REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Dr. YAHIA FARES DE MEDEA
Faculté des Sciences et de La Technologie
Département de Génie des procédés et Environnement

Projet de Fin d'Etudes Pour l'obtention d'un diplôme de Master en Génie des procédés

Option : Normes et Contrôle de la qualité.

THÈME :

FORMULATION ET CARACTERISATION D'UN EMULGEL A BASE D'HUILE DE NOYAU DE DATTES

Réalisé par :

YOUSFI Selma

RAHAL Dalila

Proposé et encadré par :

Mme LEFNAOUI-KERRACHE Sonia

Co-encadré par :

M^{me} YAHOUM-KALACHE Madiha

JUIN 2015

Dédicace

Merci

D'abord et avant tout je dédie ce modeste travail à mes parents qui m'a cessé de m'aider par tous les moyens, je souhaite une long vie, Je remercie du fond du cœur pour ses encouragements et ses conseils. mille merci, et je leurs souhaite la santé et le bonheur.

Á mes frères : Fouad et sa femme Hayat , mohamed et sa femme zoubida.

Á mes sœurs : Faiza, Anissa, Lamia, Samira.

Á toute les familles : Rahal, Saifi.

Á toutes les fruits de ma famille: Mounir, Mohamed, Wiam, Hadil, Nada, Wassim ,Abd elrahim.

Á ma chère amie :Selma.

Á mon professeur et encadreur Mm Lefnaoui et coencadreur Mm Yahoum.

Sans oublier toutes la promotion de Master Normes et contrôles de qualité qui ont passé avec moi de bons moments.

À tous ceux qui me sont proches et qui me sont chers.

ملخص:

الغرض من هذه المذكرة هو صياغة مستحلب مجمد لتطبيق موضعي,تم إعداد المرهم باستعمال زيت نواة التمر كأساس حيث يعتبر هذا الزيت من الزيوت النباتية الطبيعية الغنية بالعناصر الأساسية و له خصائص علاجية ويحتوي على متعدد الوحدات الذي يتميز بخاصية التجمد نهتم في دراستنا بصمغ زنتان ,تم تحديد مطلوب الميزان المحب و الكاره للماء من زيت نواة التمر أولا ثم تم دراسة تأثير تركيز الزنتان و المستحلب على الاستقرار الريولوجي من الصيغ التي تم دراستها فيما بعد.

اعتمادا على النتائج المتحصل عليها,زيت نواة التمر لديها ميزان المحب و الكاره للماء يساوي 9. أظهرت المستحلبات المجمدة الاستقرار الفيزيائي الكيميائي الجيد لا سيما في تركيزات زنتان 1٪ و 1.5٪ وأظهرت الدراسة الريولوجية سلوك الريومائعة لجميع الصيغ.

كلمات البحث : مستحلب , المستحلبات, المجمد, الريولوجيا, زنتان.

Résumé :

L'objectif du présent mémoire est de formuler une émulsion gélifiée, destinée à une application topique. L'émulgel a été préparé à base de l'huile de noyau de datte (HND) qui est une huile végétale naturelle riche en éléments essentiels et ayant plusieurs propriétés thérapeutiques et d'un bio-polymère gélifiant, qui est la gomme de xanthane.La Hydrophile lipophile balance requise de l'HND a d'abord été déterminée. L'effet de la concentration en xanthane et destensioactifs sur la stabilité et la rhéhologie des formulations a été ensuite étudié.

Daprès les résultats obtenus, l'HND a une HLBr égale à 9. Les émulsions gélifiées obtenues ont montré une très bonne stabilité physico-chimique, particulièrement à des concentrations en xanthane de 1% et 1.5%. L'étude rhéologique a montré un comportement rhéofluidifiant pour toutes les formulations.

Mots clés : émulgels, émulsions, gélifiant, rhéologie, Xanthane.

Abstract:

The purpose of this work is to develop a gelled emulsion, destined for a topical application. The Emulge was prepared with date seed oil (DSO) which is a natural vegetable oil that is rich in necessary elements and that possesses several therapeutical proprieties and a gelling biopolymer belonging, namely xanthan gum. The required HLB of DSO was first investigated. The effect of xanthan concentration and surfactifson the stability and rheology of the formulations was then studied.

From the results obtained, the DSO possesses HLBr equal to 9. The gelled emulsions obtained showed a very good physicochemical stability particularly at xanthan concentrations of 1% and 1.5%. The rheological study showed a shear thinning behavior for all formulations.

Keywords: emulgels, emulsions, gelling agent, rheology, Xanthan.

« Lorsque ALLAH fit sortir Adam du paradis, il lui ordonna d'emporter avec lui le palmier. Adam le planta à la Mecque. Tous les palmiers qui en sont la postérité directe appartiennent à l'espèce Ajwa. Tous les autres palmiers, dans les orients et les occidents de la terre, sont issus des noyaux de ces dattes. »

Imam Jaafar As Sadiq dans « Note sur le symbolisme du palmier. »

SOMMAIRE

RESUME

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE **01**

CHAPITRE I : LES DISPERSIONS LIQUIDES. **03**

I.1.INTRODUCTION **03**

I.2.CLASSIFICATION DES DISPERSIONS **04**

I.3.LES EMULSIONS **05**

I.3.1-Définition **05**

I.3.2-Différents systèmes sous le terme « émulsion » **06**

I.4.LES TENSIONS ACTIFS **07**

I.4.1-Définition **07**

I.4.2-Classification **08**

I.5.STABILITE **09**

I.5.1-Phénomènes d'instabilités des émulsions **09**

I.5.2-Phénomène de stabilisation des émulsions **13**

I.6.FORMULATION **15**

I.6.1-Variables de composition et variables de formulation physico-chimiques **15**

I.6.2-Concept de HLB **15**

I.7.CARACTERISATION D'UNE EMULSION **17**

I.7.1-Type de dispersion **18**

I.7.2-La concentration en phase dispersée **19**

I.7.3-Le diamètre moyen des gouttes **19**

I.7.4-Aire interfaciale **20**

I.7.5-Viscosité 20

I.8.LES APPLICATIONS DES EMULSIONS 20

I.9.CONCLUSION 21

CHAPITREII : LES BIO-POLYSACCHARIDES : CONCEPTS GÉNÉRAUX 22

II.1. INTRODUCTION 22

II.2. CLASSIFICATION DES BIOPOLYSACCHARIDES 23

II.2.1. Les polysaccharides d'origine végétale 24

II.2.2. Les polysaccharides d'origine animale 25

II.2.3. Les polysaccharides extraits à partir d'algues marines 25

II.2.4. Les polysaccharides d'origine microbienne 27

II.3.LA GOMME XANTHANE 29

II.3.1.La préparation des solutions de gomme de xanthane 30

II.3.2.Propriétés de la gomme xanthane 31

II.3.3. Rhéologie des solutions de gomme xanthane 32

II.3.4.Les applications de la gomme xanthane 33

II.3.5.Utilisation et conseils 35

II.4.CONCLUSION 37

CHAPITRE III : TRAVAIL EXPERIMENTAL 38

III.1.INTRODUCTION 38

III.2.MATERIELS ET METHODES 38

III.2.1.Matériels 38

III.2.2. Méthodes 45

III.3.RÉSULTATS ET DISCUSSIONS **56**

III.3.1.Caractérisation de l'huile de noyau de datte **56**

III.3.2. Caractérisation des émulgels **59**

III.4. CONCLUSION **67**

CONCLUSION GENERALE **68**

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE 1 : Résultats des paramètres physico-chimiques de l'HND

ANNEXE 2 : Résultats de l'étude de stabilité par centrifugation et de la viscosité

SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

a : Aire interfaciale par unité de volume

A : Indice d'acide de l'acide gras

BTP : Bâtiments et travaux publics

cm^{-3} : Centimètre

CMC : Concentration micellaire critique

Cps : Centpoise

d_{20} : Densité à 20°C.

d_{32} :le diamètre moyen de Sauter.

E :pourcentage en masse des motifs éthoxy,

E/H : Emulsion Eau dans Huile

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

F_w: Fraction volumique de la phase aqueuse continue

g : Gramme

h : Heure

H : Phase huileuse

H/E : Emulsion Huile dans Eau.

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

HLB : Balance Hydrophile Lipophile

HND : Huile de noyau de datte

HPL : Huile de paraffine liquide

k_{em} : Conductivité de l'émulsion

Kext : Conductivité externe

I_A : Indice d'acide

I_E : Indice d'ester

I_S: Indice de saponification

L : La phase lipophile

l : litre

L/H : Lipophile/hydrophile

M : Mole

mg : Milligramme

mn : Minute

ml : Millilitre

mS : Micro siemens

N : indice de réfraction

η_{em} **:**Viscosité d'une émulsionη_{ext} **:** Viscosité de la phase externe

Nm : Nanomètre

P : Pourcentage en masse de polyol.

Pa : Pascal

psi : Pound-force per square inch

QSP : Quantité suffisante pour

s : Seconde

T : Température

TA : Tensioactif

tr : Tours

UVA : Ultrat violet A

UVB : Ultrat violet B

Φ : Le taux de rétention

LISTE DES FIGURES

NOM DES FIGURES	TITRE	PAGE
CHAPTRE I : LES DISPERSIONS LIQUIDES		
Figure I.1	Représentation schématique de la formation d'une émulsion à partir de deux liquides non miscibles. (b) Représentation schématique des deux types d'émulsions les plus couramment utilisées, indirecte (H/E) et directe (E/H).	05
Figure I.2	Représentation schématique d'un tensioactif.	07
Figure I.3	Les différents types de tensioactifs.	07
Figure I.4	Exemple de tensioactif anionique: le dodécylsulfate de sodium (SDS).	08
Figure I.5	Exemples de tensioactifs cationiques: le HTAB et le HPCl.	08
Figure I.6	Exemples de tensioactifs zwitterioniques: la sulfobétaïne et la carboxybétaïne.	09
Figure I.7	Exemple de polyoxyéthylène POE.	09
Figure I.8	Processus de déstabilisation d'une émulsion.	10
Figure I.9	Phénomènes de crémage et de sédimentation.	10
Figure I.10	Phénomène de floculation.	11
Figure I.11	Phénomène de coalescence.	12
Figure I.12	Phénomène de mûrissement d'Ostwald.	12
Figure I.13	Double couche électrique.	14
CHAPITRE II : LES BIOPOLYSACCHARIDES : CONCEPTS GENERAUX		
Figure II.1	Différentes classes de polysaccharides suivant leur origine	24
Figure II.2	Structure chimique de l'amylose et l'amylopéctine.	25
Figure II.3	Structure chimique du monomère de μ et κ carraghénanes.	26
Figure II.4	La structure chimique de l'unité monomérique de la gomme xanthane.	29
Figure II.5	La courbe d'écoulement d'une solution de xanthane à 0.5%.	32

Nom des figures	TITRE	PAGE
CHAPITRE III : TRAVAIL EXPERIMENTAL		
Figure III.1	l'aspect physique de l'huile de noyau de datte.	41
Figure III.2	Les structures chimiques du Tween 80.	43
Figure III.3	La structure chimique du Span 60.	44
Figure III.4	Le protocole de préparation des émulsions : (a) Chauffage des deux phases au bain-marie,(b) L'émulsification primaire, (c) L'homogénéisation.	51
FigureIII.5	Etude de stabilité des émulsions par centrifugation.	52
Figure III.6	Dispersion de xanthane à 0.5% m/m.	53
Figure III.7	Les résultats du test de stabilité pour la HLB=9.	58
Figure III.8	La variation de la conductivité des émulgels.	60
Figure III.9	Microphotographies des vues microscopiques des émulsions concentrées à 0.5% gomme xanthane.	61
Figure III.10	Microphotographies des vues microscopiques des émulsions concentrées à 1% en gomme xanthane.	61
Figure III.11	Microphotographies des vues microscopiques des émulsions concentrées à 1.5% en gomme xanthane	61
Figure III.12	Microphotographies des vues microscopiques des émulsions en présence de xanthane EM12 ET EM13 VS l'absence de xanthane EM5.	62
Figure III.13	Variation du diamètre d'étalement pour l'HND.	63
Figure III.14	Effet de l'huile de l'HPL sur le diamètre d'étalement.	63
Figure III.15	Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de rotation : effet de la concentration en xanthane.	64
Figure III.16	Effet de la nature de la phase huileuse sur la viscosité.	65
Figure III.17	Effet du span sur la viscosité.	65
Figure III.18	Effet du tween sur la viscosité.	66
Figure III.19	Effet de la combinaison des deux TA sur la viscosité.	66

LISTE DES TABLEAUX

NUMEROS ET TITRES DES TABLEAUX PAR CHAPITRE		PAGES
CHAPITRE I : LES DISPERSIONS LIQUIDES.		
Tableau I.1	Les applications des émulsions dans le domaine pharmaceutique.	21
CHAPITRE II : LES BIOPOLYSACCHARIDES : CONCEPTS GENERAUX		
Tableau II.1	Principales espèces d'algues utilisées pour la fabrication industrielle de Carraghénanes.	27
Tableau II.2	Classification des gommes selon leur origine et leur composition en monomères constitutifs.	28
Tableau II.3	Solubilité du xanthane dans des solutions acides.	33
Tableau II.4	Les applications alimentaires et non-alimentaires du xanthane.	35
Tableau II.5	Tableau récapitulatif des principales propriétés de la GX.	36
CHAPITRE III : TRAVAIL EXPERIMENTAL		
Tableau III.1	Liste des produits chimiques utilisés.	40
Tableau III.2	La teneur de deux variétés d'HND en acides gras.	42
Tableau III.3	Quelques paramètres physico-chimiques de l'HPL.	42
Tableau III.4	Les propriétés physico-chimiques du Tween 80.	43
Tableau III.5	Les propriétés physico-chimiques du Span 60.	44
Tableau III.6	Les propriétés physico-chimiques de la gomme xanthane.	45
Tableau III.7	Pourcentage massique des deux tensioactifs correspondant à chaque valeur de HLB.	50
Tableau III.8	Quantités de tensioactifs utilisés en fonction des valeurs de HLB requises en fonction de la concentration totale en TW80 et SP60.	51
Tableau III.9	La composition des différentes émulsions formulées avec 0.5% en xanthane.	54
Tableau III.10	La composition des différentes émulsions formulées avec 1 et 1.5% en xanthane.	54
Tableau III.11	Résultats des mesures de conductivité et de pH.	59
Tableau III.12	Les résultats du test d'étalement.	62

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les émulsions ont été intensivement étudiées au cours des dernières décennies en raison de leurs larges domaines d'applications industrielles, allant de l'alimentaire à la galénique en passant par les revêtements routiers. Leur utilisation présente de nombreux avantages non seulement en raison de leur préparation facile et à faible coût, mais aussi en raison la diversité de matières premières disponibles.

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]**.

Sur le plan fondamental, les émulsions posent des questions relatives à leur préparation (émulsification), leur durée de vie (mécanismes et cinétique de destruction), leur propriétés d'écoulement (rhéologie, élasticité des émulsions concentrées), etc. Ces questions ont été abordées en présence de tensioactifs ou de protéines mais au cours des dernières années, on a observé un grand intérêt dans l'utilisation de nouveaux polymères ayant des fonctions complexes tels que des émulsifiants et des agents épaississants, car la capacité de gélification de ces composés permet la formulation d'émulsions stables par tension superficielle et interfaciale décroissante et dans le même temps l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse.

Au cours de ces dernières années, l'utilisation des polymères naturels et de leurs dérivés s'accroit dans de très nombreux domaines dans un souci de développement des ressources renouvelables et des procédés de chimie verte. Ils sont regroupés en trois grandes classes : les protéines, les élastomères hydrocarbonés et les polysaccharides.

Ces derniers sont les plus populaires pour la préparation de matériaux (nanoparticules, films, membranes …). Ils sont biodégradables, biocompatibles, et leur coût de production est généralement faible.

Les polysaccharides sont des polymères constitués d'un enchainement de molécules dont les unités structurales de base sont des monomères de sucres. Ils sont généralement d'origine naturelle, végétale ou animale, les polysaccharides d'origine végétale étant les plus valorisés **[2]**.

Les polysaccharides peuvent être chargés ou neutres, l'existence de charges leur confère des propriétés physico-chimiques remarquables qui donnent lieu à de nombreuses applications dans les domaines de l'agro-alimentaire, de la médecine, des cosmétiques …

Le présent mémoire a pour objectif principal de formuler un émulgel, à base d'un biopolymère, ou plus précisémment un polysaccharide d'origine microbienne. Le produit final que nous voulons obtenir est destiné à une application sur la peau ce qui impose qu'il devrait être non irritant et doit donc contenir le moins possible de substances synthétiques telles que les molécules tensioactives et des grandes concentrations en conservateurs antimicrobiens.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

Le premier, expose une étude sur les aspects physico-chimiques des émulsions, notamment la formulation, la stabilisation et la caractérisation de ces dispersions.

Le deuxième chapitre, est consacré à une revue de littérature sur les polysaccharides et plus précisémment, la gomme xanthane qui est le polymère utilisé dans notre étude.

Les détails du travail expérimental font l'objet du chapitre trois. On y trouvera d'abord une liste détaillée des produits utilisés ainsi que les modes opératoires suivis lors de l'étape préliminaire de caractérisation physico-chimique de l'huile utilisée. On enchainera par la suite avec les expériences de mise en œuvre des émulgels et des techniques de caractérisation.

Enfin, on terminera par une synthèse des résultats obtenus ainsi que leur interprétaion.

CHAPITRE I

LES DISPERSIONS LIQUIDES

CHAPITRE I : LES DISPERSIONS LIQUIDES.

I.1.INTRODUCTION

Une dispersion est un système qui se compose de deux phases dont l'une ; la phase dispersée (généralement la partie minoritaire) est dispersée dans une autre phase (partie majoritaire) dispersante ou phase continue.

Lorsque la phase dispersée et dispersante sont toutes les deux liquides. On parle alors d'une dispersion liquide/liquide.

Les émulsions, sont des dispersions liquides/liquides, résultant de 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 et/ou un polymère **[3]**.

Ce chapitre se focalise sur les rappels des notions essentielles relatives aux émulsions notamment, leur formulation, leurs caractérisations et leurs applications.

I.2.CLASSIFICATION DES DISPERSIONS

Il existe plusieurs façons de classer les systèmes dispersés. Pour sa simplicité et surtout parce qu'elle permet de rattacher ces systèmes aux phases solide, liquide et gazeuse, on retiendra la classification selon la nature de la phase dispersante **[4]**:

a-Dans les gaz :

i-Lorsque la phase dispersée est un liquide, ce sont les nuages, les fumées, les brouillards,

ii-Lorsque la phase dispersée est un solide, ce sont les aérosols.

b-Dans les solides :

i-Lorsque la phase dispersée est un gaz, ce sont les mousses solides comme la mousse isolante.

ii-Lorsque la phase dispersée est un liquide ce sont les émulsions solides comme la crème glacée et l'asphalte.

iii-Lorsque la phase dispersée est un solide, ce sont des dispersions solides. Exemple : plusieurs alliages.

c-Dans les liquides qui eux mêmes se subdivisent en :

i-Lorsque la phase dispersée est un gaz, ce sont les mousses liquides comme la mousse des extincteurs.

ii-Lorsque la phase dispersée est un liquide ce sont les émulsions comme le lait et la vinaigrette.

iii-Lorsque la phase dispersée est un solide, ce sont les sols. Exemple : certains types de peinture, les encres…

I.3.LES EMULSIONS

I.3.1.Définition

Une émulsion est, selon la définition courante, une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles **[5]**:

-Le liquide sous forme de gouttelettes est qualifié de phase dispersée, phase discontinue ou phase interne ;

- L'autre liquide est appelé phase dispersante, phase continue ou phase externe.

Les deux phases non miscibles de l'émulsion n'ont pas la même solubilité. L'une est hydrophobe ou lipophile.On parle couramment de phase huileuse (mais elle n'est pas forcément lipidique). L'autre est hydrophile. On parle aussi de phase aqueuse **[5]**.

