

[15]: Fanun M.; Salager JL, Anton R, Anderez, JM, Formulation des microemulsion par la méthode de HLD. (2009) Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés J2157/1-20. (2001).

[16]: Mayot E., Monobactames Et Triazoles Fluorocarbones Amphiphiles : Vers Des Systemes Catanioniques A Proprietes Multiples. Thèse De Doctorat Université. Henri Poincaré (2007),

[17]: http://guilhaumont.fr/opale/1es-nourir/co/emulsions.html (11 mai 2017).

[18] : J. Salager **,**surfactifs types et usages, cahier fir p n° f300-a, université de los Andes, version 2, (2002).

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

[20]: K. Holmberg, ed., Handbook of applied surface and colloid chemistry Vol 1, Wiley, 2002.

[21] : Rondel C. Thèse de doctorat. France : Université de Toulouse;(2009).

[22] : L.P Jean Monnet, Technologie des produits d'hygiène capillaire des tensioactifs, professeur : Royer Estelle, page 5/5.

[23]: Griffin W.C., Classification of surface active agents by HLB, Journal of the society of cosmetic chemists, 1, 311, (1949).

[24]: Davies J.T., drop sizes of emulsions related to turbulent energy dissipation rates, Chemical Engineering Science ,40(5) ,839-842,(1985).

[25] : Fameau A.L, Saint-jalmes A, Cousin F, Douliez J.P «Acides gras : tensioactifs verts et Propriétés moussantes originales», (2012).

[26] : Ghezouli C .Thèse de magister. Algérie : Université de Tlemcen; (2010).

[27] : Mr AYAD Hichem caractérisation physico-chimique d'un poly électrolyte anionique dans un milieu aqueux par viscosimètrie et pototimetrie, chap-02, p 26, Mémoire de master en chimie (2013), Tlemcen.

[28] : Nishikidd N, Tanaka M et Coll, J. Colloid Interface Sci. 78, 338 (1980).

[29] : Dawson D.R, Offen H.W et Nicoli, J. Colloid Interface Sci. 81, 396 (1981).

[30]: Joy T.Kunjappu, chemical consultant and visiting professor, NEWS Ink chemistry by chemistry world 1,MARCH 2003.

[31] : W. Kanga, B. Xua, Y. Wanga, Y. Li , X. Shana, F. Anb, J. Liu, Stability echanism of W/O crude oil emulsion stabilized by polymer and Surfactant, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 384**,** 2011, 555–560.

[32]: S. U. Pickering, *Emulsions*, Journal of Chemical Physics, Vol. **91**, 1907, 2001-2021.

[33]: B. P. Binks and T. S. Horozov, *Colloidal particles at liquid interfaces*, Cambridge University Press, 2006.

[34] : M.-L. Dupasquier, A. Nazari, F. Fontaine-Vive, X. Fernandez, J. Golebiowski, CDIEC, Université de Nice Sophia Antipolis.

[35] :H.FERSADOU : étude de la libération de principes actifs depuis les émulsions concentrées : caractérisation et modélisation, thèses de l'institut national polytechnique de lorraine, 2011.

[36] :J.M.G.ALVAREZ :étude de l'inversion de phase catastrophique lors de l'émulsification de produits visqueux, thèses de l'institut polytechnique de lorraine,2008.

[37] : R. CHANAMAI, J. McLEMENTS «Creaming Stabilité of Flocculated Monodisperse Oil-in-Water Emulsions», Journal of Colloid and Surface science 225, pp 214-218, (2000).

[38] : Bothorel, P., Introduction a l'étude des émulsions, In Phénomènes d'interface Agents de surface: principes et modes d'action, Briant, J., Ed. Technip et Institut Français de Pétrole: Paris, 1989; pp 209 - 279.

[39] : Brochette, P., Emulsification: élaboration et étude des émulsions, In Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, 1999; Vol. J 2 150.

[40] : Tadros, T. F., Applied surfactants: principles and applications, Wiley - VCH, Weinheim, 2005.

[41] : J.PORE «Les dispersions aqueuses, Suspensions, Emulsions, Mousses». Le Cuire, Paris, (1978).

[42] : F. PUISIEUX, M. SEILLER «Les systèmes dispersés, Agents de surfaces et émulsions». Edition technique et documentation, Lavoisier (1983).

[43] : R-J. STOKES, D-F. EVANS «Fundamentals of interfacial engineering». WILEY-VCH, New York (1997).

[44]:D.N.PETSEV: Emulsion: Structure, stability and interactions [chap09, p353; 354] Elsevier, 2004.

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

[46] : Brochette P Emulsification : Elaboration et étude des émulsions. Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés J2150 :1-18. (1999).

[47] : Mémoire fin d'étude master 2 : Etude de la stabilité de l'émulsion eau/pétrole en utilisant des saponines dérivées de la plante Zygophyllum album université KasdiMerbeh Ouargla 2011/2012.

[48] : Amanda M-G : Nanostructuration de surfaces de silicium pour guider la croissance auto organisée de nanostructures métalliques, Thèse de Doctorat de Université Paris-sud XI, rsay, France, 2005, 333 pages.

