

# Projet Professionnel 2017-2018

## LES ÉMULSIONS ALIMENTAIRES ET COSMÉTIQUES



Tuteur de projet:  
Florentin MICHAUX

Auteurs: Laurine CAULLET, Alexandra DOS SANTOS, Geoffrey  
KNIPPER, Margaux RUSALEN et Marie SEIGNEUR



# Remerciements

Nous souhaitons remercier l'ensemble des personnes nous ayant aidé pendant toute la durée du projet.

Tout d'abord, nous remercions chaleureusement Mr. Florentin MICHAUX, enseignant-chercheur à l'ENSAIA, pour nous avoir guidés en tant que tuteur. Grâce à sa confiance, nous avons pu découvrir la vie en laboratoire. De plus il a toujours été présent lorsque nous avons des difficultés.

Nous tenons également à remercier l'ENSAIA pour avoir mis en place ce projet, enrichissant à la fois sur le plan pédagogique et professionnel.

Enfin nous aimerions adresser nos remerciements à tous les membres du laboratoire LIBio, pour nous avoir accueilli et avoir répondu à nos interrogations.

# Table des matières

Chapitre 1 : Etude bibliographique	6
1. Généralités sur les émulsions	6
1.1 Définition d'une émulsion	6
1.2. Différents types d'émulsions	7
1.2.1 Sens de l'émulsion	7
1.2.2 Complexité du mélange	7
1.2.3 Caractéristiques et stabilité	8
1.2.4 Interface	9
2. Composition d'une émulsion	10
2.1 Qu'est-ce qu'un tensioactif ?	10
2.2 Différents types de molécules tensioactives	11
2.2.1 Classement selon la charge	11
2.2.2 Classement selon la balance HLB	11
3. Techniques de formulation	12
3.1 Le phénomène de cisaillement	12
3.2 Les différents types de rotor stator	13
3.3 La nanotechnologie	13
4. Stabilité des émulsions	14
4.1 Mûrissement d'Ostwald	15
4.2 Flocculation	15
4.3 Sédimentation et Crémage	16
4.4 Coalescence	16
5. Caractérisation des émulsions	17
Chapitre 2 : Rapport de projet professionnel	20
1. Démarche scientifique : mode opératoire, matériels utilisés	20
1.1. Ingrédients et mode opératoire nécessaire à la formulation d'une émulsion	20
1.1.1. Ingrédients utilisés	20
1.1.2. Mode opératoire	22
1.2. Utilisation de l'Ultra Turrax	22
1.3. Analyse des émulsions obtenues	23

1.3.1. Turbiscan	23
1.3.1.1. Principe	23
1.3.1.2. Analyse des résultats	24
1.3.2. Granulomètre laser 3000	25
1.3.2.1. Principe	25
1.3.2.2. Analyse des résultats	26
2. Présentation des résultats : analyse et discussion	28
2.1. Formulation d'une émulsion directe simple avec émulsifiants chimiques	28
2.2. Formulation d'émulsions directes simples avec émulsifiants naturels	29
2.2.1. Introduction	29
2.2.2. Calcul des proportions et compositions échantillons	29
2.2.3 Résultats et interprétations	30
2.2.3.1 Emulsion directe simple à 10% de tensioactifs naturels	30
2.2.3.2 Emulsions directes simples de 5% à 15% de tensioactifs naturels	31
2.2.3.3 Emulsion directe simple à 17,5% de tensioactifs naturels	32
2.3. Formulation d'émulsions inverses complexes avec des tensioactifs naturels	34
3. Application : Formulation d'une crème cosmétique biologique	36
3.1 Choix des ingrédients et méthodologie de la formulation	36
3.2 Analyse des émulsions formulées et améliorations possibles	39
Conclusion	41
Références Bibliographiques	42
Sources illustrations	45
Résumé	49
Abstract	50

## Introduction générale

Les émulsions sont omniprésentes dans les domaines de l'industrie alimentaire, cosmétique et chimique, ou encore dans le domaine paramédical. Elles permettent d'obtenir des textures et des propriétés particulières dans un produit. Les gouttelettes présentes dans une émulsion peuvent interagir avec d'autres composés afin de créer de nouvelles structures, assurer la diffusion de principes actifs ou encore favoriser le transport de molécules hydrophobes.

L'étude des émulsions est ainsi complexe mais primordiale dans le domaine industriel pour assurer des produits stables possédant les propriétés attendues par le consommateur. Dans le contexte actuel, le désir des consommateurs d'acheter des produits de plus en plus naturels fait qu'il est nécessaire de rechercher et de formuler des émulsions sans ingrédients d'origine chimique.

L'objectif de notre projet s'inscrit ainsi dans la formulation d'une émulsion alimentaire ou cosmétique stable et naturelle. Pour cela, nous nous sommes basés sur les travaux effectués par les élèves de l'année précédente. En effet, la mise au point d'un protocole ainsi que d'une formulation permettant d'obtenir une émulsion stable en utilisant uniquement des émulsifiants chimiques avait été réalisée. Notre but a été d'adapter ce mode opératoire à l'utilisation de produits naturels. Les protocoles que nous avons développés pourront être utilisés à des fins pédagogiques lors de travaux pratiques. La problématique de notre projet professionnel est donc de se demander comment formuler une émulsion directe huile dans eau, simple et stable à base d'émulsifiants d'origine naturelle ?

Nous diviserons ce rapport en plusieurs parties. Dans un premier chapitre, nous présenterons l'étude bibliographique réalisée au début de notre projet professionnel. Cette synthèse bibliographique a été nécessaire afin de maîtriser les connaissances générales relatives aux émulsions. Dans un second chapitre, nous présenterons le rapport de notre projet professionnel. Ce rapport se sous-divisera en plusieurs sous parties. Tout d'abord, nous présenterons la démarche scientifique mise en œuvre ainsi que le matériel et les méthodes utilisés. Nous analyserons ensuite les résultats obtenus lors des différentes expériences réalisées afin de formuler une émulsion simple et stable à base d'un tensioactif d'origine naturelle. Enfin nous présenterons l'application finale de notre projet : la formulation d'une crème naturelle inspirée d'une crème trouvée sur le marché. Nous exposons les résultats de notre essai de formulation que nous comparons avec l'échantillon de référence.

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

## 1. Généralités sur les émulsions

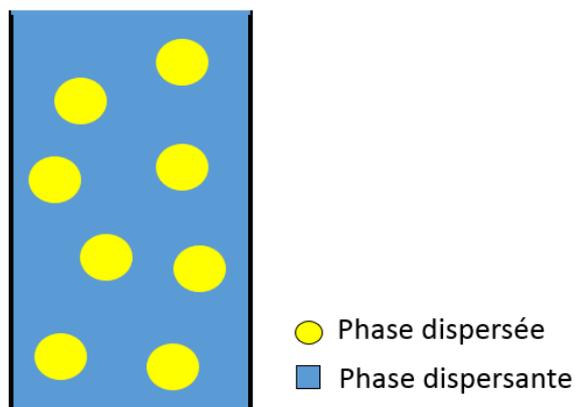
Les émulsions font partie de la famille des colloïdes, que l'on peut définir comme un système composé de deux phases distinctes en suspension et dont la dimension caractéristique (diamètre des gouttelettes ou longueur des discontinuités) se situe entre le micromètre et le nanomètre. Il existe une grande variété de classes de colloïdes en fonction de la nature des deux phases, elles sont présentées sur la Figure 1.