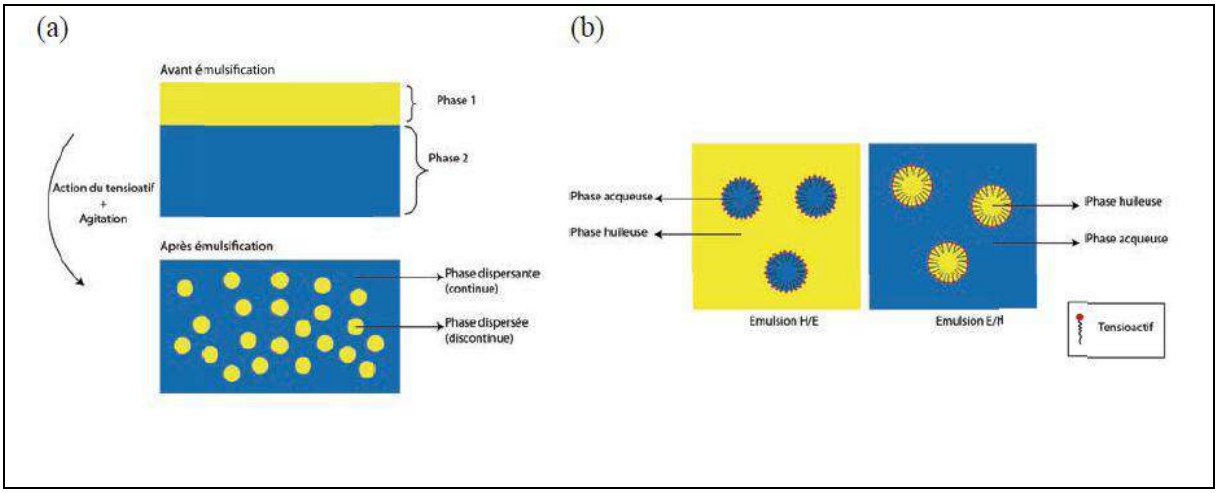


Figure I.1: **(a)** Représentation schématique de la formation d'une émulsion à partir de deux liquides non miscibles. **(b)** Représentation schématique des deux types d'émulsions les plus couramment utilisées, indirecte (E/H) et directe (H/E).

La stabilité d'une émulsion dans le temps est finie. Cette stabilité peut aller de quelques heures à plusieurs mois. On définit deux types d'émulsions selon la nature de la phase dispersée et continue : les émulsions directes appelées « huile dans eau » et notée H/E lorsque l'huile constitue la phase dispersée et les émulsions indirectes ou inverses appelées « eau dans huile » et notées E/H lorsque l'huile constitue la phase continue (cf. FigureI.1b). On peut également trouver des émulsions multiples H/E/H ou E/H/E **[6]**.

Suivant la taille des globules, les émulsions se divisent en plusieurs classes, qui seront passées en revue dans les paragraphes suivants.

I.3.2-Différents systèmes sous le terme « émulsion »

I.3.2.1.Les macroémulsions ou émulsions

Il s'agit de systèmes dispersés hors équilibre comportant deux phases liquides non miscibles. Les émulsions sont des systèmes instables du point de vue thermodynamique, car la séparation des deux phases conduit à une diminution de l'énergie libre. Cependant, la cinétique de grossissement de gouttes peut être suffisamment retardée pour que l'émulsion reste stable pendant une durée déterminée. Le diamètre moyen de ces émulsions classiques est supérieur ou égal au micromètre **[3]**.

I.3.2.2.Les nano/mini émulsions

Ces deux termes sont utilisés pour nommer des systèmes biphasiques, de taille de gouttes comprises entre 20 et 200 nm **[7]**. En raison de la taille des gouttes, les nanoémulsions sont transparentes ou translucides à l'œil nu et sont stables à la sédimentation ou au crémage. La préparation des nanoémulsions exige soit l'utilisation de méthodes hautement énergétiques, comme la microfluidisation, ou bien l'utilisation de méthodes non conventionnelles et complexes, mais de faible consommation énergétique, comme l'inversion de phase. L'avantage des miniémulsions est leur extraordinaire stabilité au vieillissement et à la dilution **[8]**.

I.3.2.3.Les microémulsions

Ce terme est utilisé aujourd'hui pour désigner un système monophasique dans lequel un tensioactif particulièrement performant rend possible la coexistence, à l'échelle quasi moléculaire, des phases eau et huile. Contrairement aux (macro ou nano) émulsions, elles sont thermodynamiquement stables **[3]**.

I.3.2.4.Les émulsions gélifiées (Emulgels)

Lorsqu'un polymère gélifiant est incorporé dans l'une des phases de l'émulsion, participant ainsi à l'augmentation de sa viscosité et favorisant ainsi sa stabilité on parle alors d'émulsion gélifiée ou émulgel.

Les émulgels, sont des véhicules utilisés dans les formes topiques et percutanées pour l'administration des actifs médicamenteux, l'emploi de cette forme dispersée offre le double avantage des émulsions et des gels **[9,10].**

I.4.LES TENSIOACTIFS

I.4.1-Définition :

Une molécule tensioactive se définit par la présence conjointe d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe, qui lui donnent son caractère amphiphile (Figure I.2). C'est l'antagonisme de cette structure qui lui confère ses propriétés particulières.

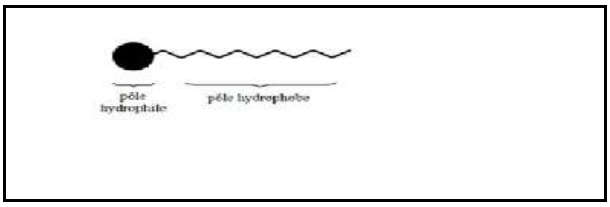


Figure I.2: Représentation schématique d'un tensioactif.

Dans la littérature, on rencontre diverses structures de tensioactifs, variant notamment selon la nature de la partie hydrophile qui peut être cationique, anionique, zwitterionique ou non ionique. La partie hydrophobe, quant à elle, est le plus souvent sous forme d'une chaîne aliphatique de longueur variable, ramifiée ou non. On peut diviser les tensioactifs, appelés aussi Surfactants, en plusieurs catégories en fonction de leur structure (nombre et disposition des pôles hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule). La structure la plus courante nommée tensioactif monocaténaire est celle comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. On rencontre des tensioactifs possédant plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile (tensioactifs bicaténaires et tricaténaires), mais aussi plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes appelés tensioactifs bolaformes ou géminés **[11]**.

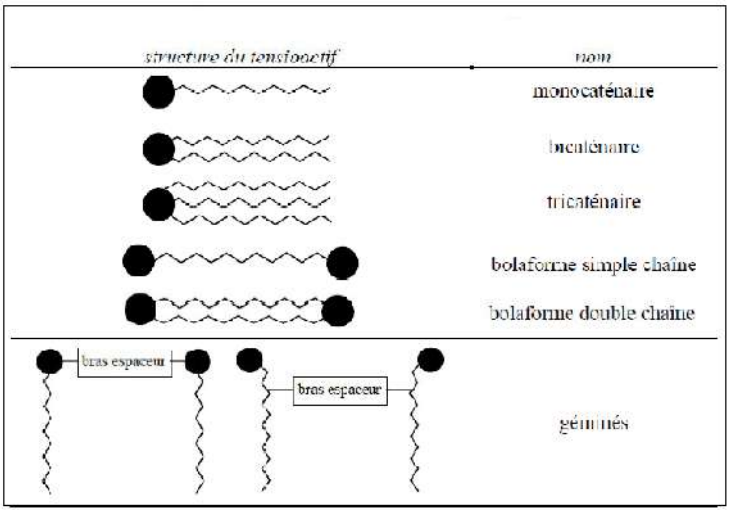


Figure I.3 : Les différents types de tensioactifs.

I.4.2-Classification

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur pôle hydrophile en quatre grandes familles : les tensioactifs anioniques chargés négativement, les cationiques chargés positivement, les zwitterioniques possédant à la fois une charge positive et une charge négative et les non ioniques, non chargés.

I.4.2.1-Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les premiers tensioactifs utilisés sous la forme de savons. Ce sont des sels d'acides carboxyliques $R\text{-}COO^{-}$, M^{+}, résultant de la saponification de triglycérides d'origine végétale (huile de palme, d'olive,…) ou animale. Peu après la première guerre mondiale, les alkyls sulfates $R\text{-}O\text{-}SO^{3-}$, M^{+} et alkyléthers sulfates R-(O-CH2-CH2) n-$O\text{-}SO^{3-}M^{+}$ ont été introduits sur le marché. Leur intérêt résulte dans la possibilité de synthétiser une large gamme de molécules à l'hydrophobicité variable en fonction de la longueur de la chaîne, de 12 à 18 carbones.

La plus connue est le dodécylsulfate de sodium (SDS) **[11]**.

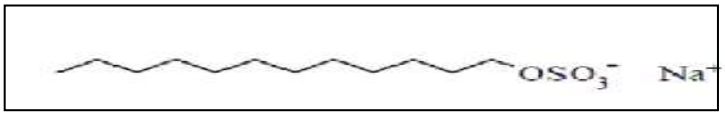


Figure I.4 : Exemple de tensioactif anionique: le dodécylsulfate de sodium (SDS).

I.4.2.2-Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium **[12]**.

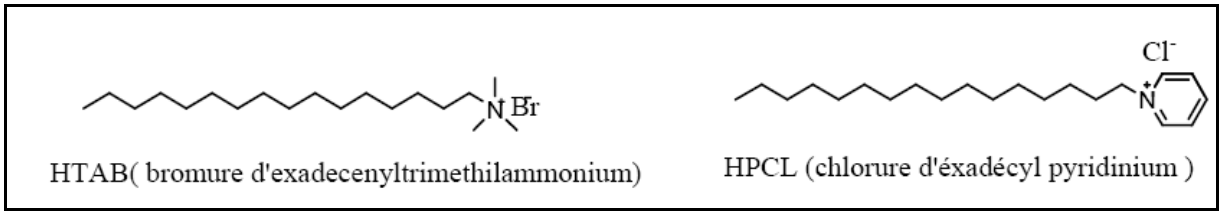


Figure I.5 : Exemples de tensioactifs cationiques: le HTAB et le HPCl.

I.4.2.3-Les tensioactifs zwitterioniques

Les tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. Cette structure dipolaire s'apparente à celle des phospholipides naturels et conduit à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique **[11]**.

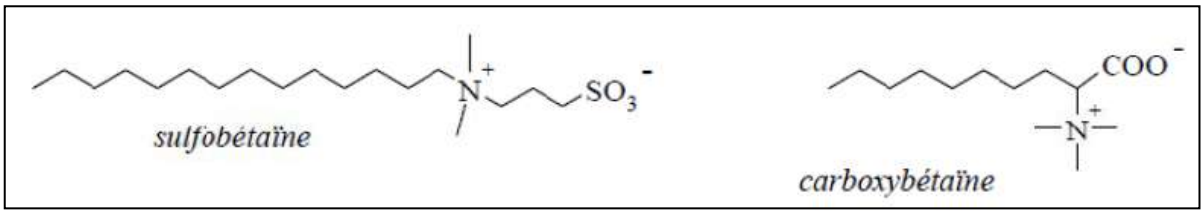


Figure I.6 : Exemples de tensioactifs zwitterioniques: la sulfobétaïne et la carboxybétaïne.

I.4.2.4-Les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non-ioniques constituent la classe la plus récente de surfactants. Les polyoxyéthylènes (POE) issus de la polymérisation d'unités oxydes d'éthylène sur des alcools gras. De faible coût, ils sont rapidement utilisés pour leurs performances tensioactives à faible concentration. Peu moussants ils rentrent dans la composition des lessives.

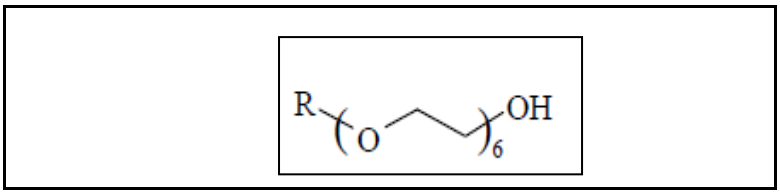


Figure I.7 : Exemple de polyoxyéthylène POE.

I.5.STABILITE

I.5.1.Phénomènes d'instabilités des émulsions

Le concept de stabilité n'est pas simple à définir en raison du nombre de phénomènes intervenant dans la déstabilisation d'une émulsion. On parle plutôt de processus de déstabilisation, lesquels auront des répercutions sur la structure et les propriétés du système.

On peut distinguer plusieurs processus représentés sur la figure .I.8 **[13]**.

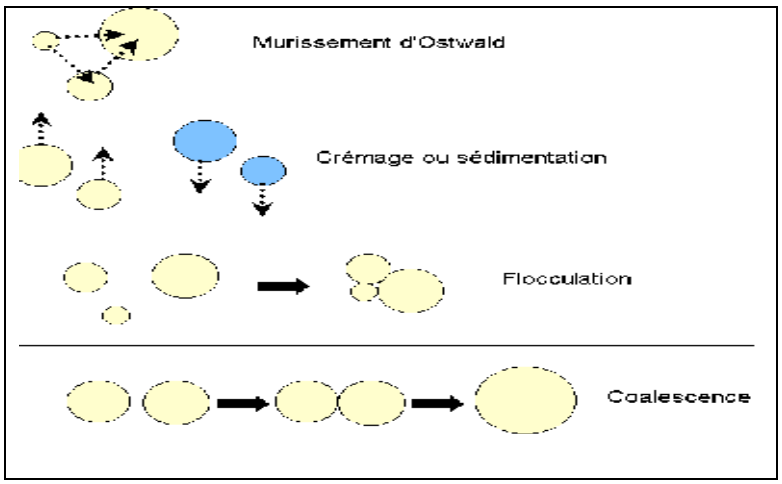


Figure I.8 : Processus de déstabilisation d'une émulsion**.**

I.5.1.1-Sédimentation et crémage

Ce mécanisme résulte de la différence de densité entre la phase dispersée et la phase continue. On parle de crémage quand il s'agit d'une ascension de la phase dispersée et de sédimentation quand la phase dispersée chute (figure I.9). C'est un phénomène réversible : l'interface existe toujours, il suffit d'agiter pour revenir à l'émulsion **[14].**

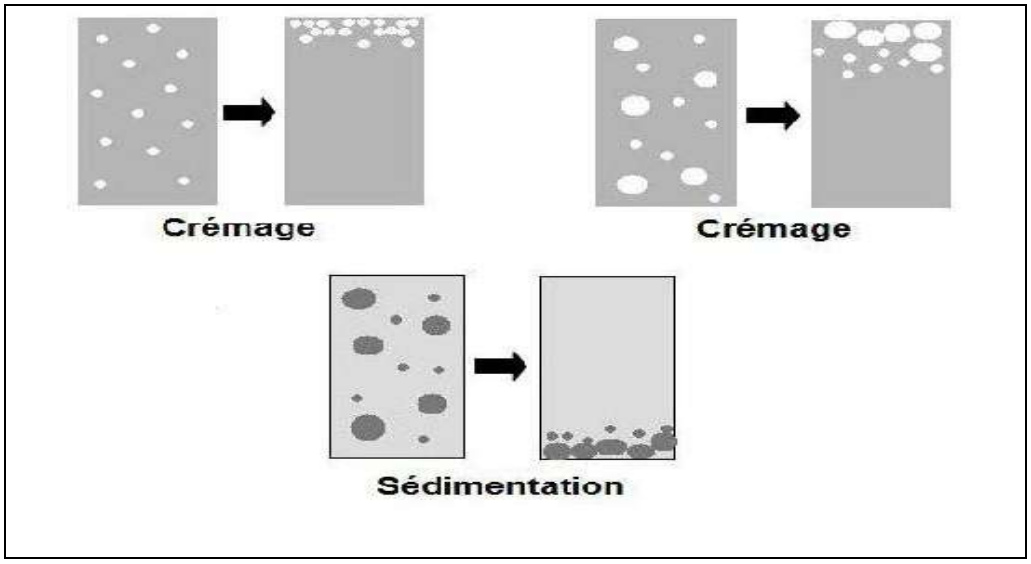


Figure I.9 : Phénomènes de crémage et de sédimentation **[14]**.

Pour limiter ce phénomène, on a plusieurs possibilités :

-Réduire la taille des gouttes de la phase dispersée,

-Ajouter un agent qui augmente la viscosité,

-Diminuer la différence de densité entre les deux phases,

-Eviter l'agrégation des gouttes.

I.5.1.2-Floculation

Ce mécanisme résulte de l'agrégation des gouttelettes due aux interactions attractives. L'énergie d'interactions entre les particules est due à la somme des forces de répulsions électrostatiques et au potentiel d'attraction de type Van der Waals. Ce phénomène peut être réversible lorsque l'attraction est peu énergétique ou irréversible lorsqu'elle est très énergétique voir la figure I.10.

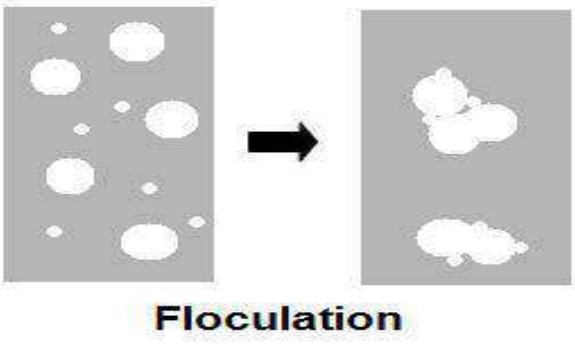


Figure I.10 : Phénomène de floculation **[14]**.

Pour éviter ce phénomène, il faut :

-Éviter le crémage et la sédimentation (car ces phénomènes mettent les gouttes en contact),

-Augmenter les répulsions stériques et électrostatiques (en utilisant des tensioactifs ioniques par exemple).

I.4.1.3-Coalescence

Ce mécanisme, irréversible, résulte de la rupture du film interfaciale entre les gouttes de la phase dispersée. Deux ou plusieurs gouttes fusionnent pour former une goutte plus grosse comme le montre la figure I.11.

Le processus se répétant, l'aire interfaciale devient de plus en plus petite et la phase dispersée démixe, et à terme on revient au système diphasique de départ. C'est un processus énergétiquement favorable **[14]**.

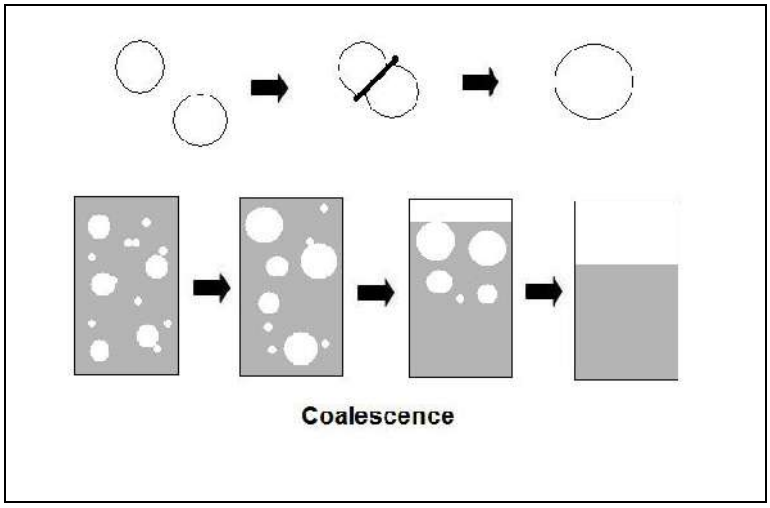


Figure I.11 : Phénomène de coalescence **[14]**.

Pour éviter ce phénomène, il faut :

-Prévenir la floculation,

-Renforcer la résistance du film par le choix du tensioactif.

I.5.1.4-Mûrissement d'Ostwald ou diffusion moléculaire

Il existe toujours une solubilité partielle de la phase dispersée dans la phase continue. A l'issue de l'étape d'émulsification, la population de gouttelettes n'est pas homogène en taille. Il existe un flux de matière des petites vers les grosses gouttes, au travers de la phase continue. Les petites gouttes se vident au profit des grosses, et la granulométrie se modifie puisque les classes de faible taille disparaissent (voir figure I.12). Ce phénomène irréversible constitue le mûrissement d'Ostwald.