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

[50] :J.P.MARTY,R.GUY :les formes topiques(chap18,p466),edition londres,new york,1996**.**

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

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

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

[54]: Tharwat F. Tadros, Emulsion Science and Technology, wiley-vch Verlag gmbh & Co. Kgaa, Weinheim, (2009).

[55]: Benoy C.J., Elson L.A., Schneider R., Emulsion : a suitable vehicle to provide sustained-release of cancer chemiotherapic agents. Brit. 1. Pharmacol. (1972) 45,135.

[56]: Crombie R.L. Cold Pearl surfactant-based blends. International Journal of Cosmetic Science (1997) 19: pp. 205-214.

[57] : Skoda W., den Tempel M.V., J. Colloid Sci., 18, p. 568 (1963).

[58]: Sonoda T., Takata Y., Ueno S., Sato K., Cryst. Growth Des., 6, p. 306 (2006).

[59] : Perepezko JH, Hockel PG, Paik JS. Initial crystallization kinetics in undercooled droplets. Thermochim Acta 2002;388:129 –41.

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

[61]: Hartel R., Crystallization in Foods (Aspen, Gaithersburg, 2001), 4th éd.

[62]: Mullin J., Crystallization (Butterworth-Heinnemann, Oxford, U.K., 2001), 4th éd.

[63]: Abir KHALIL Etude expérimentale d'un procédé de cristallisation en émulsion huile dans eau, Application au distéarate d'éthylène glycol, diplôme de doctorat, par Ingénieur ITECH Lyon, chapitre I, page 56.

[64]: WALSTRA P, VAN BERESTEYN ECH. Crystallization of milk fat in the emulsified state. Neth Milk Dairy J 1975; 29: 35-65.

[65]: M.J.W. Povey. Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems - Chap. 7. N. Garti & K. Sato(Eds), Marcel Dekker, N.Y., 2001.

[66]: E. Dickinson, F-J. Kruizenga, M.J.W. Povey and M. van der Molen. Colloid Surf. A–Physicochem. Eng. Aspects, 81 (273), 1993.

[67]: Heming J., Dahlberg A., Tech. Bull. N.Y. Agric. Exp. Station, p. 197 (1932).

[68]: Boode K., Bisperink C., Walstra P., Colloids and Surfaces, 61, p. 55 (1991).

[69]: M.A.J.S. van Boekel and P. Walstra. Colloids Surf., 3 (109), 1981.

[70]: D. Rouseau. Food Res. Int., 33 (3), 2000.

[71]: S.A. Vanapalli and J.N. Coupland. Food Hycrocolloids, 15, (507), 2001.

[72]: K. Boode and P. Walstra. Colloid Surf. A–Physicochem. Eng. Aspects, 8, (121), 1993.

[73]: J. Palanuwech and J.N. Coupland. Colloid Surf. A–Physicochem. Eng. Aspects, 223 (251), 2003.

[74]: P. Relkin, S. Sourdet and P.Y. Fosseux. Third International Symposium on Food Rheology and Structure, (365), 2003.

[75]: H.D. Goff. Int. Dairy. J., 7 (363), 1997.

[76]: Lopez C, Lesieur P, Keller G, Ollivon M. Thermal and structural behavior of milk fat-1. Unstable species of cream. J Coll Int Sci 2000;229:62 –71.

[77]: Keller G, Lavigne F, Forte L, et al. DSC and X-ray diffraction coupling—specifications and applications. J Therm Anal Calorimetry 1998;51:783 –91.

[78]: :Lopez C, Lesieur P, Bourgaux C, Keller G, Ollivon M.Thermal and structural behavior of milk fat 2. Crystalline forms obtained by slow cooling of cream. J Coll Int Sci 2001;240:150 –61.

[79]: Guery J., Bertrand E., Rouzeau C., Levitz P., Weitz D.A., Bibette J., Phys. Rev. Lett., 96, p. 198301 (2006).

[80]: Joël Cnokaert – IA IPR Biochimie – Génie biologique ,Françoise Guillet – IGEN Biotechnologies et secteur médico-social-les émulsions- partie I ,p. 11

[81]: Notice technique paraffines et cires (1990), document totale.

[82]: George W. A. Milne, Gardner's commercially important chemicals: synonyms, trade names, and properties, Hoboken, John Wiley and Sons, 2005, 1178 p

[83]: D'apr. Uv.-Chapman 1956, Delorme 1962, *Pétrol.* 1964.

[84]: Maurice Maeterlinck, La vie des abeilles, livre III, chap 12 et 13.

[85]: La vie de la nature [archive], par Maurice Maeterlinck, Jacques La carrière, Paul Gorceix

[86]: Campbell SD, Goff HD, Rousseau D. Relating bulk-fat properties to emulsified systems: Characterization of emulsion destabilization by crystallizing fats. In: Widlak N, Hartel R, Narine S, editors. Crystallization and solidification properties of lipids. Champaign: AOCS Press, 2001. P.176 –89.

[87]: Patrycja Szumała, Natalia Luty, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 499 (2016) 131–140