Phase dispersée → Phase continue ↓	Solide	Liquide	Gazeuse
Solide	Suspension solide	Émulsion solide	Mousse solide
Liquide	Sol	Émulsion	Mousse
Gazeuse	Aérosol	Aérosol liquide	

*Figure 1: Les différents types de colloïdes*

### 1.1 Définition d'une émulsion

Une émulsion se définit comme la dispersion de deux phases liquides non miscibles. C'est un mélange de solutions lipophile et hydrophile se caractérisant par la présence de deux phases distinctes dont l'une est dispersée dans l'autre (Figure 2). On appelle phase dispersée ou phase discontinue, le liquide formant des gouttelettes, alors que l'on désigne le second fluide comme étant la phase dispersante ou la phase continue<sup>[1]</sup>. Les émulsions faisant partie des colloïdes, la dimension des gouttelettes est située entre le micromètre et le nanomètre.



*Figure 2 : Représentation schématique d'une émulsion*

Une émulsion possède un aspect macroscopique homogène alors que sa structure microscopique est hétérogène.

Cette répartition des deux liquides s'explique par la présence d'une énergie de surface au niveau de l'interface appelée tension interfaciale. Lorsque cette force est faible, on a besoin d'apporter moins d'énergie pour augmenter la surface des gouttelettes. L'émulsion est alors plus stable car on favorise la séparation des phases.

### 1.2. Différents types d'émulsions

Il existe plusieurs critères pour caractériser une émulsion.

#### 1.2.1 Sens de l'émulsion

On différencie deux types d'émulsions selon la répartition des différentes phases employées. Une émulsion est dite directe (notée H/E pour Huile dans Eau) lorsque la phase dispersante est hydrophile et que la phase dispersée est lipophile. Au contraire, une émulsion inverse (notée E/H pour Eau dans Huile) se caractérise par une phase dispersante lipophile et une phase dispersée hydrophile. (Figure 3)<sup>[2]</sup>

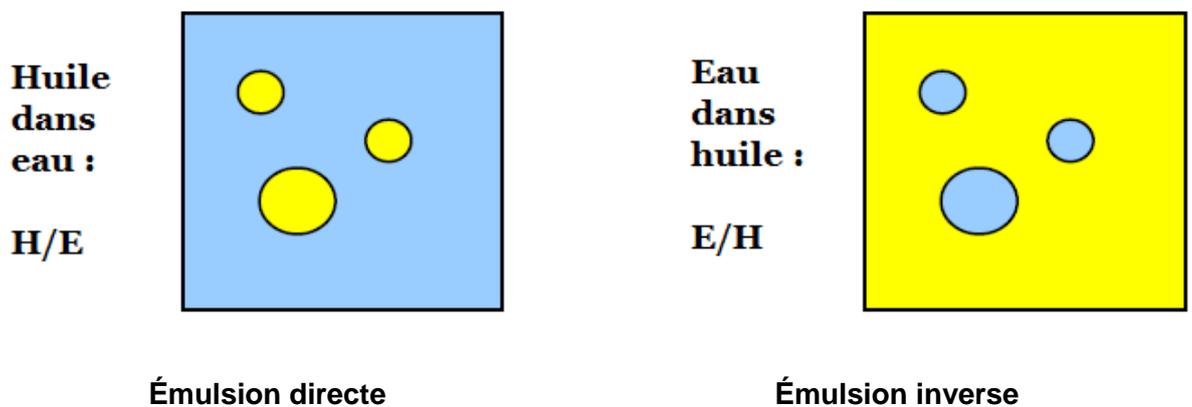
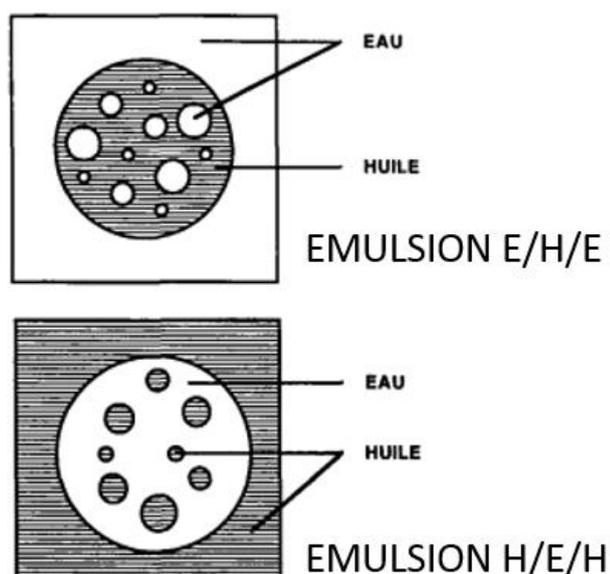


Figure 3: Représentations schématiques d'une émulsion directe et inverse (en bleu l'eau, en jaune l'huile)

#### 1.2.2 Complexité du mélange

Lorsque l'émulsion est composée uniquement de deux phases, on la qualifie de "simple". À l'inverse, si le mélange se présente sous plus de deux phases imbriquées les unes dans les autres, le système est désigné comme "multiple" ou est appelée "émulsion d'émulsion". Celle-ci se caractérise par une première émulsion dans laquelle est présente des gouttelettes composées elles même d'une émulsion. (Figure 4)



*Figure 4: Représentations schématiques de deux types d'émulsions multiples*

Il est possible d'obtenir des émulsions multiples E/H/E pour "Eau dans Huile dans Eau" ou H/E/H pour "Huile dans Eau dans Huile" [3]

### 1.2.3 Caractéristiques et stabilité

On distingue trois grandes catégories d'émulsion selon la dimension des gouttelettes présentes dans la phase dispersée. En les classant dans l'ordre croissant de taille, on trouve les micro-émulsions, nano-émulsions, et macro-émulsions. De plus chacun de ces types d'émulsion possède des caractéristiques qui lui sont propres (indiquées sur la figure 5). [4]

Propriétés :	Macro-émulsion :	Nano-émulsion :	Micro-émulsion :
Apparence	Opaque	Transparent ou légèrement turbide	Transparent ou légèrement turbide
Stabilité	Thermodynamiquement instable	Thermodynamiquement instable mais cinétiquement stable	Thermodynamiquement stable
Durée de vie	Courte	Courte	Longue
Taille gouttelettes	Supérieur à 1 $\mu\text{m}$	Entre 20 et 500 nm	Entre 10 et 100 nm
Energie nécessaire à la formation	Méthodes à forte ou faible énergie	Méthodes à forte ou faible énergie	Méthode à faible énergie (formation spontanée)
Coût pour la formation	Peu important	Important	Peu important
Pourcentage de tensioactif	Inférieur à 5%	Entre 5 et 10%	Supérieur à 10%

*Figure 5 : Caractéristiques des différentes catégories d'émulsions*

Contrairement à ce que l'on pense la dimension des gouttelettes des microémulsions est inférieure à celle des nano-émulsions (Figure 6). Cette confusion provient de l'ordre de découverte et de nomination de ces deux types d'émulsion. [5]

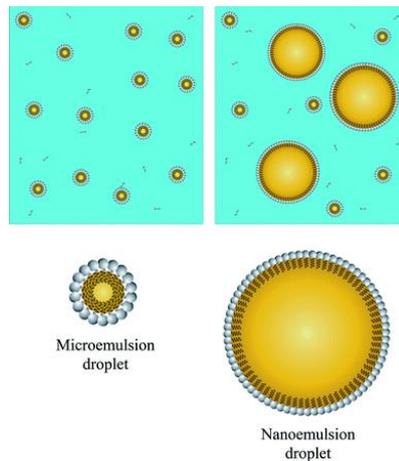


Figure 6: Représentation schématique de micro-émulsion et de nano-émulsion

Une des propriétés des émulsions est qu'elles ne sont pas naturellement stables. Il est donc nécessaire d'appliquer un traitement (mécanique ou chimique) pour garantir sa stabilité dans le temps.