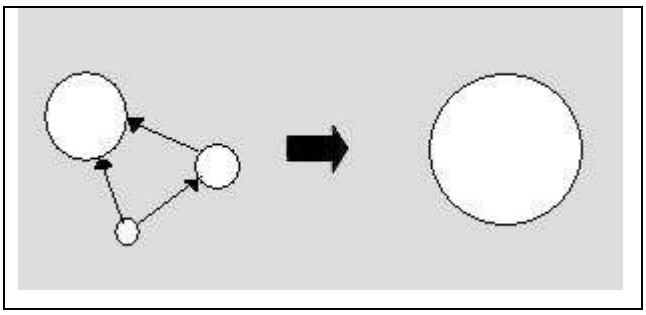


Figure I.12 : Phénomène de mûrissement d'Ostwald **[14]**.

Ce phénomène peut être évité par :

-Mono-dispersion de la population de gouttelettes,

-Diminution de la solubilité en ajoutant du sel dans une émulsion E/H ou un soluté apolaire de masse molaire élevée pour une émulsion H/E,

-Utilisation de tensioactifs faisant barrière à la diffusion de molécules de la phase dispersée **[14]**.

I.5.2-Phénomène de stabilisation des émulsions

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

On peut trouver quatre types de stabilisation **[13]**:

- ✓ Rhéologique ;
- ✓ Stérique ;
- ✓ Electrostatique ;
- ✓ Electrostérique.

I.5.2.1-Stabilisation rhéologique

Il s'agit de l'incorporation d'aditifs qui permettent d'augmenter la viscosité de la phase continue, tels que les polymères viscosifiants ou certains tensioactifs, de manière à ce que les gouttes dispersées soient moins mobiles et que la probabilité de choc diminue **[13]**.

I.5.2.2-Stabilisation stérique

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

La première théorie est due à un effet entropique, parce que les chaînes adsorbées se compriment, en réduisant leur volume, ce qui entraîne une réduction de l'entropie et provoque la répulsion désirée.

La deuxième, porte sur une répulsion osmotique basée sur l'interpénétration des couches adsorbées. Il y a une augmentation de la concentration en segments polymères dans la région de recouvrement et une réduction de l'entropie configurationelle. En conséquence, la pression osmotique dans cette région augmente, ce qui tend à séparer les gouttes entre elles.

Ce type de stabilisation peut aussi se produire par l'ajout de particules solides comme le talc ou la nacre micronisée **[13]**.

I.5.2.3-Stabilisation électrostatique

Dans un milieu aqueux, une particule acquiert une charge électrique en surface qui dépend de la structure de la particule, de la présence de groupements ionisables et/ou de l'adsorption sélective d'ions présents dans le milieu. Il apparaît alors une charge superficielle, positive ou négative selon le pH du milieu. Les ions avec une charge de signe opposé à celle de la particule (contre-ions) vont se concentrer autour de sa surface, tandis que les ions avec la charge de même signe (co-ions) seront repoussés vers l'extérieur. Loin de la surface, la concentration en ions positifs et négatifs est la même, ce qui induit un milieu électriquement neutre **[13]**.

Cette distribution non homogène est appelée double couche électrique, et est représentée graphiquement sur la figure I.13 :

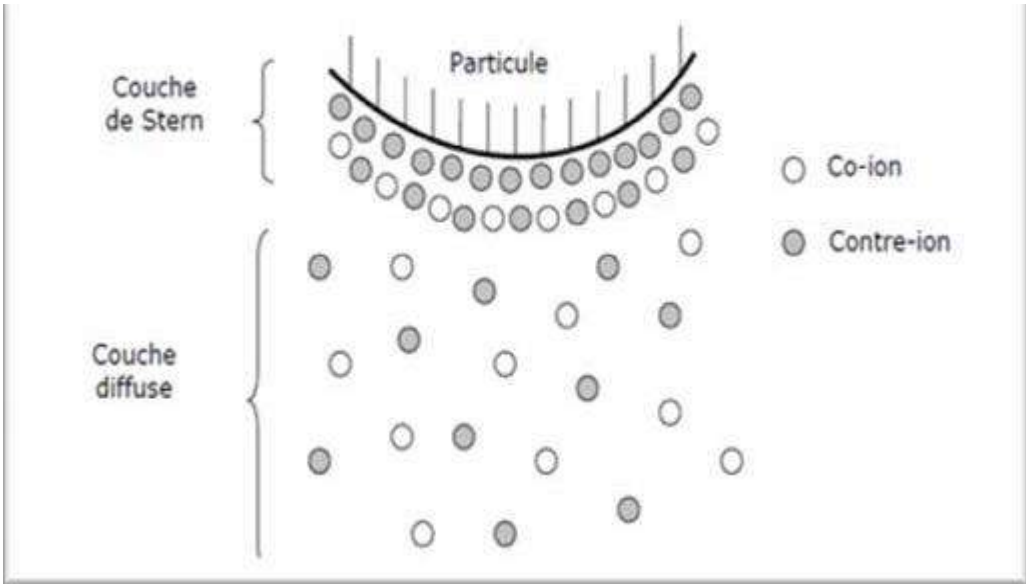


Figure I.13 : Double couche électrique.

Lorsque deux particules chargées se rapprochent, chacune avec sa charge ionique, l'interpénétration des doubles couches électriques va générer un potentiel de répulsion électrostatique. Il faut noter que l'ajout de sel au système fait augmenter la force ionique, ce qui restreint la double couche en réduisant la portée de la répulsion, ce qui peut générer des effets d'agrégation **[13].**

La présence d'espèces adsorbées chargées comme dans les tensioactifs ioniques, peut évidemment produire le même effet, en générant une zone de charge nette non nulle près de l'interface et la répulsion correspondante **[13]**.

I.5.2.4-Stabilisation électrostérique

Il s'agit d'une combinaison des deux effets expliqués antérieurement, provoquée par des macromolécules présentant des groupements ioniques distribués dans la chaîne principale ou dans les ramifications. Ces molécules apportent un effet stérique (stabilisation à courte portée) et un effet électrostatique (stabilisation à longue portée) à la particule **[13]**.

I.6.FORMULATION

I.6.1-Variables de composition et variables de formulation physico-chimiques

La formulation des émulsions se ramène au choix des valeurs de deux types de variables : les variables de composition et les variables physico-chimiques.

On appelle variable de composition les proportions relatives des constituants principaux du système : tensioactif, eau, huile. On appelle variables de formulation physico-chimiques tous les paramètres physiques (température, pression) ou chimiques (nature des constituants principaux et des additifs, proportion des additifs) susceptibles d'influer sur le système **[15].**

I.6.2-Concept de HLB

Pour formuler des émulsions stables, la méthode HLB (ou méthode de Griffin) est très utilisée. La méthode HLB est basée sur la classification des tensioactifs par hydrophilie croissante et sur l'utilisation de règles simples de calcul des propriétés des mélanges de tensioactifs.

La zone interfaciale est le lieu d'interactions moléculaires dont les deux plus importantes sont :

- ✓ l'interaction pôle lipophile-phase grasse Eco.
- ✓ l'interaction pôle hydrophile-phase polaire E_{CW}.

La méthode HLB simplifie ces interactions et ne s'intéresse qu'à la contribution du tensioactif, c'est-à-dire ne prend en compte que l'importance relative du pôle hydrophile et du pôle hydrophobe le constituant **[16]**. La méthode HLB est donc basée sur cette compensation entre hydrophilie et lipophilie et associe à chaque tensioactif le rapport de la masse du pôle : Hydrophile sur la masse totale.

Les tensioactifs sont souvent utilisés en mélange : la valeur HLB d'un mélange binaire se calcule en première approximation par la relation linéaire suivante **[16]**:

$$HLB_{mélange} = \frac{m1}{m1+m2} HLB_1 + \frac{m2}{m1+m2} HLB_2 \text{..... (I.1)}$$

Avec :

m1 : masse du tensioactif 1 dans la formulation,

m2 : masse du tensioactif 2 dans la formulation,

HLB1 : valeur HLB du tensioactif 1,

HLB2 : valeur HLB du tensioactif 2.

Plusieurs équations empiriques permettent de calculer la HLB à partir de la formule chimique du tensioactif **[17]**.

Pour les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés (esters d'acides gras ou polyols polyéthoxylés), la HLB est donnée par l'équation :

$$HLB = \frac{E+P}{5} \text{ ..... (I.2)}$$

Avec :

E : pourcentage en masse des motifs éthoxy,

P : pourcentage en masse de polyol.

Lorsque la chaîne polyéthoxylée est la seule partie hydrophile, la formule se simplifie :

$$HLB = \frac{E}{5} \text{.....(I.3)}$$

Pour les esters d'acides gras, la HLB est donnée par l'équation :

$$HLB = 20\left(\frac{1-S}{A}\right) \text{.....(I.4)}$$

Avec :

S : indice de saponification de l'ester,

A : indice d'acide de l'acide gras.

Une échelle de valeurs de HLB de 0 à 20 a ainsi été définie.

-Dans le cas d'émulsions de type eau dans l'huile, on utilise des tensioactifs de faible HLB (HLB < 7).

-Pour des émulsions de type huile dans l'eau, on choisit des tensioactifs de plus forte HLB (HLB ≥ 8).

La méthode HLB repose sur deux principes : la notion de valeur HLB optimale et la notion de type chimique.

Pour augmenter l'intérêt pratique du HLB, une seconde notion est introduite pour décrire la nature de la phase huileuse : la HLB requise. La HLB requise est la HLB du tensioactif qui permet d'obtenir l'émulsion la plus stable pour un système donné.

Pour estimer la HLB requise, on prépare plusieurs systèmes avec les mêmes phases aqueuses et huileuses mais différents tensioactifs. On réalise un balayage de HLB, et la HLB requise correspond à la stabilité maximale **[18]**.

Bien que très utile et très simple, la méthode HLB souffre de lacunes importantes. En attribuant une valeur unique à chaque tensioactif, on néglige l'effet des autres constituants de la formulation sur les interactions dans la zone interfaciale (salinité de la phase aqueuse ou présence d'alcool), et l'on ne prend absolument pas en compte l'effet de la température. Cette méthode est destinée à optimiser la stabilité de l'émulsion et ne travaille pas sur l'émulsification. Des méthodes complémentaires relatives au procédé d'émulsification peuvent être utilisées en plus de la méthode HLB pour encore améliorer la stabilité de l'émulsion **[16]**.

I.7.CARACTERISATION D'UNE EMULSION

Une émulsion se caractérise par des grandeurs mesurables. Cette caractérisation est répartie en cinq termes : type, qualité de la dispersion, stabilité, rhéologie et éventuellement propriétés organoleptiques. La qualite de l'emulsification, en relation avec le procédé utilisé, concerne principalement la taille des gouttelettes formées et leurs interactions **[16]**.

Dans l'intérêt de l'étude présente, nous avons développe les points suivants :

- le type de dispersion.
- la concentration en phase dispersée.
- le diamètre moyen de gouttes.
- l'aire interfaciale
- la viscosité.

I.7.1-Type de dispersion

En général, lors de la formation d'une dispersion liquide-liquide, la phase dispersée ou interne se présente sous forme de gouttelettes dispersées tandis que le milieu dans lequel les gouttelettes se trouvent en suspension est dite **phase continue** ou **externe**. De plus, la notation H/E est utilisée pour désigner la dispersion de phase organique (huile) dans une phase aqueuse (eau), E/H pour la dispersion d'eau dans de l'huile, les dispersions multiples sont souvent désignées par E/H/E ou H/E/H.

La nature de la dispersion créée, H/E ou E/H, dépend à la fois de la formulation et du procédé et en particulier, du mode opératoire. Celui-ci fixe l'ordre d'introduction des constituants, les temperatures a respecter, les types d'agitations, les vitesses et les temps d'agitation. Le mode operatoire est un element essentiel : avec les memes ingredients, deux modes opératoires différents peuvent aboutir à deux émulsions radicalement différentes **[16]**.

En discontinu, la position de l'agitateur et la vitesse d'agitation pouvaient déterminer le type de dispersion créée E/H ou H/E. De plus, le protocole d'incorporation, specialement la dynamique d'introduction de deuxième phase, joue un rôle primordial sur la taille des gouttes et leur distribution.

La nature de la phase externe, et par conséquent le type d'émulsion, peuvent être détectés par differentes techniques, notamment par des experiences de dispersibilite d'un petit volume d'emulsion dans une phase aqueuse ou huileuse. Par exemple, si l'echantillon preleve est dispersable dans l'eau (resp. dans l'huile), l'émulsion est de type H/E (resp. E/H) **[19]**.

La nature de la phase externe peut aussi être déterminée par des mesures de conductivité en effet, dans la majorité des cas, l'eau, contrairement à l'huile, contient un électrolyte. La conductivité de la phase aqueuse est donc 100 à 1000 fois plus élevée que celle de l'huile. La valeur de la conductivité d'une émulsion dépendant de sa phase externe, il est donc relativement facile de déterminer si l'émulsion est de type E/H ou de type H/E.

La phase externe peut avoir aussi une importance capitale dans l'interprétation des phénomènes observés pour les émulsions, notamment pour détecter l'inversion de phase au cours d'un procédé d'émulsification **[20].**

De plus, pour une émulsion multiple de type E/H/E, il est possible de déterminer le pourcentage de phase interne grâce à ce type de mesure **[20]**.

La conductivité k_{em} d'une émulsion H/E est directement liée à la conductivité et à la fraction volumique de la phase aqueuse continue (*Kext* et *fw*). Ainsi, en première approximation on peut utiliser la relation linéaire suivante :

$$k_{em} = fw.k_{ext} \quad \text{(I.5)}$$

I.7.2-La concentration en phase dispersée

Le taux de rétention Φ (ou la fraction volumique de phase dispersée) caractérise les proportions des phases que contient l'émulsion.

Il est défini à partir des volumes des phases dispersée et continue, respectivement Vd et Vc, par la relation :

$$\Phi = v_d/(v_d+v_c) \quad \text{(I.6)}$$

Le taux de rétention maximum varie dans une gamme large en fonction des paramètres dits de formulation à savoir : la nature du surfactif, la température, la salinité, la nature des phases huileuse et aqueuse, … et des paramètres de procédé (agitateur, protocole, hydrodynamique, matériaux utilisés).

Une augmentation de la concentration en phase dispersée résulte en une rapide augmentation de la viscosité de l'émulsion qui est directement due aux interactions entre les gouttes. Cet aspect favorise le phénomène de coalescence en augmentant la probabilité de rencontre entre les gouttes.

I.7.3-Le diamètre moyen des gouttes

Généralement, dans une émulsion, les gouttelettes de phase dispersée n'ont pas une taille unique, mais elles suivent plutôt une distribution de taille.

Le diamètre moyen des gouttes dans une dispersion est souvent donné par le diamètre moyen de Sauter d_{32} défini par **(**l'optimisation de la formulation d'un gel a base d'ibuprofène):

$$d_{32}=\sum_{j=1}^{n} \frac{n_i d_i^3}{n_i d_i^2} \quad \text{(I.7)}$$

La valeur du diamètre de Sauter résulte de l'équilibre entre les phénomènes de rupture, liés à la turbulence locale au voisinage du mobile d'agitation, et les phénomènes de coalescence dans les zones périphériques de turbulence et de cisaillement moyen.

La taille moyenne et la distribution des gouttelettes sont de première importance pour évaluer la qualité de l'émulsion en termes de viscosité et de stabilité **[21]**.

I.7.4-Aire interfaciale

La combinaison du diamètre moyen de Sauter avec le taux de retention definit l'aire interfaciale par unité de volume, a, suivant la relation :

$$\alpha = \frac{6\Phi}{d_{32}} \quad \text{(I.8)}$$

L'aire interfaciale par unité de volume constitue une caractéristique importante de l'émulsion puisque c'est a l'interface entre les deux phases immiscibles qu'est adsorbe le tensioactif ou l'espèce stabilisante.

I.7.5-Viscosité

Le comportement rhéologique d'une émulsion est souvent complexe en raison de l'influence de nombreux paramètres inhérents à la structure (tailles et organisation des gouttes) ou aux composés chimiques utilisés. De nombreux modèles existent dans la littérature, reliant la viscosité d'une émulsion à ses caractéristiques, mais ils sont pour la plupart de nature empirique et limités à des cas bien précis.

Toutefois, le but de ce travail n'étant pas de construire un modèle ou de réaliser des mesures rhéologiques approfondies, nous ne retiendrons ici que quelques aspects fondamentaux.
D'abord, la dépendance de la viscosité d'une émulsion à la viscosité de la phase externe qui s'exprime en general par la relation suivante :

$$\eta_{em} = \eta^{f}_{ext} \text{ (autre variable)} \quad \text{(I.9)}$$

où "em" et "ext" se réfèrent respectivement à l'émulsion et à la phase externe. f ( ) représente la contribution des effets d'autres variables (tailles de gouttes, etc...) et tend vers l'unité quand le contenu des gouttes tend vers zéro.

I.8. LES APPLICATIONS DES EMULSIONS

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.

Dans le tableau **I.1**, on retrouve quelques applications de différents types d'émulsions dans le domaine pharmaceutique:

Tableau I.1 : Les applications des émulsions dans le domaine pharmaceutique.

DCI	**Nom de spécialité**	**Classe thérapeutique**	**Forme galénique**
Aciclovir	*ACICLOVIR BIOGARAN CONSEIL*	Antiviral	Crème.
Diclofenac de sodium	VOLTARENE EMULGEL	Antiinflammatoire	Emulgel.
Adapalene	ADAPALENE TEVA	Antiacnéique.	Crème.
Prométhazine	FENERGAN	Antiprurigineux	Crème.
Prilocaïne Lidocaïne	EMLA	Anesthésique	Crème.

I.9.CONCLUSION

Les émulsions ont été intensivement étudiées, en raison de leurs larges domaines d'applications industrielles, allant de l'alimentaire à la galénique en passant par les revêtements routiers. Leur utilisation présente de nombreux avantages non seulement en raison de leur préparation facile et à faible coût, mais aussi en raison la diversité de matières premières disponibles.

Une émulsion est une suspension liquide/liquide métastable, *i.e.* dont la stabilité dans le temps est finie.Au cours des dernières années, il y a eu un grand intérêt pour l'emploi de nouveaux polymères assurant des fonctions complexes notamment comme émulsifiants et épaississants parce que la capacité de gélification de ces composés permet la formulation d'émulsions et crèmes stables en abaissant la tension interfaciale par augmentation de la viscosité de la phase aqueuse. Le prochain chapitre a pour objet de passer en revue un classe particulièrement interessante de polymères, notamment les polysaccharides.

CHAPITRE II

LES BIOPOLYSACCHARIDES :

CONCEPTS GENERAUX

CHAPITREII :

LES BIO-POLYSACCHARIDES : CONCEPTS GÉNÉRAUX.

II.1. INTRODUCTION

Un polymère est une macromolécule qui se compose d'unités répétitives appelées : monomères. Ces unités sont reliées entre elles par des liaisons covalentes. Il existe deux types de polymères : les naturels et les synthétiques. Mais dans l'industrie pharmaceutique, le choix se porte le plus souvent sur les bio-polymères et ce parce qu'ils présentent les avantages d'être économiques, disponibles, non-toxiques et parfois même biocompatibles et bio-résorbables**[22][23].**

Les polysaccharides, sont des polymères appelés aussi glycanes, polyosides, polyholosides ou sucres complexes font partie de la famille des glucides ou en language courant des sucres. Ce sont des sucres complexes, formés d'un grand nombre (jusqu'à 500) de molécules simples, soit d'un seul type, soit de plusieurs types de sucres simples liées ensemble. Ils constituent une famille très importante de molécules souvent ramifiées et ils ont tendance à ne pas prendre de forme particulière : on dit qu'ils sont amorphes **[24]**.

L'objectif du présent chapitre consiste en l'étude détaillée de la famille des biopolysaccharides qui se compose à son tour de plusieurs classes qui seront présentées ci-après.

Une étude détaillée sera par la suite consacrée à la gomme xanthane, qui est le polysaccharide objet de notre étude.

II.2. CLASSIFICATION DES BIOPOLYSACCHARIDES

Comme tous les polymères, les polysaccharides peuvent être classés selon plusieurs critères, notamment : leur charge, leur structure, leur origine**[25].**

1.Selon leur charge on compte:

- ✓ Les polysaccharides anioniques : Gomme arabique et la pectine.
- ✓ Les polysaccharides cationiques : Chitosane.
- ✓ Les polysaccharides non-ioniques : Cellulose.

2. Selon leur structure :

- ✓ Linéaire : Amylase, pectine…
- ✓ Ramifiées :
  - à courte chaine : Gomme guar…
  - à longue chaine :Gommekaraya…

3. Selon leur origine :

- ✓ Marine (Extrait d'algues): Alginates, agar, carragheenans.
- ✓ Animale: chitin and chitosan.
- ✓ Végétale: Amidon et la cellulose.
- ✓ Microbienne (Bactéries ou champignons): Glycane, pullulane, dextrane, xanthane.

C'est cette dernière classification qui sera retenue dans le présent travail :

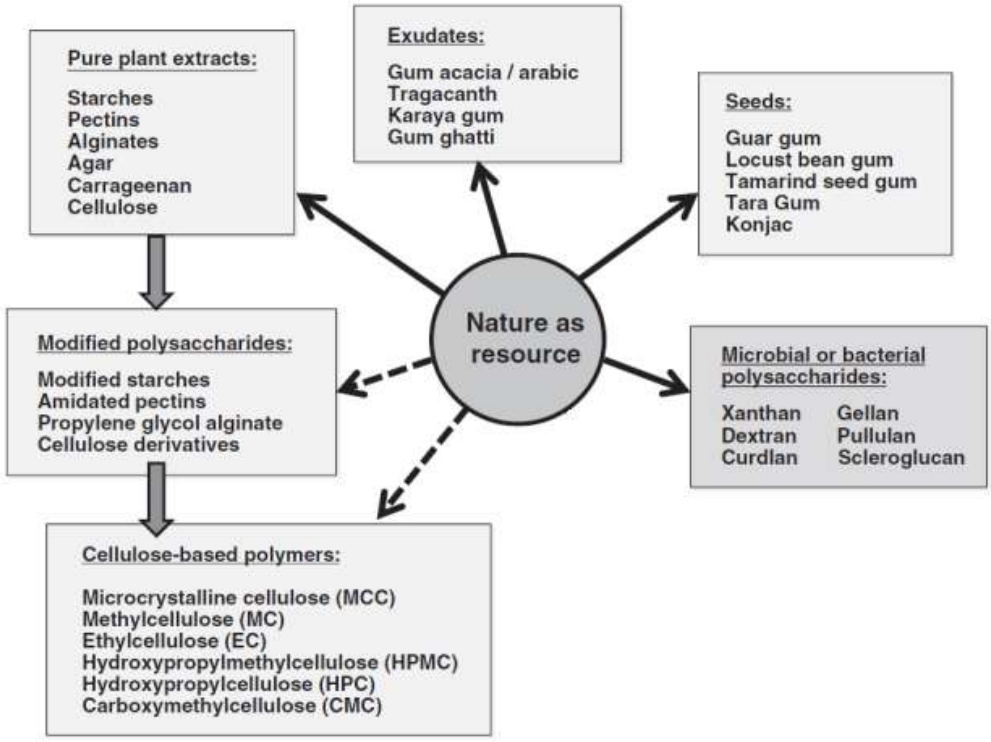


Figure II.1. Différentes classes de polysaccharides suivant leur origine.

II.2.1. Les polysaccharides d'origine végétale :

On classe les polysaccharides en deux catégories: les polysaccharides de réserve tels que l'amidon et le glycogène et les polysaccharides structuraux comme la cellulose et la chitine. L'amidon est un polymère de glucose dans lequel les unités sont reliées par des liaisons alpha. Il est constitué d'un assemblage d'amylose (15-20%) et d'amylopectine (80-85%) (Figure II.1). L'amylose est constitué d'une chaine linéaire de plusieurs centaines de molécules de glucose et l'amylopectine est une molécule possédant de longues branches constituée de plusieurs milliers d'unités de glucose (chaque chaine contient 24 à 30 unités glucoses)**[26]**.L'amidon est insoluble dans l'eau, Il peut être digéré après une hydrolyse catalysée par des enzymes appelées amylases, qui peuvent rompre les liaisons alpha (liaisons glycosuriques). Les Hommes et d'autres animaux ont des amylases, donc ils peuvent digérer l'amidon. Ainsi les pommes de terre, le riz, le blé et le maïs sont des sources majeures d'amidon. Enfin, la formation d'amidon permet aux plantes le stockage du glucose**[26].**

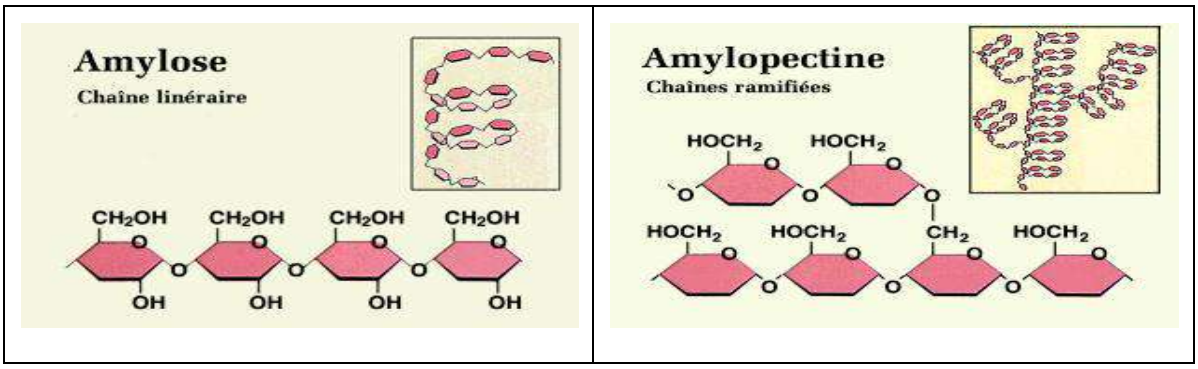


Figure II.2. Structure chimique de l'amylose et l'amylopectine**[27].**

II.2.2. Les polysaccharides d'origine animale :

La forme la plus courante de polysaccharides d'origine animale est le glycogène. Il est composé d'une chaîne ramifiée de résidus de glucose**[26].** Il est stocké dans le foie et les muscles. C'est en effet une façon pratique, pour l'organisme, de mettre en réserve des surplus de glucose. Suite à un repas riche en sucres, le sang risque de devenir dangereusement trop concentré en glucose. On dit alors que la glycémie augmente (la glycémie c'est la concentration de glucose dans le sang). Les cellules (foie et muscles surtout) transforment alors ces surplus de glucose en molécules de glycogène ce qui contribue à faire baisser la glycémie. L'organisme est capable de stocker jusqu'à 600 g de glycogène. Inversement, si le taux de glucose sanguin devient trop bas (après un jeûne de quelques heures ou une intense activité physique), le glycogène accumulé dans le foie peut se défaire de nouveau en glucoses qui passent dans la circulation sanguine**[27].**

II.2.3. Les polysaccharides extraits à partir d'algues marines :

Les carraghénanes sont extraits d'algues rouges de la famille des *Rodophyceae.* Ce sont des polysaccharides sulfatés dont la structure chimique est un polymère linéaire de D-galactose et dont le motif de répétition est un dimère. L'un des résidus du dimère est un β-D-galactose lié en 1-3 et le second résidu est un α-D-galactose sulfaté ou non, lié en 1-4. Certains galactoses liés en 1-4 sont sous forme3,6 anhydrogalactose.

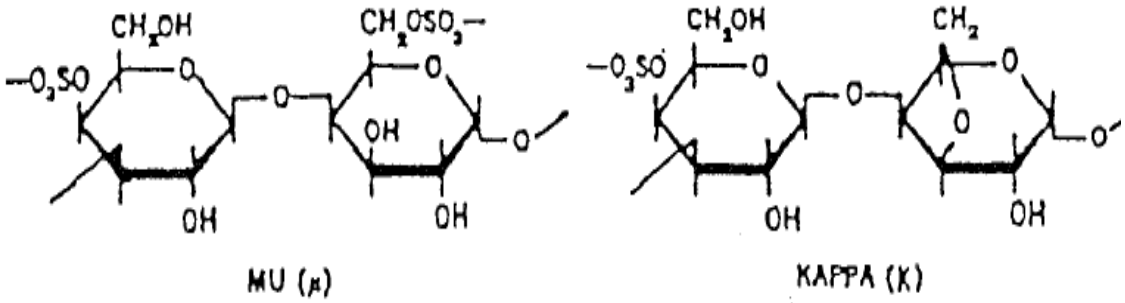


Figure II.3 : Structure chimique du monomère de μ et κ carraghénanes.

C'est vers les années 1930-1940 qu'ont été mis au point des procédés permettant d'obtenir des extraits à l'échelle industrielle avec la naissance des premières usines sur la Côte Est des Etats-Unis. Les procédés d'extraction reposent sur la solubilité de ces gommes dans l'eauà 100°C pendant plusieurs heures, éventuellement en milieu alcalin. Les carraghénanes sont ensuite récupérés à partir de la solution filtrée par séchage sur rouleaux chauffants ou par précipitation à l'alcool suivie d'un séchage ,Les procédés d'extraction reposent sur la solubilité de ces gommes dans l'eau à 100°C pendant plusieurs heures, éventuellement en milieu alcalin. Les carraghénanes sont ensuite récupérés à partir de la solution filtrée par séchage sur rouleaux chauffants ou par précipitation à l'alcool suivie d'un séchage.

La principale algue rouge d'où sont extraits les carraghénanes est le *Chondruscrispus* qui croît dans les eaux tempérées du Maine aux Etats-Unis, le long des côtes des provinces maritimes du Canada, et en Europe, le long des côtes de Bretagne et de Normandie, en France, dans la péninsule Ibérique, et en Islande. Certaines algues rouges d'où sont extraits les carraghénanes croissent également dans les eaux tropicales. C'est le cas de *Euchemacottoni* qu'on trouve sur les côtes des Philippines, d'Indonésie et de Zanzibar. Plusieurs autres espèces d'algues fournissent des carraghénanes, il s'agit de *Gigartinastellata*, *Hypneamuclformis*, etc…**[28].**

Tableau II.1. Principales espèces d'algues utilisées pour la fabrication industrielle de carraghénanes**[28].**

Type	Genre	Espèce	Fractions prédominantes
Carraghénanes	Chrondrus	Crispus	μ, λ, κ
		ocellatus	μ, κ
	Gigartina	Stellatapistullata	μ, λ, κ
		Acicularis radula	μ, λ, κ
	Eucheuma	spinosum	ι
	Hypnea	muciformis	μ, κ

II.2.4. Les polysaccharides d'origine microbienne :

Généralement, les polysaccharides d'origine microbienne sont excrétés. Il s'agit alors d'exopolysaccharides qui peuvent être physiquement liés à la cellule (capsule) ou excrétés sous forme diffuse dans le milieu **[29].**

II.4.4.1. Avantages et inconvénients

La production de polysaccharides par voie microbienne présente de nombreux avantages **[30]:**

1. Disponibilité des matières premières.
2. Contrôle aisé du procédé.
3. Flexibilité du choix des sites de production.
4. Reproductibilité des propriétés et de la pureté.
5. Insensibilité aux conditions climatiques et aux pollutions.

Par contre, les principaux obstacles au développement des polysaccharides microbiens résident dans la difficulté à extrapoler des résultats obtenus au laboratoire vers la production industrielle. De plus, la grande viscosité du milieu, qui rend délicates l'aération et l'agitation, augmente le coût de l'installation, et surtout demande un apport énergétique important.

II.4.4.1. Les gommes :Définition et fonctionnalités

Selon Glicksman (1969)**[31],**sont appelées « gommes hydrosolubles ou hydrocolloïdes », des macromolécules biologiques solubles ou faciles à disperser dans l'eau et qui donnent des solutions de très haute viscosité et dans certains cas, des gels à faible concentration. On les appelle aussi parfois des colloïdes hydrophiles ou des mucilages.

Sur le plan chimique, les gommes alimentaires sont généralement de nature polysaccharidique **[32]**.

Les gommes sont utilisées pour épaissir les solutions, pour stabiliser les suspensions et les émulsions, pour fixer l'eau et retarder la cristallisation et pour former des gels. Toutes ces utilisations dépendent étroitement des interactions qui se créent entre les macromolécules elles-mêmes et entre celles-ci et l'eau.

Suivant leur origine, les gommes peuvent être classées en gommes d'origine végétale, gommes d'origine animale et gommes d'origine microbienne ou synthétique (tableau II.2). Les gommes d'origine microbienne sont obtenues par synthèse de ces macromolécules par dessouches sélectionnées de micro-organismes en conditions contrôlées dans les fermenteurs**[31].**

Tableau II.2: Classification des gommes selon leur origine et leur composition en monomères constitutifs **[31][33][34].**

Origines	Gommes	Monomères constitutifs de gommes	Fonctions
Origine végétale Exsudats de plantes	Gomme arabique gomme ghatti gomme karaya	Galactose-arabinose-rhamnose-acide glucuronique Arabinose-galactose-mannose-xylose-acide glucuronique Rhamnose-galactose-acide galacturonique.	Epaississant, stabilisant
Extrait de graines	Gomme guar Gomme caroube	Galactose-mannose Galactose-mannose	Epaississant, stabilisant, émulsifiant, agent de suspension
Origine microbienne	Dextrane, xanthane	Glucose, mannose, acide glucuronique	Gélifiant, épaississant

Dans notre étude, c'est la gomme xanthane qui nous servira de polymère viscosifiant. Cela, conduit à une étude plus approfondie de cette gomme.

II.3.LA GOMME XANTHANE

La gomme xanthane est un bio-polysaccharide produit par voie microbienne, par *Xanthomonascampestris.* La gomme de xanthane est un polysaccharide de poids moléculaire élevé obtenu par fermentation en monoculture d'un hydrate de carbone avec des souches Xanthomonascompestris ,purifié par récupération avec de l'éthanol ou du propanol-2 séché et broyé, elle contient des hexoses, principalement des unités de D-glucose et de D-mannose , ainsi que l'acide D-glucuronique et de l'acide pyruvique et elle est préparée sous forme de sels de sodium ,de potassium ou de calcuim .la formule chimique de la gomme xanthane $C_{35}H_{49}O_{29}$, leur synonyme est la gomme de maïs, Gummi xanthanum**[35]**.

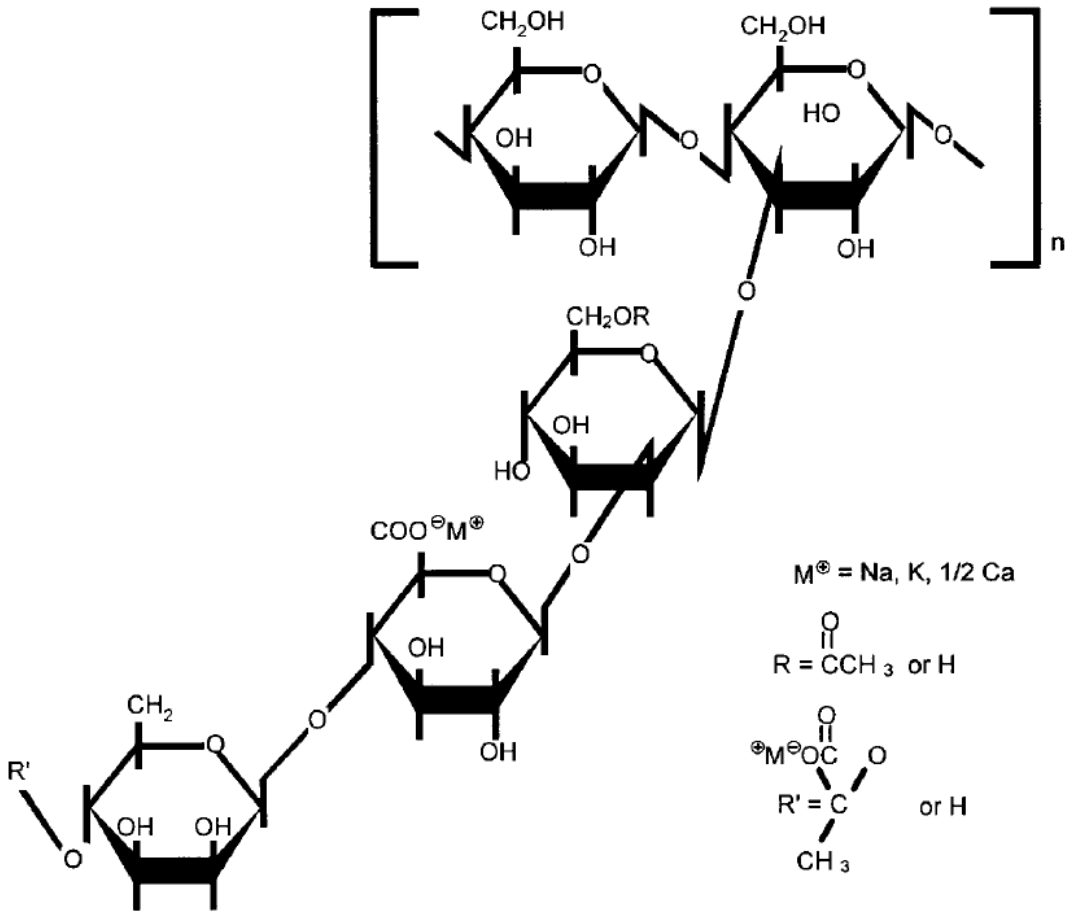


Figure II.4. La structure chimique de l'unité monomérique de la gomme xanthane.

Ce biopolymère hydrosoluble possède des propriétés rhéologiques exceptionnelles et trouve des applications industrielles nombreuses et variées, principalement dans le secteur alimentaire, mais aussi dans les secteurs de la pétrochimie, des cosmétiques et des détergents. Le marché mondial est actuellement estimé à 30000 tonnes par an et connaît une croissance de 5% par an. L'utilisation du xanthane est particulièrement développée aux Etats-Unis et à un degré moindre en Europe. La croissance économique, l'américanisation desmodes d'alimentation en Europe et l'innovation en grande distribution sont les principaux acteurs du développement de la gomme**.**

Le procédé de fabrication est essentiellement limité par la production de la gomme elle-même, à deux niveaux clairement identifiés:

-Le « génie chimique» du fait de la grande viscosité des moûts de fermentation qui induisent un mélange non homogène et des transferts d'oxygène entre les phases liquide et solide difficiles dans les réacteurs de grande taille.

- Le catalyseur biologique dont les potentialités sont mal définies et mal caractérisées**[36].**

II.3.1.La préparation des solutions de gomme de xanthane

Pour obtenir une fonctionnalité optimale, la gomme de xanthane doit être correctement hydratée avant utilisation.L'hydratation dépend de quatre facteurs:

1. La dispersion
2. Le taux de solvant d'agitation
3. La composition de solvant
4. La taille des particules

Pour hydrater correctement les particules de gomme doivent être bien dispersées. Mauvaise dispersion conduit à l'agglutination des particules pendant le mélange qui se traduit par la formation des grumeaux gonflées (Parfois appelé «yeux de poisson»). Formation de grumeaux sévère empêche l'hydratation complète et réduit la fonctionnalité. Le moyen idéal pour disperser la gomme de xanthane est par l'utilisation d'un entonnoir de dispersion et un mélange éjecteur. L'utilisation de ce dispositif peut éliminer la nécessité d'un fort cisaillement. Avant l'ajout de xanthane, le réservoir doit être rempli avec l'eau suffisamment pour couvrir les pales du mélangeur quand un vortex est développé. Dans les petits réservoirs, l'eau peut être exécutée par l'éjecteur. De plus grands réservoirs peuvent être remplis directement plus rapide. Lorsque l'ajout de l'eau est suffisamment, l'agitateur est mis en marche, et

l'écoulement d'eau est démarré à l'éjecteur à une vitesse de 80 à 120 litres par minute. Poudre de gomme xanthane sèche est versée dans l'entonnoir attaché à la partie supérieure de l'éjecteur. Alors que la gomme de xanthane est ajoutée, et jusqu'à ce qu'il soit complètement dissous, le liquide doit être agité en permanence pour empêcher le dépôt des dispersés granulés. Une pression d'eau minimum de 50 psi est nécessaire. Si la pression de l'eau dépasse 100 psi, le débit sera trop rapide, et les particules se regrouper. Un autre procédé de dispersion consiste à mélanger la gomme xanthane avec d'autres ingrédients dans la formulation tels que le sucre ou l'amidon. Dans ce cas, les particules de gomme sont conservés séparés par le dispersant et le mélange peut être ajouté directement au tourbillon créé par un agitateur. Un rapport de mélange idéal est d'environ10: 1 dispersant: xanthane. Dispersion peut également être améliorée par séparation des particules de gomme xanthane avec des non-solvants tels que liquides miscibles, non aqueux (alcool ou glycol), ou des liquides non miscibles (végétale ou l'huile minérale). La gomme xanthane peut être mise en suspension dans le liquide non aqueux et on le verse dans l'eau qui est agité. Les dispersions de glycol devraient être utilisés en quelques minutes en cours de préparation, car la gomme de xanthane tend à solvater et gonfler dans ces liquides.