#### 1.2.4 Interface

Lors de l'élaboration d'une émulsion, on retrouve de nombreuses surfaces de séparation entre les différentes phases, appelées interfaces. Celles-ci se caractérisent par des propriétés physico-chimiques caractéristiques. En effet, cet espace est dans un état énergétiquement différent due à la présence d'une tension interfaciale (notée  $\gamma_{int}$ ). Celle-ci s'explique par une réorganisation des molécules au niveau de la zone de contact induisant de nouvelles interactions. Cette force correspond à l'énergie qu'il faut apporter pour attirer les molécules vers l'interface. On peut déterminer sa valeur en faisant le rapport entre la variation d'énergie libre  $dF$  et la variation de surface notée  $dS$ .

$$\gamma_{int} = \frac{dF}{dS} \quad [6]$$

Cette force doit être la plus réduite possible afin d'assurer la stabilité temporelle de l'émulsion. Les molécules tendent ainsi à réduire la surface séparant les deux phases ce qui se traduit par l'apparition de gouttelettes de forme sphériques assurant un rapport volume/surface optimal. Un des objectifs majeurs lors de la formulation d'une émulsion stable est donc de réduire la tension interfaciale. Cela est possible en ajoutant des molécules capables d'abaisser cette barrière énergétique.

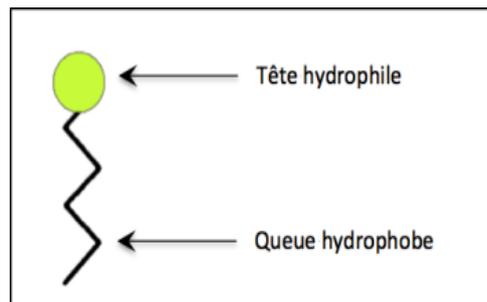
## 2. Composition d'une émulsion

Tout d'abord, pour formuler une émulsion il faut une phase hydrophile et une phase lipophile. Ces deux phases étant naturellement non miscibles, on utilise un tensioactif afin de lier ces deux phases. Le tensioactif est le constituant clé, sans lui, il est impossible de former une émulsion <sup>[7]</sup>.

### 2.1 Qu'est-ce qu'un tensioactif ?

Un tensioactif (aussi appelé surfactant ou agent de surface) est une molécule modifiant la tension interfaciale entre deux phases.

Généralement, un tensioactif est une molécule amphiphile, c'est à dire possédant à la fois une partie hydrophile polaire et une autre hydrophobe apolaire <sup>[8]</sup>. Le schéma d'un tensioactif est présenté figure 7.

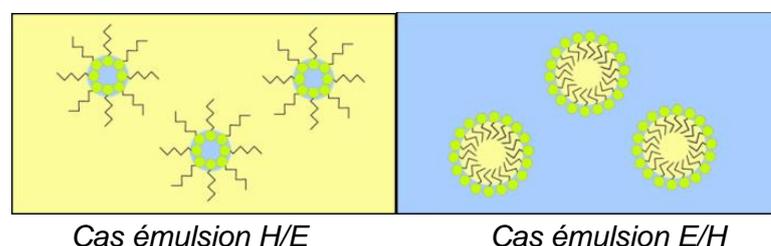


*Figure 7: Schéma structural d'un tensioactif*

Grâce à la "tête" hydrophile et à la "queue" hydrophobe, le tensioactif a une affinité avec les phases hydrophiles et les phases non hydrophiles (lipophiles par exemple). Il se place donc à l'interface de ces deux phases et permet de faire chuter la tension interfaciale. Ceci permet donc de solubiliser deux phases initialement non miscibles.

Dans le cas des émulsions, le tensioactif utilisé est appelé émulsifiant ou émulsionnant. Il aura une affinité avec la phase hydrophile (aqueuse) et une affinité avec la phase lipophile (grasse). Les tensioactifs sont essentiels dans les émulsions. Ce sont eux qui facilitent, en abaissant la tension interfaciale, la formation de l'émulsion. Lors de la préparation d'une émulsion, une étape d'agitation permet aux tensioactifs de faciliter la dispersion d'une phase dans l'autre sous forme de gouttelettes. Ils assurent également la stabilité d'une émulsion dans le temps (de manière relative) en inhibant la coalescence des gouttes.

En fonction du type d'émulsion, l'orientation des tensioactifs ne sera pas la même. En effet, dans le cas d'une émulsion Huile dans l'eau, la tête hydrophile est placée à l'extérieur des gouttelettes et inversement dans le cas d'une émulsion Eau dans l'huile <sup>[2]</sup>. Cette orientation des tensioactifs est présentée figure 8.



### Figure 8 : Schéma de l'orientation des tensioactifs dans deux types d'émulsion

La loi de Bancroft définit la phase continue comme la phase dans laquelle le tensioactif est le plus soluble. Ainsi si le tensioactif est hydrophile, on obtiendra une émulsion directe et si au contraire le tensioactif est lipophile, l'émulsion sera inverse.

#### 2.2 Différents types de molécules tensioactives

Les tensioactifs peuvent être : soit des petites molécules (phospholipides, monoglycérides, diglycérides, ...) soit des molécules de tailles plus importantes, comme des protéines (caséine du lait par exemple).

##### 2.2.1 Classement selon la charge

Il existe de nombreuses molécules tensioactives très différentes les unes des autres. On peut classer ces molécules en fonction de la charge de la tête hydrophile <sup>[9]</sup>:

- Les tensioactifs anioniques : La tête polaire est chargée négativement. Par exemple, les ions carboxylates ou sulfonates <sup>[10]</sup>.
- Les tensioactifs cationiques : La tête polaire est chargée positivement. Par exemple, les amines protonées ou encore les ammoniums quaternaires. Cependant, ce type de tensioactifs regroupe des molécules toxiques et irritantes, leur utilisation est donc limitée.
- Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères : La tête hydrophile porte à la fois une fonction acide et basique. En fonction du pH du milieu, le tensioactif ne libère pas le même ion. En milieu basique, ce tensioactif se comporte comme un anion et en milieu acide comme un cation. C'est le cas des phospholipides (comme les lécithines) mais aussi des bétaïnes <sup>[10]</sup>.
- Les tensioactifs non ioniques : La tête polaire n'est pas chargée mais elle possède des groupements polaires susceptibles de créer des liaisons hydrogènes. Par exemple, les esters de glycol ou encore des éthers d'alcool gras.