Plusieurs qualités de xanthane sont spécialement traitées pour la facilité de dispersion. Ceux-ci peuvent être utilisés là où seuls les équipements de mélange à cisaillement relativement faible est disponible**[37].**

II.3.2.Propriétés de la gomme xanthane

Au delà des caractéristiques économiques (prix de vente, qualité reproductible, etc.),les propriétés chimiques et physiques du xanthane en font un produit extrêmement utilisé, dont la principale caractéristique est de modifier les propriétés rhéologiques des solutions aqueuses **[38]** :

1. Bonne dissolution dans l'eau chaude et l'eau froide.
2. Viscosité élevée à faible cisaillement, même à faible concentration.
3. Viscosité constante et indépendante du pH (pour des pH compris entre 1 et Il) et de la température (jusqu'à 120°C).
4. Pseudoplasticité et thixotropie.
5. Récupération instantanée de la viscosité après l'application d'un cisaillement.
6. Compatibilité avec un grand nombre de substances.
7. Synergie avec des polysaccharides végétaux comme les galactomannanes de guar.

Le Xanthane est de structure longue (il file) mais est intéressant car il reforme des sortes de gel au repos alors qu'il est facile à verser même associé à des mélanges complexes. Le Xanthane :

- A un effet lubrifiant et stabilisant de liquides émulsionnés et riches en particules (cassoulet).
- Est un bon support pour des liquides pompables mais qui doivent coller (sauces frites).
- Est peu sensible au pH et à la température et insensible aux enzymes protéolytiques.
- Est facile d'usage, s'utilise à petite dose, est "cultivé" et abondant donc économique.
-Forme des liquides très visqueux porteurs de particules ou bulles.
- Peut donner des gels en présence d'autres gommes**[39].**

II.3.3. Rhéologie des solutions de gomme xanthane :

Les connaissances actuelles sur la structure et la conformation de la gomme de xanthane expliquent beaucoup de ses propriétés uniques en solution. Lorsque le cisaillement augmente, la viscosité est progressivement réduite. Suite à la suppression du cisaillement, la viscosité initiale est récupérée presque instantanément. Ce résultat renseigne sur la capacité des molécules de xanthane à former des agrégats en solution **[40].**

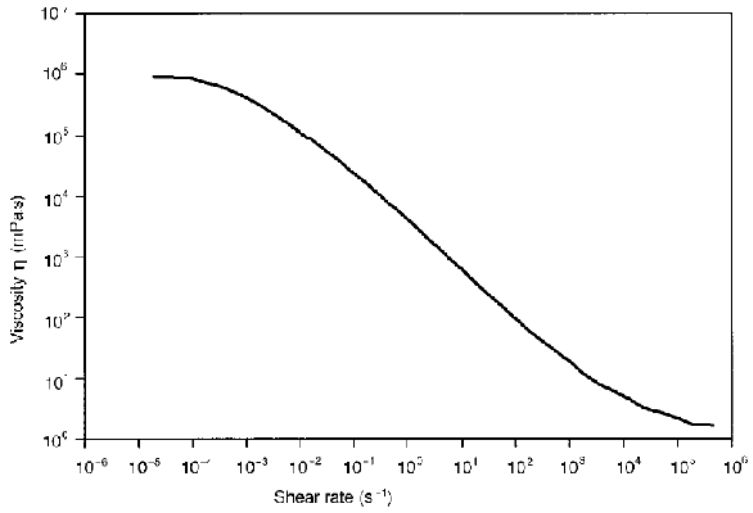


Figure II.5. La courbe d'écoulement d'une solution de xanthane à 0.5%.

III.3.3.1. L'effet des sels sur la viscosité :

L'effet des sels sur la viscosité d'une solution de gomme xanthane dépend de sa concentration. A des concentrations inférieures à 0.25%, les sels monovalents, tels que le NaCl, baissent légèrement la viscosité. A des concentrations supérieures la viscosité augmente en fonction de la concentration en sels, mais au-delà d'une concentration en sel > 0.1%, un plateau est atteint et donc il serait inutile d'utiliser de plus fortes concentrations en sel.

III.3.3.2. L'effet du pH sur la viscosité :

Généralement, la viscosité de la gomme xanthane n'est que peu influençable par le pH. Le xanthane est généralement stable à des pH compris entre 2 et 12. Cela dépend aussi de la concentration. Pour de faibles concentrations, on voit la viscosité diminuer au-delà d'un certain pH.

La gomme xanthane est facilement soluble dans les solutions acides telles que des solutions d'acide acétique à 5%, et d'acide phosphorique à 25%.

Le tableau ci-dessus présente la solubilité du xanthane dans différentes solutions acides :

Tableau II.3. Solubilité du xanthane dans des solutions acides.

Acide	Concentration (%)	XG (%)	Viscosité
Acide acétique	20	2	100
Acide citrique	20	1	75
Acide chloridrique	5	2	80
Acide phosphorique	40	2	100
Acide sulfurique	10	2	80
Acide tartrique	20	1	75

II.3.4.Les applications de la gomme xanthane :

Les industries chimiques, pétrochimiques, alimentaires et pharmaceutiques sont les principaux utilisateurs **[41]**. Les qualités exceptionnelles, décrites ci-dessus, rendent le xanthane irremplaçable pour certaines applications alimentaires, sans dose limite. Il favorise la libération rapide des arômes, offre une bonne impression gustative, est neutre en goût, est non digestible, et est compatible avec d'autres ingrédients (protéines, lipides et polysaccharides) **[42].** Dès son introduction sur le marché commercial, la gomme xanthane a présenté un vif intérêt dans des domaines aussi variés que l'alimentaire, la chimie et la récupération assistée du pétrole **[43].** Mais, c'est dans ce dernier secteur que le potentiel du xanthane a été le plus exploité dans les premiers temps, correspondant aux périodes de crises pétrolières.

Désormais, le domaine alimentaire connaît un essor important. En effet, environ60% du xanthane produit est de qualité alimentaire **[44]**, et le marché continue de progresser, notamment aux Etats-Unis, où les habitudes alimentaires entraînent le développement de la

gomme xanthane. De même, le marché de la cosmétique contribue fortement à l'essor de la gomme. En particulier, les gels douches, les crèmes et les pâtes dentifrices garantissent l'obtention de produits dont la texture satisfait aux exigences du consommateur.

Le Xanthane est un épaississant issu d'un polysaccharide bactérien recueilli par l'homme lors de la culture de Xanthomonas en cuve. Le Xanthane quoique de découverte récente, est devenu un additif très employé car il est très homogène et stable, ne connaît pas de saisonnalité dans sa production et provient de la transformation d'ingrédients abondants par une bactérie de culture maîtrisée donc il n'est pas cher. Le Xanthane a en particulier remplacé des gommes d'arbres de récolte compliquée et de quantités limitées dans des utilisations nombreuses encouragées par sa disponibilité. Il maintient en suspension dans les liquides des produits de petite taille ou mêmes des molécules ou particules microscopiques insolubles ce qui revient à dire qu'il stabilise les émulsions et tous les mélanges difficiles parce qu'ils connaissent une sédimentation (mélanges de minéraux et sels, vitamines.). Comme le Xanthane est en plus très visqueux, il remplace les ingrédients plus chers comme les oeufs comme liant. Il est encore plus visqueux en présence de Guar mais gélifie avec la tara, la caroube ou le Konjac (50% :50%)**[43][44].**La gomme xanthane est classée parmi les stabilisants et épaississants par le codex alimentarius qui en a défini le niveau maximal dans une large gamme de produits alimentaires

En Europe la directive 95/2/CE relative aux additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants autorise l'utilisation de cette gomme (E415) pour ses propriétés épaississantes dans les aliments en général, sans concentration maximale (*quantum satis*). Cependant, l'usage n'est pas autorisé dans les poudres et la production de denrées alimentaires déshydratées dont la réhydratation s'effectue au moment de l'ingestion. Elle est autorisée comme support et solvant (10 $g \cdot kg^{-1}$, seule ou en mélange), dans les aliments pour nourrissons (aliments de sevrage 10 $g \cdot kg^{-1}$, aliments à base de céréales sans gluten 20 $g \cdot kg^{-1}$), ainsi que dans les préparations pour enfants en bas âge à des fins médicales spéciales (concentration maximale 1,2 $g \cdot l^{-1}$) **[45].**

Tableau II.4. Les applications alimentaires et non-alimentaires du xanthane.

Propriétés et domaine d'application	**Exemple d'application**
Agent stabilisant alimentaire	Sauces salades
	Desserts multiphasiques ou multicouches
	Boissons aux fruits ou chocolatées
	Potages
	Plats cuisinés
	Crèmes glacées
Chimie	Peintures
	Vernis
	Savons
	Teinture de textile
	Agrochimie (herbicides, fertilisants)
Agent viscosifiant alimentaire	Préparation et acheminement de produits alimentaires (Potages, sauces salades, crèmes glacées, etc.)
	Substitution des graisses texturantes dans les aliments basses calories
Pétrole et BTP	Récupération assistée du pétrole Mélange de ciments et mortiers
Cosmétique	Pâtes dentifrice
Chimie	Agents lavants (lave-glaces, gels WC)

II.3.5.Utilisation et conseils[46]:

-Facile d'usage car peu sensible au pH et à la température.Pourtant, le xanthane épaissit mieux à froid. Il est alors préférable de le mélanger à basse température, puis de le chauffer ensuite si besoin.

-Le mélange peut se faire au fouet ou au mixer. Avec ce dernier, évitez l'utilisation en continu et procédez par impulsion, car le xanthane perd ses facultés sous trop fort mixage.

-La texture au mixer est plus « aérée ».

-Aux plus fortes concentrations (4 à 5g/l), l'utilisation du mixer entraîne la formation de bulles d'air qu'il est impossible à faire disparaître, même avec du temps de repos comme l'alginate (sauf en faisant le vide. C'est ce qui est présenté sur les vidéos Texturas). Sauf bien sûr si cet « effet visuel » est recherché pour la présentation.

-Laisser « prendre » le xanthane quelques instants après le mélange.

Tableau II.5. Tableau récapitulatif des principales propriétés de la GX**[46].**

Nom	Xanthane
Synonymes	Xantana, gomme xanthane, keltrol, Xanthazoon, Gelespessa, Xanthan
Classement additifs	E415
Origine	Produite à partir de la bactérie Xanthomonas campestris
Propriétés	Fort pouvoir épaississant, haute viscosité. Gel doux et élastique en présence de caroube ou de konjac
Clarté du gel	Opalescent
Dispersion	Liquide chaud ou froid, la dispersion peut être améliorée avec un agent de dispersion comme le sucre, de l'alcool, de l'huile
Plage de pH supporté	02-12
Actif en milieu alcoolique	Oui
Tolère	Préparation acides/basiques, le sel, les enzymes, la température, jusqu'à 60° d'alcool
Viscosité de la solution	Haute, mais indépendante de la température
Synergie	Guar, caroube, konjac

II.4.CONCLUSION

Les polysaccharides forment une famille de composées aussi diverses que complexes. Ces composés présentent plus d'avantages que de d'inconvénients, et l'avantage principale est leur biodégradabilité.

La gomme xanthane est un polysaccharide très utilisé dans différents domaines de l'industrie.

Dans notre présent travail, ce biopolymère constituera le viscosifiant qui est le composant de base pour la formulation d'une émulsion gélifiée.

CHAPITRE III

TRAVAIL EXPERIMENTAL

CHAPITRE III :

TRAVAIL EXPERIMENTAL

III.1.INTRODUCTION

Les huiles végétales extraites par pression à froid, ont de tous temps, dans différentes cultures et régions du monde, constitué de véritables médicaments au sens où l'entendaient les médecins de l'antiquité. Non dénaturées par l'industrie chimique, renferment les actifs qui intéressent notre épiderme, en particulier pour les peaux sèches, desquamées ou dévitalisées. Leurs propriétés émollientes, et hydratantes sont utilisées par l'homme depuis des temps très anciens : l'homme a progressivement appris à presser les amandes, noix ou fruits produisant des huiles végétales remarquables.

Lors de notre étude, une huile végétale extraordinaire qui est l'huile de pépin de datte constituera la phase huileuse de notre base émulgel formulée.

Dans le présent chapitre, seront exposés tout d'abord, les méthodes utilisées ensuite les caractérisations physico-chimiques de l'huile de pépin de datte et la détermination de sa balance lipophile hydrophile (HLB) requise. Ensuite, on passera à la partie formulation, où l'on exposera l'étape de mise au point de notre émulgel et sa caractérisation physico-chimique. On finira par la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

III.2.MATERIELS ET METHODES

III.2.1.MATERIELS

III.2.1.1.Equipements utilisés :

1) **Balance analytique :**

La balance utilisée dans toutes les expériences est de marque DENNER instrument. Sa capacité maximale est de 210 g avec une précision de 0.1g.

2) pH mètre :

Le pH mètre utilisé est de marque HANNA PH209. C'est un appareil qui se compose d'un boitier électronique et d'une sonde dotée de deux électrodes (l'une de référence et l'autre à potentiel variable).

3) Réfractomètre :

Un réfractomètre est un appareil qui mesure l'indice de réfraction d'une substance, ce qui permet d'analyser un échantillon liquide ou solide afin de déterminer son identité, sa pureté ou sa concentration. La marque du réfractomètre utilisé dans notre étude est :NOVEX HOLLANDE.

4) Conductimètre :

Un conductimètre est un capteur qui permet de mesurer la capacité d'une solution à conduire le courant entre deux électrodes. Dans notre cas, le conductimètre utilisé est de type HANNA EC214.

5) Centrifugeuse :

C'est un appareil qui fonctionne avec des vitesses comprises entre 500 et 6000 tours/minute dans un intervalle de temps choisi selon l'utilisation. La centrifugeuse est de type HettichZentrifugen.

6) Chauffage et agitateur magnétique : De marque Stuart, Heat-Stir/UC152.

7) Homogéneiseur :

L'appareil d'émulsification utilisé est un homogénéiseur de type ULTRA-TURRAX de marque IKAT18.

8) Microscope optique :

L'examen microscopique a été réalisé à l'aide d'un microscope optique de marque OLYMPUS, doté d'une caméra pour photographier les observations microscopiques.

9) Viscosimètre :

Pour l'analyse viscosimétrique, on a utilisé un viscosimètre à mobile tournant doté de 7 mobiles, dont le choix se fait en fonction de la consistance du produit à analyser. Sa marque est : HAAKE, Visco-Tester VT5^{R}**.**

9) Bain-marie : Le bain marie utilisé est de marque MEMMERT type WNB14**.**

10) Agitateur magnétique : L'agitateur magnétique utilisé lors des préparations et pour l'émulsification primaire est de marque : STUART.

III.2.1.2. Produits :

III.2.1.2.1. Les produits chimiques :

Les principaux produits utilisés pour la réalisation de nos expériences sont regroupés dans le tableau ci- après :

Tableau III.1. Liste des produits chimiques utilisés.

PRODUITS	**PRINCIPALES CARACTERISTIQUES**
Alcool (éthanol)	-Formule moléculaire : CH_3-CH_2OH -La densité : 0.789
Ether oxyde	-Formule générale : R_1-O-R_2 -Solubilité : soluble à la fois dans l'eau et les graisses.
Hydroxyde de potassium 0.1M Hydroxyde de potassium 0.5M	-Formule brute : KOH -Masse volumique : 2,044 g·cm^{-3}
Phénolphtaléine	-Formule brute :$C_{20}H_{14}O_4$ -Zone de virage: 8,2 < pH < 9,9
Acide Chlorhydrique 0,5M	-Formule brute : HCL -Masse volumique : 1,19 g·cm^{-3}

III.2.1.2.2. Les huiles utilisées :

1) L'huile de noyau de datte (HND) :

La matière grasse qui nous servira de phase lipophile est l'huile de noyau de datte, issue du marché local. Cette huile est obtenue par pression à froid à partir des noyaux de dattes de la variété ‘’*DegletNour*‘’. L'HND est de couleur jaune, avec une odeur agréable et de consistance fluide.



Figure III.1 : l'aspect physique de l'huile de noyau de datte.

Cette huile est riche en minéraux en acide gras essentiels, en vitamines, etc. Ce qui fait qu'elle soit très prisée non seulement en agroalimentaire mais aussi en cosmétique pour ses propriétés réparatrices et anti-UVA et UVB et en pharmacie **[47].**

Le tableau III.2 représente la composition en acides gras de l'huile de noyaux de datte de deux variétés ‘’*DegletNour*‘’ et ‘’*Allig*’’:

Tableau III.2. La teneur de deux variétés d'HND en acides gras**[47][48].**

Acide :	***DegletNour***	***Allig***
Caprilique (C10 : 0)	0.8	0.1
Laurique (C12 : 0)	17.8	5.8
Myristique(C14 : 0)	9.8	3.1
Palmitique(C16 : 0)	10.9	15.0
Stéarique (C18 : 0)	5.7	3.0
Oléique(C18 : 1)	41.3	47.7
Linoléique(C18 : 2)	12.2	21
Linolénique(C18 : 3)	1.7	0.8

2) L'huile de paraffine liquide :

La paraffine liquide (HPL), est une huile obtenue par distillation de la vaseline. La PL est largement utilisé en pratique et rentre dans la composition de différentes formulations en tant qu'excipient.On l'utilise également en thérapeutique dans le traitement de la constipation **[49]**

Tableau III.3. Quelques paramètres physico-chimiques de l'HPL**[49].**

Produit	**HGB**
Densité	0.860–0.890
Indice de réfraction	n = 1.4756–1.4800 (25°C)
Viscosité	110–230 cP

III.2.1.2.3.Les tensioactifs utilisés :

Les produits tensioactifs utilisés sont le SPAN 60 et le TWEEN 80, qui appartiennent à la famille des tensioactifs non-ioniques.

1) Le tween 80 :

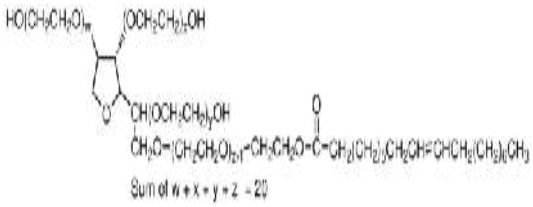


Figure III.2. Les structures chimiques du Tween 80.

Le Tween 80 (Figure III.2) est un tensioactif hydrophile appartenant à la famille des polysorbates. C'est un liquide visqueux de couleur jaune. Il est miscible à l'eau, l'éthanol, le méthanol, l'huile de lin, l'huile de maïs l'ethylacétate et le toluène. Mais, il est non miscible aux huiles minérales. La composition du Tween 80 en acides gras est approximativement de 70% en acide oléique en plus d'autres acides gras tels que l'acide palmitique **[50].**

Tableau III.4. Les propriétés physico-chimiques du Tween 80 **[51].**

Produit	**Tween 80**
Synonyme(s)	Polysorbate 80, PEG (80) sorbitane Mono-oléate, polyoxyéthylenesorbitan mono-oléate.
Aspect	Liquide visqueux.
Masse moléculaire	~1310
Densité spécifique	1,07 (25 °C)
HLB	15
CMC	13-15 mg/l
Viscosité	400-620 cps (25 °C)

1) Le span 60 :

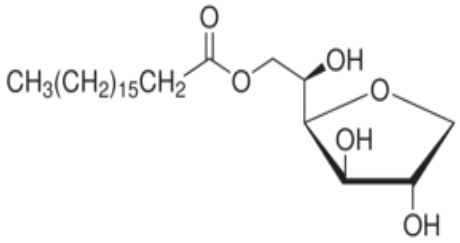


Figure III.3. La structure chimique du Span 60.

Le Span 60 (Figure III.3) est un tensioactif hydrophobe appartenant à la famille des sorbitanes. C'est un solide de couleur crème. Il est soluble dans les huiles et les solvants organiques. Mais, il est dispersible dans l'eau. La composition du Span 60 en acides gras est approximativement de 50% en acide stéarique en plus d'autres acides gras tels que l'acide palmitique.

Tableau III.5. Les propriétés physico-chimiques du Span 60**[49].**

Produit	**Span 60**
Synonyme(s)	Ablunol S-60,Sorbitanmonooctadecanoate.
Aspect	Solide.
Masse moléculaire	431
HLB	4,7

III.2.1.2.4. Le polymère utilisé :

Le polymère gélifiant utilisé est la gomme xanthane de chez Rhodia, dont les caractéristiques principales sont résumées dans le tableau ci-après :

Tableau III.6. Les propriétés physico-chimiques de la gomme xanthane**[49].**

Produit	**Gomme xanthane.**
Synonyme	E415, Keltrol.
Densité (g/cm^3)	1,6 (25°C).
Caractère	Poudre jaunâtre ultra légère.
Solubilité	Insoluble dans l'éthanol.
Viscosité	1200–1600 cP pour une solution concentrée à 1%.

III.2.2. METHODES

III.2.2.1.Caractérisation de l'huile de noyau de datte :

III.2.2.1.1.Détermination des propriétés physico-chimiques de l'HND [52].

Pour tous les tests, on refaits les expériences trois (3) fois.

1. **La densité :**

La densité de l'huile est définie comme étant le rapport de la masse volumique de l'huile sur celle de l'eau ou bien le rapport de la masse d'huile sur celle de l'eau dans un volume déterminé à une température donnée.

Le principe est basé sur la mesure de la masse, à la température demandée, d'un volume de corps gras contenu dans un pycnomètre préalablement étalonné à la même température par rapport à l'eau.**[53].**

. **Expression des résultats**

La densité est calculée par la relation suivante :

$$\mathbf{d_{20}} = \frac{\mathbf{m_1 - m}}{\mathbf{m_2 - m}} \text{.....(III.1)}$$

m_1 : Poids du pycnomètre avec l'huile essentielle ;

m_2 : Poids du pycnomètre avec l'eau distillée ;

m : Poids du pycnomètre vide.

2. **Le pH :**

Le pH (potentiel Hydrogène) permet d'évaluer la concentration de l'ion hydrogène dans une solution. Cette grandeur chimique mesure le caractère acide ou basique d'une solution aqueuse. Plus la solution est acide, plus la valeur du pH est faible et inversement**[54].** Cette mesure a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre

3. **L'indice de réfraction :**

C'est le rapport entre le sinus des angles d'incidence et de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'huile maintenue à une température constante**[55].**

- **Mode opératoire :**

Mettre en marche le réfractomètre puis régler la distance entre les oculaires pour avoir une vision nette du réticule et de l'échelle de lecture des indices de réfraction. Déposer ensuite le liquide en quantité suffisante à l'aide d'une pipette sur la face horizontale du prisme réfractométrique en faisant bien attention à ne pas rayer la face du prisme lors de ce dépôt.

(La réfraction mesurée grâce au prisme dépend de la modification de la vitesse de propagation de la lumière. Cette modification sera proportionnelle à la saturation des acides gras et permettra donc d'en avoir une idée plus ou moins précise.)

-Tout d'abord, on effectue différentes opérations en regardant dans l'oculaire de champ. En agissant sur le bouton moleté de droite, amener dans le champ de vision la limite de séparation des deux zones claires et obscures. Cette ligne de séparation est alors plus ou moins nette. En tournant ensuite le bouton moleté de gauche, on cherche à obtenir un maximum de contraste entre les deux plages et une ligne de séparation aussi nette que possible.

-Ajuster cette ligne de séparation à l'intersection du réticule, en agissant à nouveau sur le bouton moleté de droite. (Ces actions permettront d'obtenir l'image la plus nette possible et ainsi la mesure sera plus précise.)
-Une fois ces opérations effectuées, il suffit de regarder dans l'oculaire d'échelle et de lire la valeur de l'indice de réfraction.

- **Expression des résultats**

L'indice de réfraction n_D^T, à la température de référence T=20°C est également donné par la formule suivante :

$$\mathbf{n_D^T = n_D^{T'} + 0.0004(T' - T)}\text{.....(III.2)}$$

Avec :

T′ : Température de l'expérience (25°C).

4. **l'indice d'acide :**

L'indice d'acide d'un corps gras est la quantité de potasse en (**mg**), nécessaire pour neutraliser son acidité libre. La teneur en acides libres des corps gras augmente avec le temps, l'indice d'acide permet donc de juger de leur état de détérioration**[56].**

- **Mode opératoire :**

On dissolve une masse m=1g de l'HND dans 50ml d'un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther. Le solvant doit être neutralisé au préalable par l'hydroxyde de potassium 0,1M en présence de 0,5ml de solution de Phénophtaléine. Après dissolution, on titre par l'hydroxyde de potassium 0,1M. Le titrage est terminé lorsque la couleur rose persiste pendant 15s au moins (on note **v** ml d'Hydroxyde de Potassium 0,1M).

- **Expression des résultats**

L'indice d'acide est calculé par la relation suivante :

$$\mathbf{I_A = \frac{5.61 * v}{m}}\text{.....(III.3)}$$

Avec :

5.61 : Equivalant de KOH.

v : Volume de KOH (ml).

m : masse de l'échantillon (1g).

5. **l'indice de saponification :**

L'indice de saponification (IS) est donc la quantité de potasse (KOH), exprimée en (**mg**) nécessaire pour saponifier 1g de corps gras et la neutralisation de l'acide gras libre et les fonctions acides libres. Cet indice rond compte aussi sur la longueur moyenne des chaines des acides gras constituant le corps gras **[57].**

- **Mode opératoire :**

-Dans une fiole de 250ml de verre borosilicaté munie d'un réfrigérant à reflux, on introduit la prise d'essai (m=1g) d'huile essentielle

-On ajoute 25,0ml d'hydroxyde de potassium alcoolique 0,5M et quelques billes de verre.

-On adapte le réfrigérant et on chauffe à reflux pendant 30min.

-laisser refroidir puis On ajoute 1ml de solution de phénophtaléine et on titre immédiatement par l'acide chlorhydrique 0,5M (v_1 ml d'Acide Chlorhydrique 0,5M).

-On effectue un essai à blanc dans les mêmes conditions (v_2 ml d'Acide Chlorhydrique 0,5M).

- **Expression des résultats**

L'indice de saponification est calculé par la relation suivante :

$$\mathbf{I_S = \frac{28,05 \times (v_1 - v_2)}{m}} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (\mathbf{III.4})$$

$\mathbf{v_1}$: Volume d'HCl nécessaire à la neutralisation de l'échantillon.

$\mathbf{v_2}$: Volume d'HCl nécessaire à la neutralisation du blanc.

m : Masse de l'échantillon.

6. L'indice d'ester :

C'est la masse d'hydroxyde de potassium KOH en mg nécessaire pour saponifier les esters de 1 g de corps gras, à chaud**[58].**

- **Expression des résultats**

Cet indice n'est pas mesuré, mais plutôt calculé. L'indice d'ester (I_E) est calculé à partir de l'indice de saponification (I_S) et de l'indice d'acide (I_A) selon la relation suivante:

$$I_E = I_s - I_A \quad \text{.....(III.5)}$$

III.3.2.1.Détermination de la HLB requise de l'huile de noyaux de dattes[59].

Avant la formulation on détermine la quantité des tensioactifs pour chaque HLB pour 100g d'émulsions. Pour cela, on a recours aux relations ci-après:

$$HLB_{rqu} = x\,HLB_1 + (1-x)HLB_2 \quad \text{.....(III.6)}$$

$$x_{TA} = \frac{HLB_{huile} - HLB_{hydrophile}}{HLB_{hyrophobe} - HLB_{hydrophile}} \quad \text{..... (III.7)}$$

$$x_{TA} = \frac{HLB_h - HLB_2}{HLB_1 - HLB_2} \quad \text{.....(III.8)}$$

Avec : $HLB_2 < HLB_1$et$HLB_h \geq HLB_2$.

Dans le cas de notre étude les valeurs des HLB des deux TA utilisés sont :

- HLB_2= Span60 = 4.3
- HLB_1= Tween80 = 15

Etant donné que l'HND est une huile végétale, donc la valeur éventuelle de sa HLB requise serait située entre 6 et 12. C'est pour cela qu'on a choisi de varier les valeurs de cette HLB

dans cette fourchette (6,7, 8, 9, 10, 11, 12).En utilisant les relations (III.6), (III.7) et (III.8), on aura pour chaque valeur de HLB les pourcentages massiques nécessaires pour chaque tensioactifs (Tableau III.7).

Tableau III.7. Pourcentage massique des deux tensioactifs correspondant à chaque valeur de HLB.

HLB (mélange)	Composition (m/m)
6	84% span ® 60 + 16 % Tween® 80
7	75% Span® 60 + 25 % Tween® 80
8	65 % Span® 60 + 35 % Tween® 80
9	55 % Span® 60 + 45 % Tween® 80
10	45 % Span® 60 + 55% Tween® 80
11	35 % Span® 60 + 65% Tween® 80
12	25 % Span® 60 + 75% Tween® 80

1) **Préparation des émulsions :**

L'ensemble de la manipulation est réalisée à température ambiante.

-Calculer les masses à peser pour préparer la gamme de HLB (Cf. tableau (III.8)).

- Pour chaque émulsion, préparer dans des béchers, sous agitation modérée:

- La phase aqueuse (H) contenant le tensioactif Tween®80 dissous dans l'eau.
- La phase huileuse (L) composée de l'huile de noyau de datte et du tensioactif Span®60.

-Porter les deux phases à la température de60-70 °C dans un bain marie (figure III.4(a))

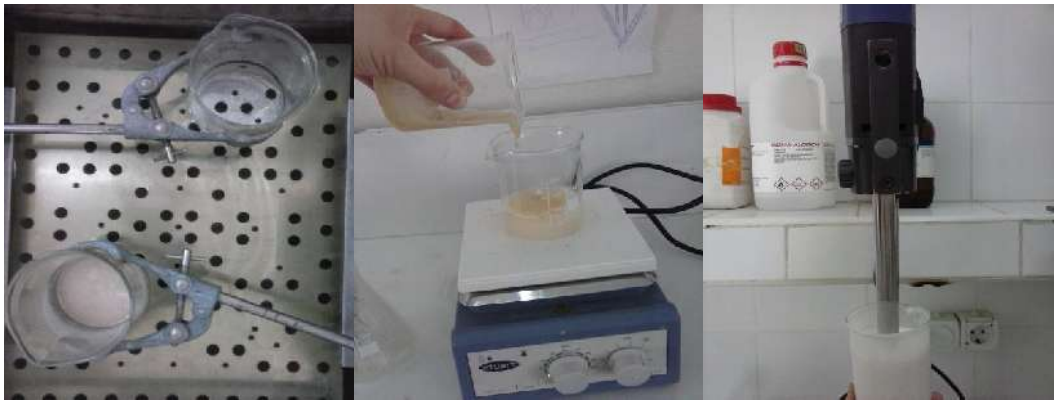
-Incorporer la phase (L) dans la phase (H), goutte à goutte, sous agitation magnétique le temps qu'il faut pour atteindre la température ambiante. (Figure III.4 (b))

-Homogénéiser chaque formulation à 22000 tr/mn pendant 10mn.

-Laisser reposer 24h avant la caractérisation.

Tableau III.8: Quantités de tensioactifs utilisés en fonction des valeurs de HLB requises en fonction de la concentration totale en TW80 et SP60.

		F1 :2.5% (TA)	F2 :5% (TA)	F3 :7.5% (TA)	F4 :10% (TA)
6	TW80	0.400	0.800	1.200	1.600
	SP60	2.100	4.200	6.300	8.400
7	TW80	0.625	1.25	1.875	2.5
	SP60	1.875	3.75	5.625	7.5
8	TW80	0.875	1.75	2.625	3.5
	SP60	1.625	3.25	4.875	6.5
9	TW80	1.125	2.25	3.375	4.5
	SP60	1.375	2.75	4.125	5.5
10	TW80	1.375	2.75	4.125	5.5
	SP60	1.125	2.25	3.375	4.5
11	TW80	1.625	3.25	4.875	6.5
	SP60	0.875	1.75	2.625	3.5
12	TW80	1.875	3.75	5.625	7.5
	SP60	0.625	1.25	1.875	2.5



(a) **(b)** **(c)**

Figure III.4. Le protocole de préparation des émulsions : (a) Chauffage des deux phases au bain-marie, (b) L'émulsification primaire, (c) L'homogénéisation.

2) **Caractérisation des émulsions :**

- **Stabilité**

Après la préparation des émulsions, on prend des échantillons dans des tubes à essai, dans la centrifugation à 2000 tr/mn pendant 10mn pour contrôler leur stabilité. Les émulsions instables sont identifiées par observation d'une séparation de leurs phases,et les émulsions stables, ne présentant aucun changement seront retenues pour le test suivant **[60].**



Figure III.5 : Etude de stabilité des émulsions par centrifugation.

III.2.2.2-Formulation :

III.2.2.2.1.Préparation des émulgels :

La composition en tensioactifs est égale à 2.5%, avec des proportions correspondant à la HLB requise de l'huile.

Pour la formulation, la gomme xanthane a été choisie comme la matrice de gel. La gomme xanthane est dispersée dans de l'eau distillé à T= 60°C, sous agitation constante.

Les gels ont été préparés par simple dispersion sous agitation mécanique des quantités de xanthane choisies dans la quantité d'eau distillée requise (0.5 et 1 et 1,5 % en masse de xanthane).

Ces gels ont été ensuite laissés au repos pendant 24 h avant d'être utilisés avant d'être utilisée en tant que phase hydrophile dans nos émulsions.



Figure III.6. Dispersion de xanthane à 0.5% m/m.

1. Préparation de la phase lipophile :

La phase huileuse se compose de l'HND ou de d'HPL.

-Peser une quantité correspondant à 20% (20g pour 100g d'émulsion) en huile.

-Dissoudre dans cette huile une quantité de SP60 égale à 1.375g sous agitation magnétique.

- Porter cette phase à une T=70°C dans un bain-marie.

2. Préparation de la phase hydrophile :

-Prendre une quantité qsp de gel de xanthane, et y faire dissoudre une quantité égale à 1.125g de TW80.

-Porter cette phase à une T=70°C dans un bain-marie.

3. Emulsification :

Introduire sous agitation magnétique la phase lipophile à la phase hydrophile et maintenir l'agitation jusqu'à atteinte de la température ambiante. Suite à quoi, la préparation est

homogénéisée à une vitesse de 22000 tr/mn pendant 10mn.

Tableau III.9. La composition des différentes émulsions formulées avec 0.5% en xanthane.

	EM1	EM2	EM3	EM4	EM5
HPD	20	20	20	20	20
Span 60	0	1.375	0	1.375	1.375
Tween 80	0	0	1.125	1.125	1.125
Xanthane	0.5	0.5	0.5	0.5	0
Eau distillé	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp

Tableau III.10. La composition des différentes émulsions formulées avec 1 et 1.5% en xanthane.

	EM6	EM7	EM8	EM9	EM10	EM11	EM12	EM13
HPD	20	20	20	20	20	20	20	20
Span 60	0	1.375	0	1.375	0	1.375	0	1.375
Tween 80	0	0	1.125	1.125	0	0	1.125	1.125
Xanthane	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5
Eau distillé	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp

Des émulsions gélifiées contenant uniquement de la gomme xanthane à 1 et 1.5%, ont également été formulés à base d'huile de paraffine liquide. Ces deux préparations sont notées respectivement, EM14, EM15.

III.2.2.2.2.Caractérisation des formulations :

1. **Contrôle visuel :**

Toutes les émulsions ont été contrôlées visuellement pour leurs aspects macroscopiques : la couleur, l'homogénéité et la consistance.

2. **Le pH et la conductivité :**

Le pH et la conductivité des formulations ont été mesurés juste après la préparation.Une quantité d'émulsion est introduite dans un bécher où immerge la sonde du pH-mètre (Conductimètre) et on enregistre la valeur affichée.

3. **La stabilité :**

Le protocole est celui suivi par (Mostefa Shahin et al.)**[61],** mais avec la modification de la vitesse de centrifugation ; étant donné que la vitesse de 300tr/mn n'est pas disponible sur la centrifugeuse utilisée :

Un volume égal à 5ml d'émulsion est introduit dans un tube de centrifugeuse et soumis à une centrifugation à 500 tr/mn pendant 15mn à deux reprises**[62].**

4. **La microscopie :**

Une goutte d'émulsion est disposée sur une lame et soumise au contrôle microscopique au grossissement (× 10).

5. **L'étalement :**

La méthode utilisée est celle des plateaux parallèles, qui est une technique très utilisée pour la quantification de l'étalement des formes semi-solides. Un gramme (1g) de chaque formulation est pressé entre deux plateaux en verre de dimension (20×20) et sur lesquels on ajoute un poids de 125g. Le diamètre alors mesuré après 1mn**[62].**

6. La viscosité

La viscosité apparente en fonction de la vitesse de rotation est mesurée pour toutes les préparations. Le viscosimètre utilisé pour cette fin et un viscosimètre à mobile tournant. Le mobile choisi est le : SP.4.

III.3.RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.3.1.Caractérisation de l'huile de noyau de datte :

III.3.1.1. Détermination des constantes physico-chimiques de l'HND :

1) **La densité :**

La valeur de la densité de l'huile de noyau de datte est égale à 0.732. Cette valeur a été calculée avec la moyenne des résultats des essais (Cf. Annexe A1) en utilisant la relation (III.1).

d=0.732

La densité de l'HND est inférieure à celle de l'eau. L'huile est moins dense que l'eau.

2) **Mesure du pH :**

La mesure du pH est réalisée à température ambiante et le résultat trouvé est :

pH=6.48

Le pH est donc proche de la neutralité, ce qui fait de cette huile une très bonne candidate pour les formulations destinées à une application topique.

3) **L'indice de réfraction :**

L'indice de réfraction a été calculé d'après la relation (III.2) mentionnée dans la partie : matériels et méthodes. Les détails de calculs sont en Annexe (A1).
La valeur trouvée est :

$$\mathbf{n_D^T = 1.481}$$

Le résultat trouvé est proche de celui trouvé par **(**S. Besbes et al**) [63],** où il rapporte un indice de réfraction égal à 1.457 pour ‘*’DegletNour*’’**.**

L'indice de réfraction est généralement élevé pour les huiles. Il est souvent supérieur à celui de l'eau à 20 °C = 1,3356 ; L'indice de réfraction, comme la densité, est caractéristique du groupe auquel appartient le corps gras. A 20°C les huiles siccatives ont des indices de réfraction compris entre 1,480 et 1,523**[64].**

4. L’indice d’acide :

La valeur de l’indice d’acide est:

$$\mathbf{I_A = 22.44 mg\ KOH/g}$$

Les huiles peuvent aussi contenir des acides gras libres. Une huile de bonne qualité a un faible taux d'acidité. Ceci contribue à lui donner une plus grande stabilité face à l'oxydation par l'air. C'est d'autant plus remarquable si l'huile a une haute teneur en acides gras insaturés.