##### 2.2.2 Classement selon la balance HLB

Afin de connaître le caractère plutôt hydrophile ou lipophile d'un tensioactif, on peut se référer à la balance empirique hydro-lipophile HLB (Hydrophilic/Lipophilic Balance) mise au point par Griffin en 1949 <sup>[11]</sup>. Elle permet de classer les tensioactifs selon leur lipophilie et leur hydrophilie. Ainsi, on attribue à chaque tensioactif un indice HLB, compris entre 0 et 20, traduisant le caractère du tensioactif :

- Si l'indice HLB < 8, alors l'amphiphile est lipophile.
- Si l'indice HLB > 12 alors l'amphiphile est hydrophile. (Plus la valeur est proche de 20, plus la solubilité dans l'eau est grande)
- De plus, on utilisera un tensioactif pour une émulsion Huile dans l'eau si HLB > 12 et un tensioactif pour une émulsion Eau dans l'huile si HLB < 8.

Pour connaître cette valeur HLB, on utilise l'échelle de Davies <sup>[12]</sup> qui permet de calculer l'indice HLB pour n'importe quelle molécule. Elle repose sur la structure des molécules tensioactives, et plus précisément, sur le pourcentage en poids de chacun des groupes hydrophiles et/ou lipophiles :

$$\text{HLB} = \Sigma \text{HLB (groupes hydrophiles)} - \Sigma \text{HLB (groupes hydrophobes)} + 7$$

*Il existe des tables regroupant les valeurs HLB pour les principaux groupes.*

*Remarque :* L'échelle de Davies est obtenue à partir de la formule de Griffin qui permet d'obtenir la valeur HLB uniquement pour les tensioactifs non ioniques :

$$\text{HLB} = 20 \times (M_h / M)$$

Avec  $M_h$  la masse moléculaire de la partie hydrophile de la molécule,  
et  $M$  la masse moléculaire de la molécule entière

Il existe également une valeur HLB requise (HLBr) qui correspond à la valeur HLB associée à une huile. Ces différentes valeurs sont regroupées dans des tables issues de la littérature. Dans le cas de la formulation d'une émulsion, il faut toujours choisir un tensioactif ayant une valeur HLB proche de la valeur HLBr de l'huile utilisée afin d'obtenir une émulsion la plus stable possible.

Cette balance permet ainsi de savoir pour quelle application le tensioactif est le mieux adapté. De ce fait, pour savoir quel tensioactif utiliser pour formuler une émulsion, il faut obligatoirement déterminer la HLB de celui-ci afin d'assurer une stabilité optimale de l'émulsion.

### 3. Techniques de formulation

Une émulsion est formée grâce à l'homogénéisation de deux phases liquides. La technique la plus utilisée est le rotor stator. Il existe plusieurs types de rotor stator : à hélice ou à cage colloïde.

Il permet un fort cisaillement, par conséquent les gouttelettes d'un liquide se dispersent dans l'autre liquide. Cela lui est permis grâce à une agitation de type axial.

#### 3.1 Le phénomène de cisaillement

Le cisaillement est un phénomène qui consiste à réduire la taille des gouttelettes d'un liquide. Ce phénomène est constitué de deux étapes (Figure 9) :

- La dispersion : c'est le mélange entre les deux phases afin de former des gouttes d'une taille d'environ 100  $\mu\text{m}$
- L'homogénéisation : c'est la rupture des gouttes en gouttelettes de 10  $\mu\text{m}$  <sup>[13]</sup>

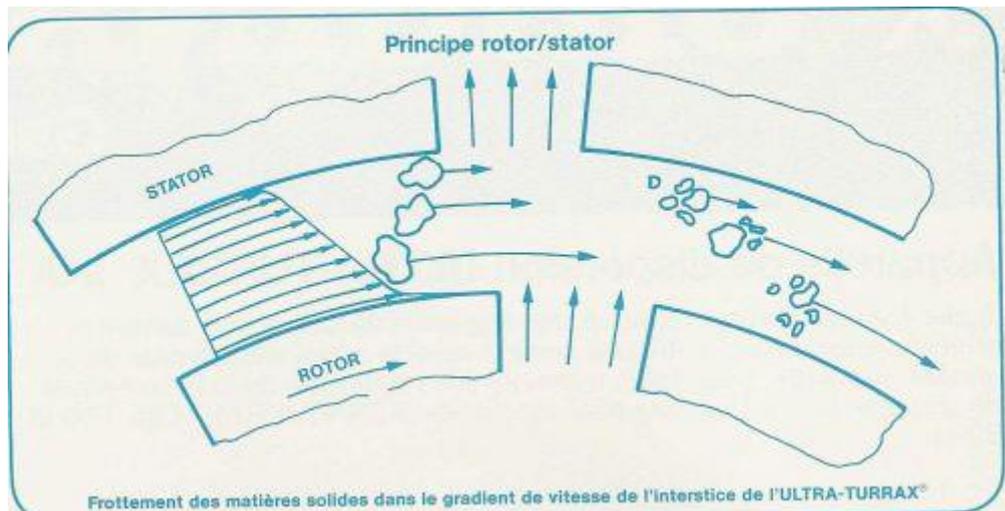


Figure 9 : Schéma du principe de la dispersion/homogénéisation rotor/stator

### 3.2 Les différents types de rotor stator

Les rotors stator entraînent des taux de cisaillement différents. Ces derniers dépendent de plusieurs facteurs tels que le diamètre de la turbine, de sa vitesse en périphérie, du nombre de fentes et de leur espacement au sein de la cage mais également de l'entrée entre le stator, la cage et le rotor.

Tout d'abord, il y a le rotor stator à hélices. Les hélices se trouvent au niveau du rotor, celui-ci associé à un axe vertical relié lui par un courant permettant sa rotation. Il permet de faire dissiper le mélange de façon horizontale (Figure 10).

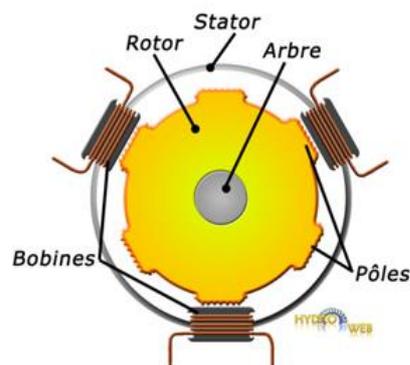


Figure 10: Schéma général d'un rotor stator <sup>[14]</sup>

Mais il existe également, le rotor stator à cage colloïde qui permet un cisaillement plus élevé. Il est composé d'un double rotor lui-même composé de nombreuses fentes qui entraînent un cisaillement plus intense. <sup>[14]</sup>

### 3.3 La nanotechnologie

Plus particulièrement en agroalimentaire, pharmaceutique ou bien cosmétique, la technique la plus étudiée est la nanotechnologie. Elle consiste à former des gouttelettes de la taille du nanomètre. En effet, cette technique peut montrer un aspect positif sur l'efficacité des nano-émulsions, plus les gouttelettes sont de petites tailles plus elles auront une meilleure capacité de diffusion notamment au niveau du principe actif. <sup>[15]</sup>

Cette méthode se caractérise également par le fait qu'elle ne demande que peu d'énergie. Ce processus induit le passage d'une émulsion d'une solution A dans B à une émulsion B dans A.