Pour le résultat obtenu, on remarque que l’indice d’acide est très élevé, ce qui n’est pas en accord avec les résultats de la littérature, **[47][48]**Ce qui peut être du, à une dégradation avancée de l’huile, résultant d’une mauvaise conservation dans des conditions de stockage inadéquats.

5. L’indice de saponification :

Les détails des résultats obtenus peuvent être retrouvés en Annexe (A2)

$$\mathbf{I_S = 185.13}$$

Valeur d’indice obtenue correspond tout à fait à celle des huiles végétales et est proche de celle trouvée par Besbes et al qui était de 190.1**[63].**La quantité de potasse KOH utilisé varie avec la masse molaire des acides gras. Plus la masse molaire est élevée, plus l’indice de saponification est faible : l’indice de saponification est donc une mesure indirecte de la masse molaire des acides gras.

Les graisses à faible teneur en acides gras telles que les graisses ont un indice de saponification élevé, de l´ordre de 250. Pour la plupart des huiles végétales, cet indice oscille autour de 190.

6. L'indice d'ester :

L'indice d'ester a été calculé d'après la relation mentionnée dans la partie matériels et méthodes.

$$I_E = 185.13 - 22.44$$

I_E=162.6

Au vu des résultats obtenus, on observe que les paramètres physiques déterminés se rapprochent de ceux de la littérature.

III.3.1.2. Détermination de la HLB_r de l'huile de pépin de datte :

Les résultats du test de stabilité présentés ci-après correspondent à la HLB requise de l'huile étudiée, les autres résultats sont tous regroupés en Annexe 2:



Figure III.7 : Les résultats du test de stabilité pour la **HLB=9.**

Les résultats de la centrifugation montrent la présence d'une séparation pour tous les tubes à différentes concentrations (Cf. Annexe 2), à l'exception des tubes correspondant à une HLB égale à 9 qui montrent une stabilité. Donc, d'après ces résultats, On peut conclure que

l'Huile de noyau de datte a une HLB requise de 9. L'huile de noyau datte est par conséquent une huile adaptée à la formulation d'une émulsion L/H ou Huile/Eau.

III.3.2. Caractérisation des émulgels :

III.3.2.1.Contrôle visuel :

Les émulsions gélifiées présentent toutes un aspect crémeux, homogène et sont exemptes de grumeaux. La couleur des formulations est jaune pale.

III.3.2.2.pH et conductivité :

Le pH et la conductivité des émulgels à été mesurés a l'aide d'un pH mètre et conductimètre successivement, les résultats obtenus pour les différents émulgels sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.11. Résultats des mesures de conductivité et de pH.

	Conductivité (mS/cm)	**pH**
EM1	90	7.68
EM2	80	7.54
EM3	219	7.41
EM4	130	7.27
EM5	09	7.21
EM6	298	6.45
EM7	219	6.96
EM8	398	6.83
EM9	299	6.34
EM10	232	7.28
EM11	203	6.41
EM12	307	6.80
EM13	247	6.32

Les valeurs de pH de tous les émulgels préparés sont comprises entre 6.32 et 7.68. Les formulations, ne nécessitent donc pas de neutralisation et sont très adéquates de par leur pH pour une application topique.

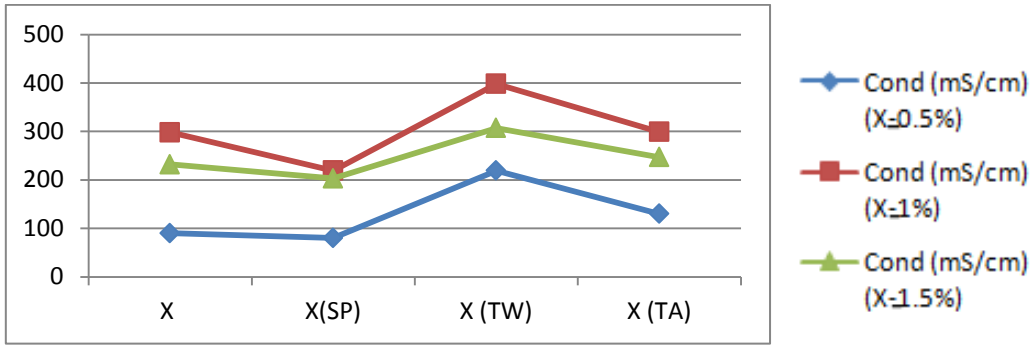


Figure III.8 : La variation de la conductivité des émulgels.

Les valeurs de la conductivité de tous les émulgels préparés sont comprises entre 80 et 398mS/cm mis à part celle de l'émulsion EM5, qui ne contient pas de gomme xanthane. Ces valeurs montrent que le sens des émulsions est L/H. l'effet de la gomme xanthane est clairement apparent sur la conductivité des émulsions. Ceci est prévisible, vue que le xanthane est un polyélectrolyte : polymère anionique. On remarque que la présence de Tween tout seul augmente la conductivité des émulsions (Cf.Figure III.8). Ces résultats indiquent que l'utilisation du xanthane seul ou bien en présence de TA hydrophile tel que le tween est favorable à la formation d'une émulsion Huile /Eau.

III.3.2.3.Stabilité :

D'après les tests de stabilité par centrifugation, tous les échantillons sont stables, à l'exception d'EM1 qui ne contient aucun tensioactif mais seulement du xanthane à 0.5%.

III.3.2.3.Examen microscopique des Emulgels :

La microscopie optique est une technique très utile pour l'étude des dispersions. Pour une meilleure dispersion de l'émulsion, l'échantillon a été placé entre une lame et lamelle. Cet examen est suivi d'une microphotographie. Les vues microscopiques des formulations sont représentées sur la figure ci-après :



EM1 **EM2** **EM3** **EM4**

Figure III.9. Microphotographies des vues microscopiques des émulsions concentrées à 0.5% en gomme xanthane.



EM6 **EM7** **EM8** **EM9**

Figure III.10. Microphotographies des vues microscopiques des émulsions concentrées à 1% en gomme xanthane.



EM10 **EM11** **EM12** **EM13**

FigureIII.11. Microphotographies des vues microscopiques des émulsions concentrées à 1.5% en gomme xanthane.

D'après ces vues microscopiques, on remarque que les émulsions contenant le tween seul sont les plus homogènes et les plus fines d'un point de vue microscopique contrairement à celles contenant le span ou le xanthane seul.

Pour les émulsions exemptes de tensioactifs, on remarque que plus la concentration en xanthane augmente, plus l'homogénéité et surtout la finesse augmentent. Ceci s'explique par le fait que plus la concentration en xanthane augmente, plus l'enchevêtrement des chaines de polymères est important. De ce fait, la viscosité du milieu étant plus grande, la coalescence des gouttes est ainsi freinée ou retardée.



EM12 **EM 5** **EM13**

Figure III.12. Microphotographies des vues microscopiques des émulsions en présence de xanthane EM12 ET EM13 VS l'absence de xanthane EM5

III.3.2.5Test d'étalement :

Lorsque le diamètre est < 70mm, on considère que la formulation est semi-fluide et lorsque d>70mm on considère la formulation comme étant fluide **[62].**

Les résultats obtenus sont regroupés sur le tableau ci-dessous :

Tableau III.12. Les résultats du test d'étalement.

Emulgels	EM6	EM7	EM8	EM9	EM10	EM11	EM12	EM13
d (mm)	85	87	109	89	80	93	90	60

Le test d'étalement révèle que les préparations obtenues sont fluides à l'exception de l'émulsion EM13 contenant les deux tensioactifs en plus du xanthan0e concentré à 1.5 % et qui est semi-fluide.

On remarque également que le tween 80, employé seul fluidifie l'émulsion, ce qui n'est pas souhaitable dans ce cas.

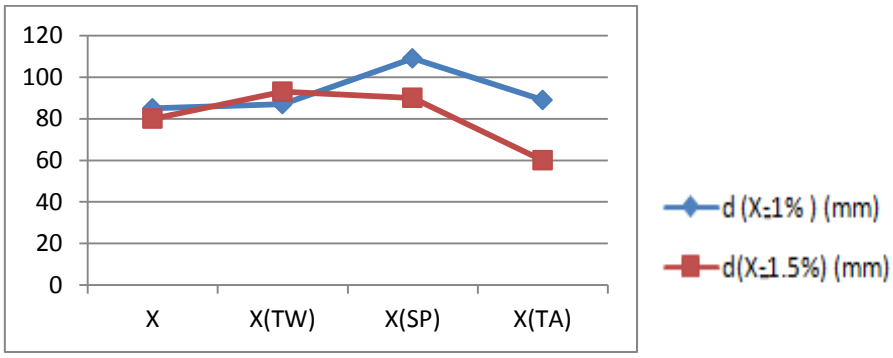


Figure III.13. Variation du diamètre d'étalement pour l'HND.

Les résultats obtenus avec l'HND contenant uniquement le xanthane ont été comparés avec des préparations contenant de l'huile de paraffine liquide (HP), et les résultats obtenus montrent qu'avec la paraffine liquide on pourra obtenir des émulsions semi-fluide, cela est dû certainement à la viscosité de la paraffine liquide qui doit être supérieure à celle de l'HND.

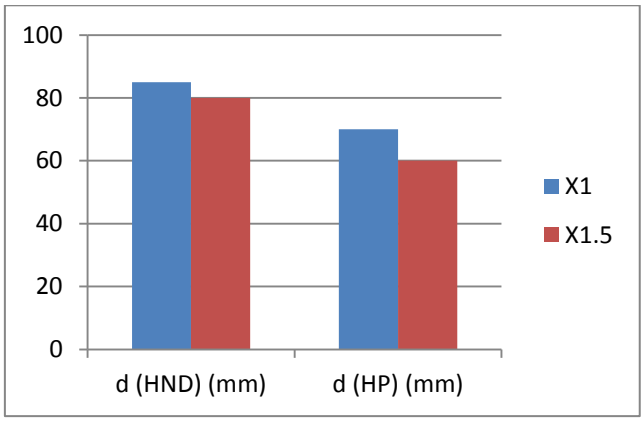


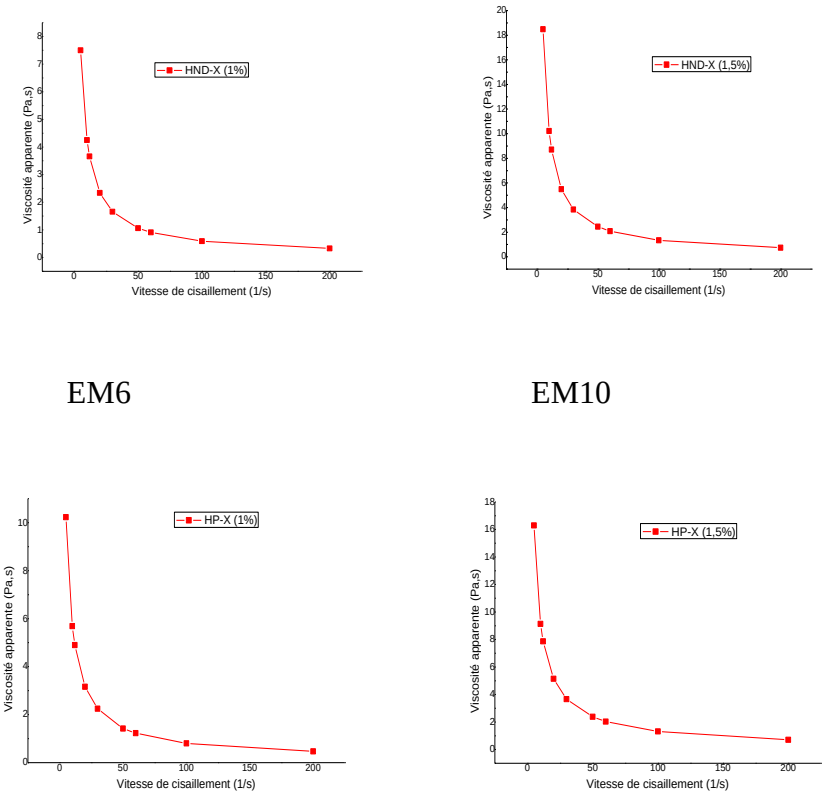
Figure.III.14. Effet de l'huile de l'HPL sur le diamètre d'étalement.

III.3.2.6. Mesure de la viscosité :

Les mesures ont été effectuées à température ambiante et à différentes vitesses de rotation. Ce test consiste à étudier la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement.

Dans cette étude, l'effet de la concentration en xanthane, l'effet de la présence des TA et enfin l'effet du type d'huile ont été pris en considération :

1. <u>Effet de la concentration en xanthane</u>



EM6 EM10

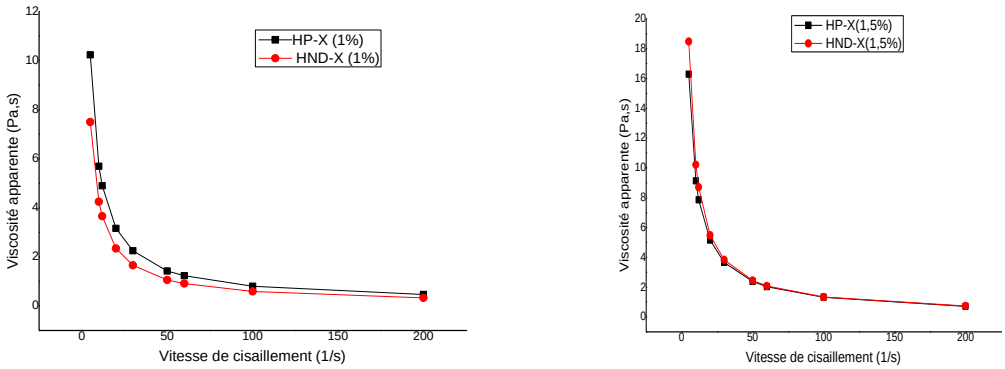
EM14 EM15

Figure III.15 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de rotation : effet de la concentration en xanthane.

On remarque (Figure III.15) que la viscosité apparente diminue en fonction de la vitesse de cisaillement. Les résultats obtenus, montrent clairement un comportement rhéofluidifiant et ce aussi bien pour les formulations à base d'HND que pour celles contenant l'HPL.

2. Effet du type d'huile

D'après les résultats obtenus (Figure III.16(A)), on remarque que la viscosité de l'huile de paraffine est supérieur à la viscosité de l'HND. Dans la figure III.16 (B), on remarque que la viscosité de l'émulsion est à base d'HND est supérieure à celle de l'HPL à des vitesses de faibles vitesses de cisaillement. Cette contradiction peut être expliquée par le fait, que dans le cas des formulations concentrées à 1.5%, la viscosité de la gomme xanthane l'emporte sur la viscosité des huiles.



(A) **(B)**

Figure III.16. Effet de la nature de la phase huileuse sur la viscosité.

3. Effet des tensioactifs sur la viscosité

➢ **Effet du span :**

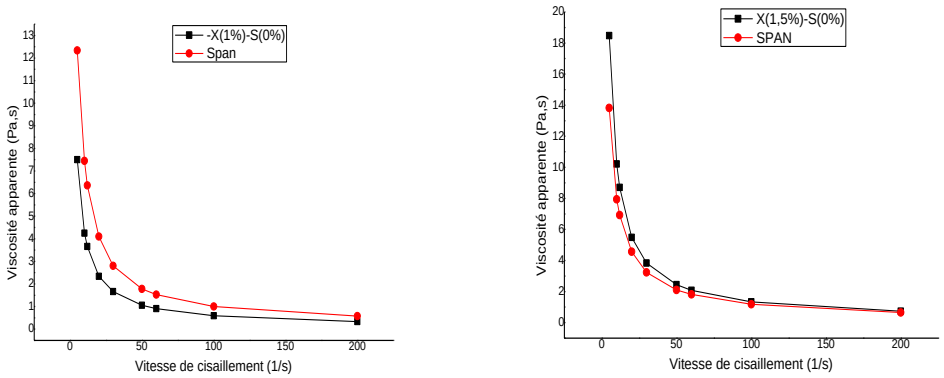


Figure III.17. Effet du span sur la viscosité.

- **Effet du tween**

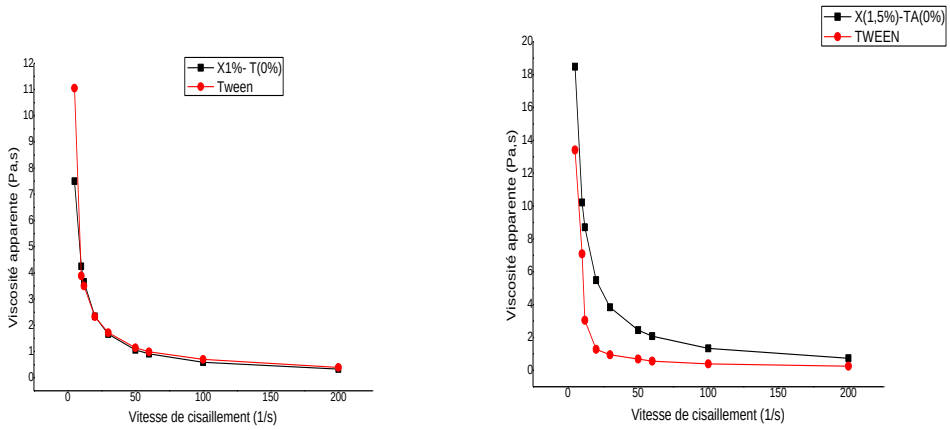


Figure III.18. Effet du tween sur la viscosité.

- **Effet des deux tensioactifs**

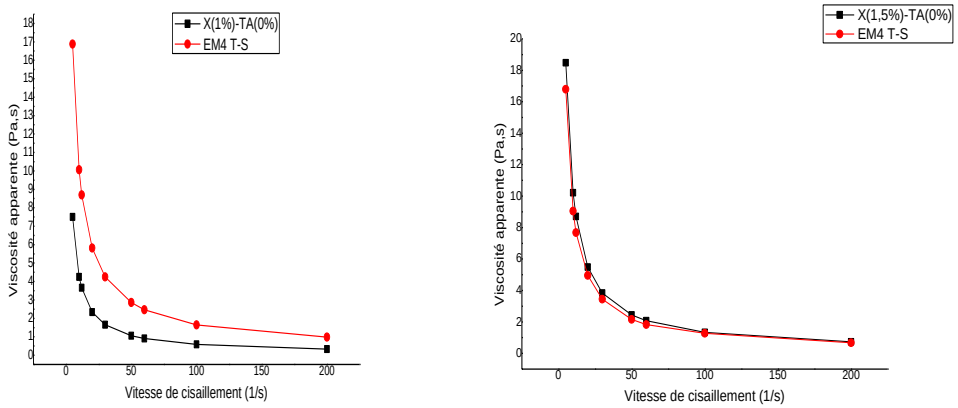


Figure III.19. Effet de la combinaison des deux TA sur la viscosité.

D'après les figures (III.17, III.18, III.19), on remarque que le Span augmente la viscosité. Le tween baisse la viscosité des émulsions et la combinaison des deux tensioactifs augmente également la viscosité.

On remarque également que les résultats fluctuent à de faibles taux de cisaillement (ceci peut être expliqué des erreurs de l'appareil ou à la viscosité du milieu) mais se stabilisent à

des hauts taux de cisaillement. On peut alors considérer cette phase comme étant une phase de transition.

III.5. CONCLUSION

On conclut que :

- ✓ L'huile de noyau de datte algérienne possède des propriétés physico-chimiques acceptables relativement aux autres HND.
- ✓ La HLB requise de l'HND est une HLB favorable à la formation d'une émulsion H/L, sans avoir recours au mélange de l'HND avec une autre huile de HLB supérieure.
- ✓ La gomme xanthane possède des propriétés stabilisantes très intéressantes.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce projet de fin d'études, on s'est intéressé à la formulation d'une base semi-solide particulière qui est un émulgel. Cette préparation est destinée à une application topique, aussi bien en pharmaceutique qu'en cosmétique et pour cela, on s'est choisi de minimiser sa composition en substances chimiques et de privilégier des substances naturelles.

Dans cette optique, la gomme xanthane est associée avec l'huile de noyau de datte et un minimum de tensioactifs (Tween80, Span60) dans le but de formuler l'émulsion gélifiée et améliorer ses propriétés physico-chimiques.

Pour ce faire, et selon une méthodologie bien déterminée, le choix des concentrations des différents constituants de ces émulsions pouvant influencer leur stabilité a été abordée. Les facteurs retenus sont les concentrations de la gomme xanthane, la présence ou l'absence des tensioactifs et enfin la nature de la phase lipophile.

Notre travail expérimental s'est déroulé en deux phases principales :

D'abord, la phase de détermination de certains paramètres physico-chimiques de l'huile de noyau de datte, à l'issue de laquelle nous aboutissons aux résultats et résolutions suivantes :

- Des constantes physico-chimiques comparables à celles trouvées dans la littérature. A l'exception de l'indice d'acide, qui était largement supérieur à celui de la littérature et ceci est probablement lié à une mauvaise conservation de l'huile.

- La valeur de la balance lipophile hydrophile requise (HLBr) de l'huile de noyau de datte est situéeaux environs de 9. Ce qui fait de l'HND, une huile de choix pour la formulation d'une émulsion directe.En revanche, une seconde étape de balayge de cette fourchette serait judicieuse avec des tests plus approfondis, afin de déterminer une valeur exacte de la HLB.

Puis la phase de formulation et de caractérisation des émulsions gélifiées. Les produits obtenus avec différentes concentrations en xanthane (0.5%, 1%,1.5%) sont tous physico chimiquement stables mis à part celles contenant la gomme xanthane seule à une concentration de 0.5%.L'étude de la viscosité a aboutie au traçage des courbes d'écoulements qui décrivant un comportement réhofluidifiant. Cela dit, l'effet des tensioactifs sur la viscosité, n'a pas pu être clairement définie avec une seule concentration. Il sera donc plus intéressant de faire varier les concentrations et pourquoi pas les types de tensioactifs, afin d'avoir des résultats plus concluants.

Les formulations obtenues ont une consistance fluide. Pour augmenter leur viscosité, nous pouvons avoir recours à d'autres solutions telles que :

- ✓ L'utilisation d'électrolytes (ex : NaCl).
- ✓ L'augmentation de la viscosité de la phase huileuse.
- ✓ Le couplage de polymères pour une meilleure stabilité.

Somme toute, ces résultats sont encourageants et très intéressants carles produits mis au point peuvent avoir diverses applications aussi bien en cosmétique qu'en pharmaceutique ou parapharmaceutique. La composition de ces formulations pourrait être optimisée par une étude physico-chimique et rhéologique plus approfondie et recourir à l'utilisation d'un plan d'expérience.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] : Arditty.S., "Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales''.Thèse de doctorat, École doctorale des sciences chimiques université bordeaux I, (2004).

[2] : Mkedder.I., "Modification et dégradation enzymatique de polysaccharides : investigation par imagerie et diffusion de rayonnement''.Thèse de doctorat, Agricultural Sciences, Université de Grenoble, (2012).

[3] : Pierat. N., "Préparations d'émulsions par inversion de phase induite par agitation''. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré- Nancy, (2010).

[4] :http://www.uqac.ca/chimie_ens/Chimie_physique/Chapitres/chap_11.htm , (Date d'actualisation du site (06/04/2015).

[5] : Doumeix. O.,"Opérations unitaires en génie biologique''.les émulsions,tome 1: 10-98, (01/08/2011).

[6] :Ben M'Barek. K., "Adhésion et phagocytose de gouttes d'émulsions fonctionnalisées''. Thèse de doctorat, Analyticalchemistry, Universiteé Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2015).

[7] :Solans.C, Izquierdo.P, Nolla.J, Azemar.N, Garcia-Celma.MJ ., "Nano-emulsions. Current Opinion''.Colloid and Interface Science, **10** : 102-110,(2005).

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

[9] :Proksch.E, Brandner .JM, Jensen .JM ,"The skin: an indispensable barrier''. Exp Dermatol, 17(12):1063–72, (2008).

[10]: Madison .kc ., "Barrier function of the skin of the epidermis''. J InvestDermatol, 121(2):231-41, (2003).

[11] : Mameri.Y., "Phototransformation de tensioactif anionique induite par un oxyhydroxyde de fer (III) (goethite) en solution aqueuse''.Thèse de chimie, Université Mentouri Constantine : 4-7 , (2010).

[12]: Kustova.G.N, Burgina .E.B, Sadykov .V.A, and Poryvaev.S.G., "Vibrational Spectroscopic Investigation of the Goethite Thermal Decomposition Products''. Phys Chem Minerals, 18:379-382, (1992).

[13]: Salager .JL., "Formulation concept for the emulsion maker. En: Pharmaceutical Emulsions and suspensions'', Chapitre 2, p18-72, MarcelDekker, New York, (2000).

[14] : Brochette.P., "Emulsification : Elaboration et étude des émulsions''. Edition Technique de l'ingénieur Vol J2150, (1999).

[15] : Salager.JL, Anton.R, Anderez .JM, Aubry. JM., " Formulation des microémulsions par la méthode du HLD''. Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés **J2157** : 1-20,(2001).

[16] :Brochette.P.,"Emulsification en Cuve Agitée : Rôle du Protocole Opératoire sur l'Inversion de Phase Catastrophique''.Techniques de l'ingénieur, J 2150, (1999).

[17] :Larpent.C.,"Tensioactifs.Techniques de l'ingénieur, traité constantes physicochimiques''.**K342** : 1-14, (1995).

[18] :Salager .JL ., " Formulation concept for the emulsion maker.Pharmaceutical Emulsions and suspensions''.Nielloud F, Marti-Mestres G éd, Chapter 2, p. 18-72, Marcel Dekker, NewYork , (2000).

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

[20] :Akrour.A., Gasmi.S ., " L'optimisation de la formulation d'un gel a base d'ibuprofene''. Thèse en Génie des procédés pharmaceutiques, Université Dr. Yahia fares de Medea, (2011).

[21] : Letellier.B., "Conception et développement d'un procédé générique de fabrication de dispersions aqueuses de résines en cuves mécaniquement agitées''.Thèse de doctorat, INPT, France, (2001).

[22] –Satturwar.P.M, Fulzele S.V, Dorle A.K., "Biodegradation and *in vivo* biocompatibility of rosin: A natural film-forming polymer, AAPS Pharm". Sci, Tech, 4: 1-6, (2003).

[23] –KulkarniVishakha. S0, Butte Kishor.D and RathodSudha .S., "Natural Polymers – A Comprehensive Review International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences".Vol. 3 (4) : 1597-1613,(2012).

[24] -http://fr.foodlexicon.org/p0000110.php Copyright © foodlexicon.org, (01-08-2014).

[25] - Rohit Rajendra.B, Riyaz Ali.M, Osmani, AfrasimMoin., "Review on Natural Polysaccharide BasedParticulate Drug DeliverySystems: An Inimitable Tactic in Novel Drug DeliverySystems". International Journal of Current Pharmaceutical Review and Research, 5(4), 138-155,(2014).

[26] – Bruneton. J., "*Pharmacognosie - Phytochimie, plantes médicinales, 4e éd., revue et augmentée*, Paris, Tec & Doc - Éditions médicales internationales". 1288 p,(ISBN 978-2-7430-1188-8),(2009).

[27] - http://www.cegep-ste-foy.qc.ca/profs/gbourbonnais/pascal/fya/chimcell/ notes molecules/ glucides_3.htm ,(02/04/2015).

[28] - Mouecoucou.J ., “Effets de l'ingestion de l'alginate ou du carraghénate de sodium associés à la farine de soja ou à la caséine sur la disponibilité des protéines et les lipides plasmatiques duRat”. Thèse de doctorat, L’Université de Nancy, (2012).

[29] – Kennedy. J.F, and Bradshaw. I.J., “Production, properties and applications of xanthan. *Prog.Ind. Microbiol*”. 19: 319-371, (1984).

[30] –Sutherland. I.W., “Extracellular polysaccharides. In : *Biotechnology* : *a comprehensive treatise*”. Rehm R.I. and Reed G. Eds, Weinhem, NL, 531-574,(1983).

[31] – Glicksman .M., “Gum technology in the food industry”. Academic Press, New York, 555p,(1969).

[32] – Glicksman. M., “Functional properties of hydrocolloids”. (ed): Food Hydrocolloids, CRS Press, Boca Raton, Florida, (V.1), pp.47-99,(1982).

[33] - Morley R. G.,“Utilisation of hydrocolloids in formulated foods”.In: Philips G. O.WedlockD. J. and Williams P. A.(eds): “Gums and Stabilisers for the food Industry”, Pergamon Press, Oxford, (V.2), pp 211-239, (1984).

[34] - Alistair M. S.,“Food polysaccharids and theirs applications”. 270 Madison Avenue, New York, 10016, pp 139-205, (1995).

[35] - Règlement UE 231/2012 http://www.additifs-alimentaires.net/E415.php ,(15/04/2015).

[36] – Létisse.F, and Lindley N.D., “An intracellular metabolite quantification technique appliable to polysaccharide producing bacteria”. *Biotechnol, Lett,* in press,(2000).

[37] – Kawakami. K, OKABE.Y, and NORISOYE. T., “Dissociation of dimerized xanthan in aqueous solutionCarbohydr”,Polym, 14, 189–203,(1991).

[38] - Sutherland I.W,and Ellwood D.C.,“Microbial exopolysaccharides : industrial polymers of cuitent and future potential”. In: *Microbial technology: current state, future prospects,* Bull AT, Eds, Cambridge, UK, 107-150, (1979).

[39] -http://chefsimon.lemonde.fr/additifs/xanthane.html ,(13/04/2015).

[40] – Oviatt H.W,and BRANT. D., “AThermal treatment of semi-dilutexanthan solutions yieldsweakgels withpropertiesresemblinghyaluronicacid ”.*Int, J, of Biol, Macromol*, 15, 3–10, (1993).

[41] - Yalpani .M. and Sandford P.A., “Commercial polysaccharides: recent trends and developments ”. In: *Industrial polysaccharides: genetic engineering, structure/property relations and applications*,Ed, Amsterdam, NL, 311-335, (1987).

[42] –Morris, Yalpani.M .,“Organoleptic properties of food polysaccharides in thickened systems”. In: *Industrial polysaccharides: genetic engineering, structure/property relations and application,*Ed, Amsterdam, NL, 225-238, (1987).

[43] - Linton J.D., "Microbial polysaccharides". In: *Biomaterials*, Byron D, Ed, Basingstoke, U.K.217-261,(1991).

[44] -Sutherland I.W., "Xanthan". In: *Xanthomonas*,Swing lG,and Civerolo E.L, Eds, London,UK, 363-388, (1993).

[45] -Codex Alimentarius Commission., "*Updated up to the 31st Session of the Codex Alimentarius Commission for Xanthan gum (415)* ". [archive], *GSFA Online*, sur*http://www.codexalimentarius.net [archive]*, Codex Alimentarius, 2008, (consulté le 16 octobre 2008).

[46] - http://www.blog-moleculaire.com/les-ingredients-et-techniques/lemulsion/le-xanthane/ (16/04/2015).

[47] -Abdul Afiq. M.J., Abdul Rahman. R, Che Man. Y.B, AL-Kahtani. H.A. and Mansor., "T.S.T. Date seed and date seedoil". MiniReview ,International Food Research Journal 20(5):2035-2043, (2013).

[48] –Besbes.S , Blecker.C , Deroanne. C, Drira. N. E and Attia. H.,"Date seeds: chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction". Food Chemistry 84: 577-584, (2004).

[49] -Raymond .C ,Rowe, Paul .J ,Sheskey, Marian.E, Quinn., "Handbook of pharmaceutical excipients,6ème edition, Pharmaceutical Press" ,(2009).

[50] -The Merck Index, 11th Ed., Entry #7559.

[51] –Dawson. R. M. C, et al, Neugebauer.J. M., "Data for Biochemical Research, 3rd ed., Oxford University Press ,p. 289., Detergents: An overview". Methods Enzymol., 182, 247 (NewYork, NY: 1986), (1990).

[52] -AFNOR., "Recueil des normes françaises ; huiles essentielles" ,"AFNOR, Recueil de normes françaises d'agro-alimentaire, analyse sensorielle". 1ère édition, Paris,: pp 159,"Norme Algérienne.273, Corps gras d'origines animales et végétale: détermination de l'acidité titrable " .(1992),(1984),(1990).

[53] –kouidri. M., "Extraction et caractérisation physico-chimique de l'huile d'argan provenant d'arbres cultivés dans deux régions de l'algérie (Tindouf et Mostaganem) " thése de magister en sciences alimentaires,Universte Hassiba Ben Bouali-Chlef, (2008).

[54] -http://www.thierrysouccar.com/sante/info/quest-ce-que-le-ph-499, (27/03/2015).

[55] – Saihi. R., "Etude phytochimique, Extraction des produits actifs de la plante Artemisia campestris de la région de Djelfa". Mise en évidence de l'activité biologique, thése de chimie organique, universite d'Oran :43-44,(2011).

[56] - Smassel .A., "Mise en valeur des huiles de tournesol, thése d'analyse et contrôle de la qualité, universite Kasdi Marbah Ouargla" : 28-29, (2013).

[57] - Alloune .R, Liazid. A et Tazerout. M., "Etudes comparatives de deux plantes oléagineuses locales pour la production du biodiesel en Algérie ": 21-22 ,(2012).

[58] - http://www.olympiadeschimie.fr/Concours%202007/Limoges/concourssujet%2TP.pdf,(2007).

[59] -Kanko .C, Sawaliho .BE, Kone .S, Koukoua. G, N'guessan .YT., "Étude des propriétés physico-chimiques des huiles essentielles de *Lippiamultiflora*, *Cymbopogoncitratus Cymbopogonnardus*, *Cymbopogongiganteus*". Comptes rendusChimie 7 1039–1042,(2004).

[60] –Mostafa. S, seham A.H, Mohammed. H. Nahed M., "Development of stable o/w emulsions of three different oils, International Journal of Pharmaceutical Studies and Research", IJPSR/Vol. II/ Issue II/April-June, 45-51, (2011).

[61] -Mostafa .S.,Seham .AH., Mohammed .H., and Nahed. M.,"Novel Jojoba Oil-Based Emulsion Gel Formulations for Clotrimazole Delivery.AAPS PharmSciTech", Vol. 12, No. 1, 239:247, (2011).

[62] –Eby.G , Manju. M ., "Formulation and evaluation of topical gel containing hair growth promoters for the treatment of androgenic alopecia , bulletin of pharmaceutical research", 4(1) :1-8, (2014) .

[63] - Besbes .S , Blecker .C , Deroanne .C, Lognay .G , Drira.N. E , Attia.H., "Quality Characteristics and OxidativeStability of Date SeedOilDuring Storage, Food Science and Technology International " vol. 10 no. 5 333-338 ,(2004).

[64] – Loiselleur. J., "Techniques de laboratoire, tome 1, fascicule 2, Paris", (1963).

Annexe 1 :Résultats des paramètres physico-chimiques de l'HND.

1. La densité

	$1^{er}essai$	$2^{eme}essai$	$3^{eme}essai$	Moyenne
mpyc vide(g)	44.130	44.130	44.120	44.126
mpyc+eau(g)	45.370	45.350	45.360	45.360
m**pyc+he(g)**	45.030	45.030	45.030	45.030

$$\mathbf{d=\frac{45.030-44.126}{45.360-44.126}}$$

d=0.732

2. Le pH

	$1^{er}essai$	$2^{eme}essai$	$3^{eme}essai$	Moyenne
PH	**6.55**	**6.49**	**6.41**	**6.48**

3. L'indice de réfraction

	$1^{er}essai$	$2^{eme}essai$	$3^{eme}essai$	Moyenne
Ir	1.479	1.478	1.480	1.479

4. L'indice d'acide

	$1^{er}essai$	$2^{eme}essai$	$3^{eme}essai$	Moyenne
V KOH	**3.8**	**4**	**4.2**	**4**

$$\mathbf{I_A = \frac{5.61 \text{ x } 4}{1} = 22.44}$$

5. Indice de saponification

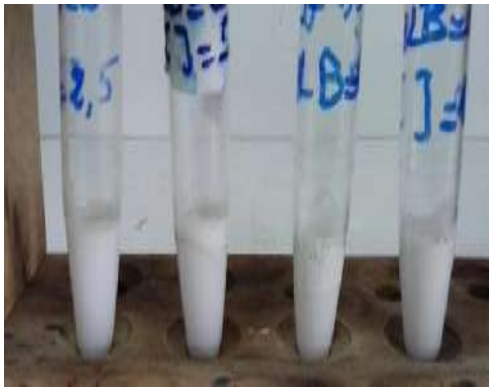
	$1^{er} essai$	$2^{eme} essai$	$3^{eme} essai$	Moyenne
$\mathbf{v_1}$	19.7	16.6	16.8	17.7
$\mathbf{v_2}$	10	11.5	11.8	11.1

$$\mathbf{I_s} = \frac{\mathbf{28,05} \times (17.7 - 11.1)}{\mathbf{1}}$$

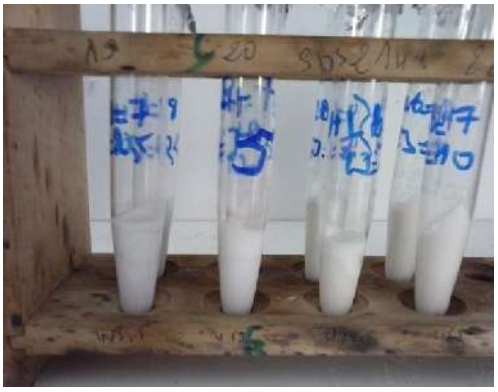
$$\mathbf{I_S} = \mathbf{185.13}$$

ANNEX 2 : Résultats de l'étude de stabilité par centrifugation et de la viscosité.

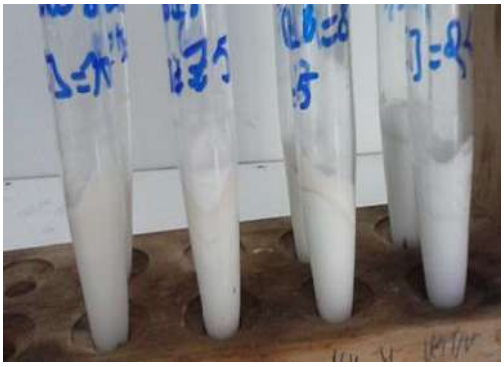
1. Stabilité



HLB 6



HLB 7



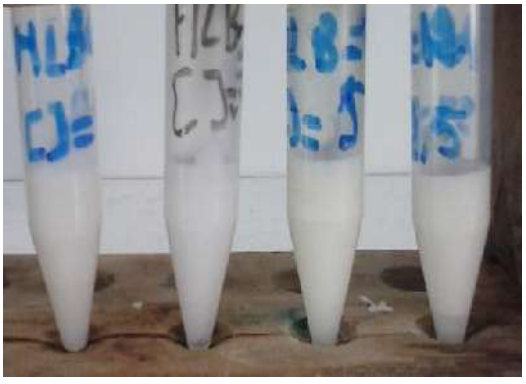
HLB 8



HLB 10



HLB 11



HLB 12

2. Viscosité

	Huile de pépin de datte [ ]=0.5				Huile de de datte [ ]=1				Huile de pépin de datte [ ]=1.5			
EM	EM1	EM2	EM3	EM4	EM1	EM2	EM3	EM4	EM1	EM2	EM3	EM4
5	instable	8870	8450	5660	7500	12340	11050	16880	18480	13820	13410	16790
10	instable	5300	4650	3310	4250	7450	3890	10060	10210	7940	7090	9050
12	instable	4610	3970	2980	3660	6360	3500	8700	8700	6920	3040	7680
20	instable	3020	2630	1990	2340	4100	2330	5820	5490	4560	1270	4950
30	instable	2160	1920	1440	1660	2800	1720	4250	3830	3230	940	3450
50	instable	1400	1280	970	1060	1780	1140	2860	2440	2100	690	2160
60	instable	1200	1100	830	910	1530	990	2470	2080	1820	560	1830
100	instable	800	750	600	590	1000	700	1640	1330	1180	390	1270
200	instable	470	450	330	330	580	390	980	730	650	250	680