Il existe aussi la technique d'émulsification membranaire. Le liquide passe par une membrane composée de pores de dimension donnée permettant d'obtenir des gouttelettes ayant la taille désirée, comme pour former des gouttelettes de taille du nanomètre. [16]

#### 4. Stabilité des émulsions

Une émulsion est un système métastable : ce sont des systèmes thermodynamiquement instables mais potentiellement cinétiquement stables sur une échelle de temps modérée. Ainsi, afin de tendre vers le minimum d'énergie libre du système, des phénomènes de déstabilisation de phases apparaissent, de nature réversible ou irréversible (Figure 11). Ce minimum d'énergie est atteint lorsque l'aire minimale de contact entre les deux phases (H/E) est observée, ce qui conduit à une séparation de phases. [17]

On peut alors dénombrer plusieurs types de déstabilisation :

- Des phénomènes conduisant à une augmentation de taille des gouttelettes : coalescence et mûrissement d'Ostwald
- Des phénomènes liés à la migration des gouttelettes : crémage et floculation
- Inversion de phase

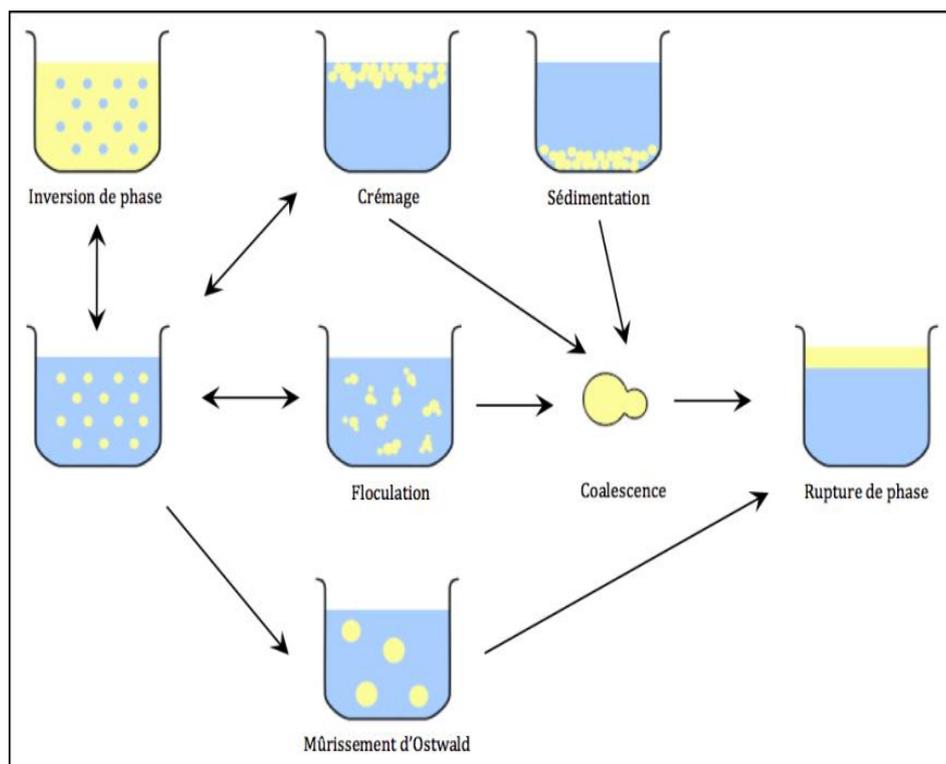


Figure 11: Différentes phases d'instabilités d'une émulsion

#### 4.1 Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène irréversible pendant lequel les plus petites gouttelettes en solution dans la phase continue se dissolvent et se déposent sur des gouttelettes plus grosses afin d'atteindre un état thermodynamiquement plus stable dans lequel le rapport surface / surface est minimisé. (Figure 12). La force motrice pour le mûrissement d'Ostwald est la différence de pression de Laplace entre petites et grandes gouttelettes. La pression plus élevée chez les plus petites gouttes les mène à migrer vers les gouttes de diamètre plus important. <sup>[18]</sup> Dans une gouttelette de rayon R, la pression de Laplace est donnée par la formule suivante :

$$\Pi = \frac{2\gamma}{R}$$

Avec :

$\gamma$  = la tension interfaciale à la limite de séparation (N/m)

R = rayon de la gouttelette (m)

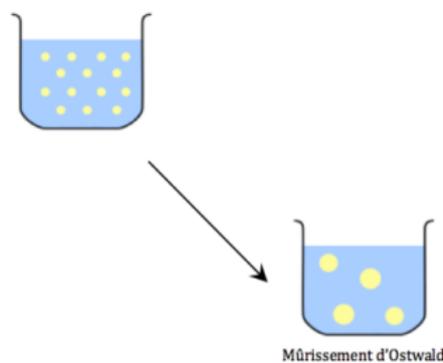


Figure 12 : Mûrissement d'Ostwald

#### 4.2 Flocculation

La flocculation résulte de l'agrégation des gouttelettes dispersées dans la phase continue sous l'action d'interactions attractives (comme les forces de Van Der Waals ou la déplétion). Des agrégats ainsi formés sont appelés flocs dans lesquels les gouttelettes conservent leur intégrité et forment des entités séparées. Ce phénomène, tout comme le crépage et la sédimentation est non destructif et donc réversible (Figure 13).

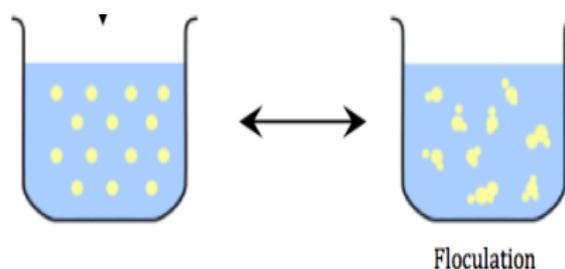


Figure 13 : Flocculation

#### 4.3 Sédimentation et Crémage

Pour des huiles à densité moindre par rapport à celle de l'eau, un phénomène de crémage est observé. On retrouve ainsi la phase dispersée, moins dense, en haut du système. L'inverse se passe pour le phénomène de sédimentation où la phase dispersée est plus dense (phase aqueuse). (Figure 14)

Ce phénomène de crémage est contrecarré par une force, le Mouvement Brownien, qui résulte de l'agitation thermique des molécules. <sup>[18]</sup>

Le taux de crémage peut être estimé à partir de l'équation de Stokes :

$$v = \frac{2gr^2(\rho - \rho_o)}{9\eta}$$

Avec :

r = rayon de la gouttelette (m)

$\rho$  = densité de la gouttelette

$\rho_o$  = densité de la phase continue

$\eta$  = viscosité de la phase continue (Pa.s = Pl)

g = accélération locale due à la gravité (9,81 m.s<sup>-2</sup>)

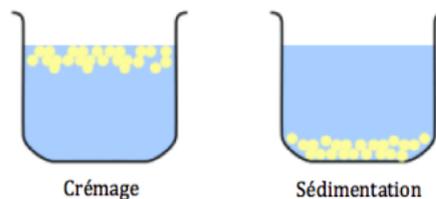


Figure 14: Crémage et Sédimentation

C'est un phénomène non destructif, donc réversible si soumis à une agitation du système. On peut ainsi jouer sur la viscosité (valeur plus grande de viscosité pour la phase continue), sur le rayon de la gouttelette et sur une petite différence de densité entre l'huile et la phase aqueuse afin de ralentir le phénomène.

#### 4.4 Coalescence

La coalescence est un phénomène irréversible qui résulte de la rupture du film interfacial entre les gouttelettes de la phase dispersée. Elle engendre une réduction de la surface interfaciale, ainsi les forces qui s'exercent sur la gouttelette sont moindres, aboutissant à un état plus stable. <sup>[18]</sup>

Ces interactions entre gouttelettes sont à contrôler : il s'agira de stabiliser l'interface, jouant avec les forces répulsives pour contrecarrer les forces attractives, de nature électrostatiques (tensioactifs ioniques chargés au niveau de la surface des gouttelettes) ou stériques.

## 5. Caractérisation des émulsions

Pour caractériser une émulsion différents critères doivent être évalués grâce à différentes méthodes.

1 - Le sens de l'émulsion (ou le type d'émulsion) se détermine à l'aide du test de la goutte (ajout d'une goutte d'émulsion dans de l'eau ou de l'huile pour observer si elle se disperse)

2 - Le diamètre des gouttelettes dans la phase dispersée est obtenu par granulométrie. Ainsi, on peut distinguer deux types d'émulsions : les émulsions monodisperses et polydisperses. Une émulsion monodisperse contient une seule population de gouttelettes de même taille alors qu'une émulsion polydisperse contient plusieurs populations de tailles différentes.

*Remarque* : la taille des gouttelettes va avoir un impact sur la turbidité d'une émulsion. En fonction de la taille des gouttelettes, la lumière est plus ou moins transmise. Plus la taille est importante, plus la diffusion de lumière l'est également. Les émulsions peuvent donc avoir des aspects variés allant du blanc laiteux à quelque chose de totalement translucide pour des gouttelettes de faibles tailles de l'ordre du nanomètre.

3 - Sa fraction volumique (Tableau 1)

$\Phi$ (fraction volumique) = Volume de la phase dispersée / Volume total	Type d'émulsion
< 0,02	Émulsion diluée
$0,3 < \Phi < 0,74$	Émulsion concentrée
> 0,74	Émulsion très concentrée

Tableau 1 : Tableau des différentes fractions volumiques en fonction du type d'émulsion

4 - Le rapport d'indice de réfraction entre la phase dispersée et la phase dispersante

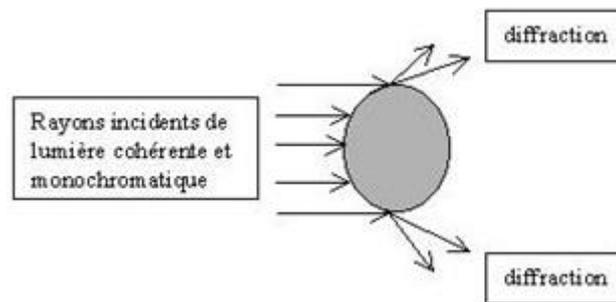
5 - La distribution de la taille des gouttelettes. Celle-ci peut s'observer à l'aide d'un microscope.

6 - La stabilité d'une émulsion peut se mesurer à l'aide du Turbiscan qui permet de suivre l'évolution des gouttelettes en suspension.

Cette liste de critères est non exhaustive, il existe de nombreuses manières de caractériser une émulsion.

Pour réaliser l'étude de ces différents paramètres, plusieurs méthodes sont utilisées notamment la granulométrie.

La *granulométrie* consiste en la mesure de la taille des gouttelettes de la phase dispersée appelée distribution granulométrique. Elle peut être réalisée simplement à l'aide d'un microscope optique et d'un logiciel de traitement. Il est également possible de faire appel à la granulométrie laser. La granulométrie laser permet de mesurer la taille des gouttelettes plus précisément et rapidement (de l'ordre d'une centaine de nanomètres à quelques millimètres) notamment en s'appuyant sur le principe de la diffraction lumière. (Figure 15)



*Figure 15: Schéma du phénomène de diffraction de la lumière*

La distribution granulométrique (Figure 16) obtenue permet ainsi de caractériser plus spécifiquement l'émulsion :

Caractéristique de la distribution granulométrique	Type d'émulsion
(un seul pic)	Monomodale
Deux pics	Bimodale
Resserrée	Homogène
Élargie	Hétérogène

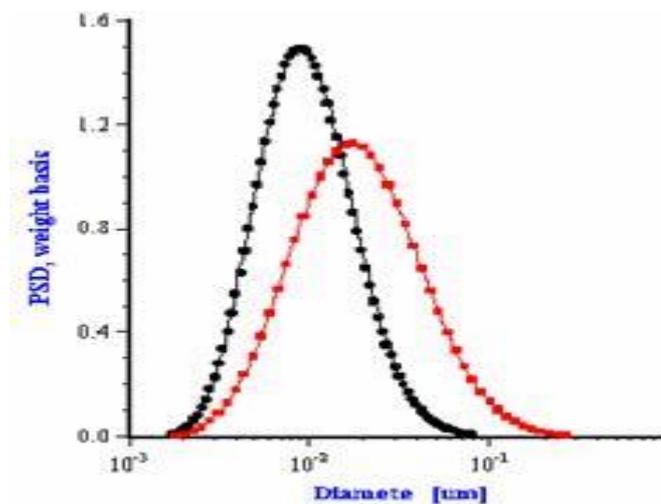


Figure 16: Exemple de distribution granulométrique d'un dentifrice:  
volume=f(diamètre en micromètre)

Pour suivre les caractéristiques d'une émulsion au cours du temps un autre appareil est utilisé le Turbiscan. Il permet de suivre la cinétique des phénomènes de déstabilisation de l'émulsion en utilisant la diffusion multiple de la lumière.

## Chapitre 2 : Rapport de projet professionnel

### 1. Démarche scientifique : mode opératoire, matériels utilisés

#### 1.1. Ingrédients et mode opératoire nécessaire à la formulation d'une émulsion

##### 1.1.1. Ingrédients utilisés

Pour former une émulsion, il est nécessaire d'avoir dans la formulation, deux phases non miscibles naturellement : une phase continue et une phase dispersée. L'une des deux phases va alors se disperser dans l'autre grâce à un cisaillement et à l'action d'un ou plusieurs tensioactif(s). Dans ce projet, nous avons donc utilisé trois types d'ingrédients.

- Les ingrédients constitutifs de la phase aqueuse : principalement de l'eau distillée et d'autres ingrédients aqueux.
- Les ingrédients constitutifs de la phase grasse : principalement des huiles végétales.
- Les tensioactifs pouvant être de natures variées :

##### ❖ Chimique <sup>[26]</sup>:

→ Le Tween 80 ou Polysorbate 80 (Figure 17)

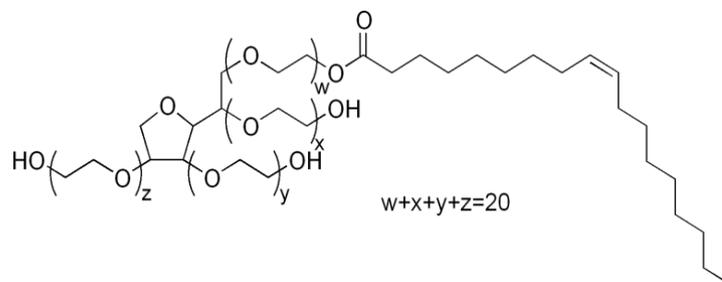


Figure 17 : Formule semi-développée du polysorbate 80

Le Tween 80 est de nature hydrophile et est donc solubilisé dans la phase aqueuse. La valeur HLB du Tween 80 est de 15,0. Utilisé seul, le Tween 80 permet d'obtenir des émulsions directes.

→ Le Span 80 (Figure 18)

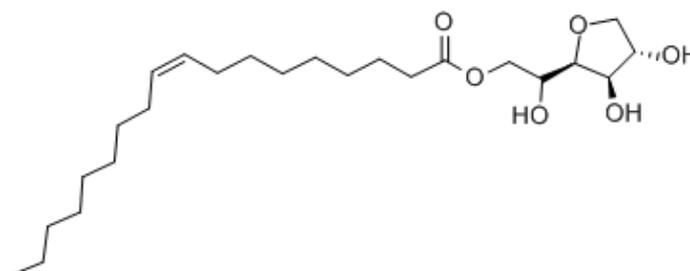


Figure 18 : Formule semi-développée du Span 80

Au contraire, le Span 80 est de nature lipophile et est donc solubilisé dans la phase huileuse. Sa valeur HLB vaut 4,3. Utilisé seul, le Span 80 permet d'obtenir des émulsions inverses.

Ces molécules chimiques sont très souvent utilisées dans l'industrie alimentaire et cosmétique pour formuler des émulsions stables dans le temps. Ces deux tensioactifs sont généralement utilisés ensemble dans une émulsion afin de produire des émulsions H/E ou E/H selon la proportion de chacun des deux tensioactifs. Le principal atout de ces émulsifiants est qu'ils sont très efficaces. En effet, il suffit d'ajouter une petite quantité de ces tensioactifs pour obtenir une émulsion stable. Cela s'explique par la grande ressemblance entre les chaînes carbonées de ces deux tensioactifs.

❖ Naturels :

→ La gomme arabique

Cette molécule naturelle est issue de la sève de l'Acacia. Plus précisément, c'est un exsudat de sève descendante solidifiée, souvent réduite sous forme de poudre. La gomme arabique ou arabinose est un polysaccharide qui présente de nombreuses ramifications. Contrairement aux molécules chimiques présentées ci-dessus, la formule de la gomme arabique est plus complexe. Elle est hydrophile et est donc solubilisée dans la phase aqueuse. En effet, la présence de polysaccharides dans sa composition fait que la gomme arabique devient d'une consistance visqueuse au contact de l'eau, ceci formant alors une pâte qui s'apparente à de la gélatine. De plus, plus la concentration de la gomme dans une solution est élevée, plus celle-ci est visqueuse. Cette gomme est également très utilisée en industrie alimentaire (soda, bonbons) pour ses propriétés émulsifiantes et épaississantes en tant qu'additif E414. <sup>[27]</sup>

→ Des phospholipides purs

Les phospholipides sont des molécules amphiphiles, c'est à dire constitués d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe (Figure 19). Cette propriété physico-chimique leur permet d'être utilisés comme émulsifiants. En effet, ils peuvent facilement se placer à l'interface des deux phases non miscibles et en faciliter ainsi la dispersion. Généralement, les phospholipides se solubilisent plus facilement en phase grasse. Les phospholipides naturels peuvent être des lécithines qui proviennent de l'œuf ou encore du soja.

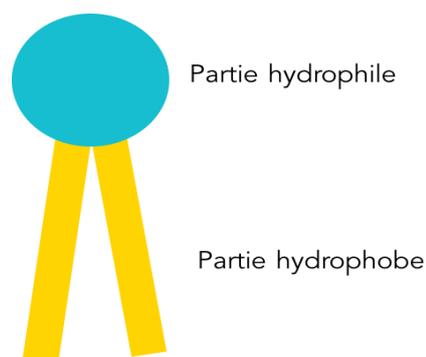


Figure 19 : Schématisation simplifiée d'un phospholipide

### 1.1.2. Mode opératoire

Le mode opératoire que nous avons utilisé tout au long de ce projet, pour réaliser une émulsion simple, reprend globalement le protocole mis en place par le groupe du projet "émulsion" de l'année dernière (2016-2017). Il est important de toujours déterminer en amont dans quelle phase doit se mélanger le ou les tensioactifs en fonction de leur caractère hydrophile ou lipophile.

Le protocole de base utilisé pour la formulation d'une émulsion simple est détaillé ci-dessous :

- Préparation de la phase aqueuse : Mélange de tous les composants aqueux de l'émulsion avec l'eau.
- Préparation de la phase huileuse : Mélange de tous les composants gras de l'émulsion.
- Incorporation du (des) tensioactif(s) hydrophile(s) dans la phase aqueuse et/ou incorporation du (des) tensioactif(s) lipophile(s) dans la phase huileuse.
- Mélange des deux phases dans un pot en plastique.
- Cisaillement par l'Ultra Turrax à 13 000 tours par minutes pendant 10 minutes.

Nous considérerons, pour toutes nos expériences, que la température après formation de l'émulsion reste constante.

Pour la formulation d'une émulsion directe à base de tensioactifs naturels, il est nécessaire de rajouter une étape de solubilisation de la gomme arabique en poudre dans la phase aqueuse. Par conséquent, nous avons dû adapter notre mode opératoire, afin de solubiliser cette poudre dans l'eau. Cette solubilisation doit se faire dans un ballon chauffé au bain-marie à une température d'environ 70°C et sous agitation magnétique.

Pour la formulation d'une émulsion inverse à base de tensioactifs naturels, il est également nécessaire de rajouter une étape de solubilisation des phospholipides purs dans la phase grasse. Cette solubilisation se réalise également dans un ballon chauffé au bain-marie à une température d'environ 70°C et sous agitation magnétique.

D'autre part, pour la formulation d'une émulsion plus complexe type crème hydratante, comme nous avons procédé en fin de notre projet, le protocole reste le même. Il faut juste bien savoir dans quelle phase doit aller chaque constituant. Certains ingrédients doivent être chauffés, comme le beurre de karité, afin que l'homogénéisation de la phase soit possible.

## 1.2. Utilisation de l'Ultra Turrax

L'Ultra Turrax est un outil scientifique qui a pour rôle de cisailer une émulsion et ainsi de former des gouttelettes de diamètre d'environ un micromètre<sup>[28]</sup>. Pour cela, le fluide est aspiré automatiquement dans la tête du disperseur dans le sens axial, puis il est comprimé dans le sens radial au niveau des fentes du système rotor/stator. Pour finir entre le rotor et le stator, une zone de turbulences permet l'homogénéisation optimale de la suspension. Cet appareil est soumis à des hautes forces de cisaillement et de poussée.<sup>[29]</sup> Une photo légendée de l'Ultra Turrax est présentée sur la figure 20.

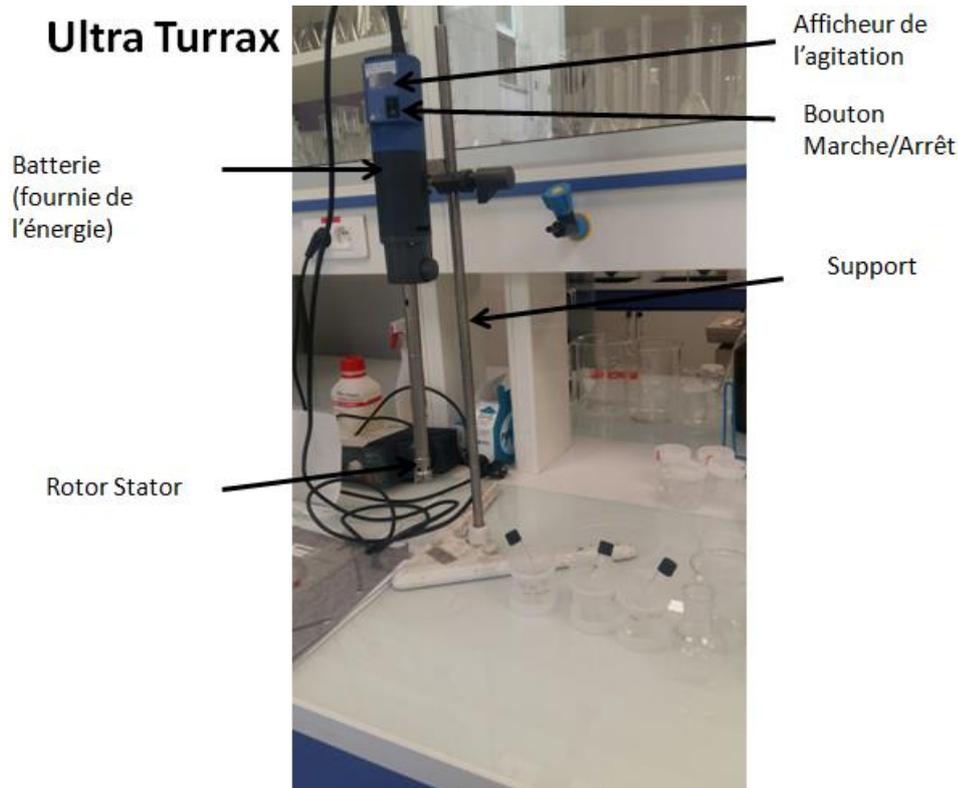


Figure 20 : Photographie légendée de l'Ultra Turrax

### 1.3. Analyse des émulsions obtenues

Nous avons utilisé trois appareils lors de l'analyse des émulsions. Ces trois appareils nous ont permis de déterminer la taille des gouttelettes au sein de l'émulsion, de caractériser l'émulsion, mais aussi d'étudier la stabilité dans le temps de celle-ci.

#### 1.3.1. Turbiscan

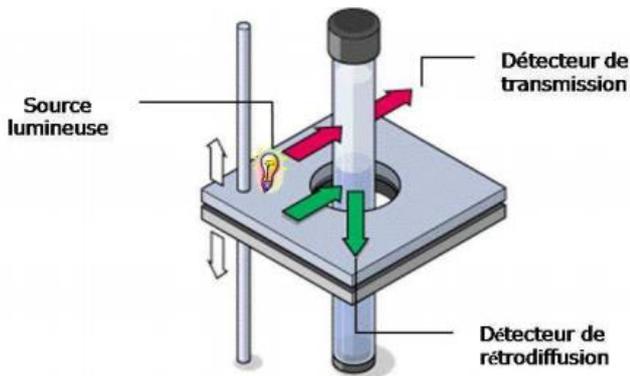
##### *1.3.1.1. Principe*

Le Turbiscan, présenté sur la figure 22, permet de déterminer la stabilité d'une suspension sur le principe de la diffusion simple de la lumière par le milieu étudié, ici l'émulsion.

Le principe du Turbiscan, présenté sur la figure 21, repose sur l'émission d'une lumière en mode balayage directement dans l'échantillon, traversant ainsi l'échantillon du bas vers le haut. Les photons qui traversent l'échantillon sont alors captés par un détecteur. Plus il y a de photons captés, plus l'intensité obtenue est élevée. Autrement dit, plus les gouttelettes entrent en coalescence, moins les photons pourront traverser l'échantillon et être captés par le détecteur.

Chaque échantillon est d'abord mesuré une fois afin d'obtenir la référence. Puis lors de la deuxième mesure, nous réalisons un balayage toutes les minutes pendant 15 minutes.

Ceci permettant de voir comment évolue la stabilité sur un intervalle de 15 minutes. Il est donc préférable de réaliser cette analyse peu de temps après avoir réalisé une émulsion.



*Figure 21 : Schéma de principe du Turbiscan*

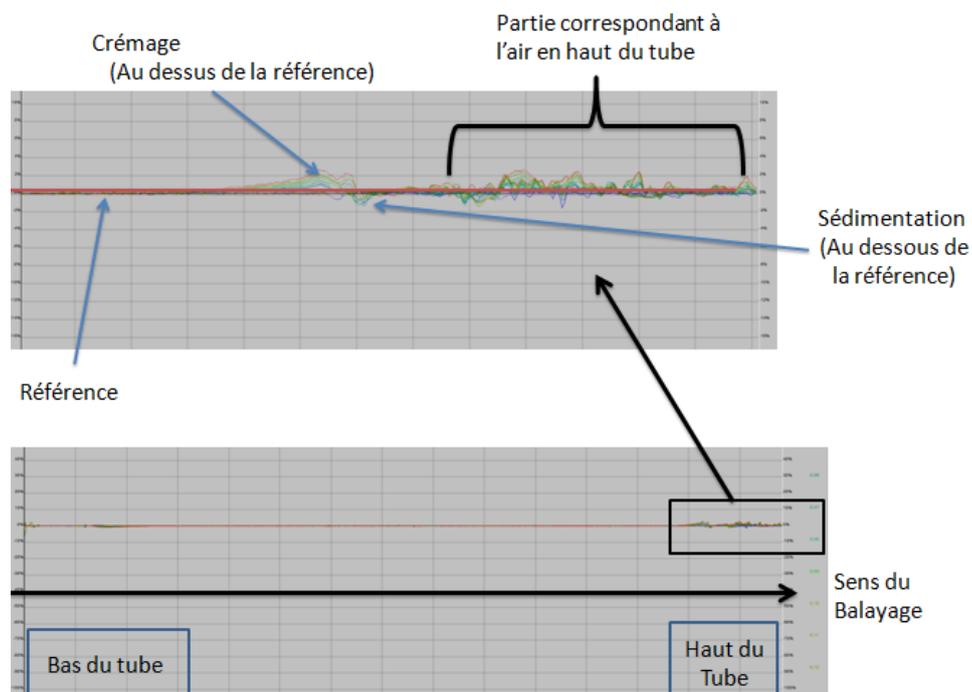
Tube contenant l'Echantillon  
Turbiscan



*Figure 22 : Photo légendée de l'appareil*

### 1.3.1.2. Analyse des résultats

Les résultats sont présentés sous la forme d'un graphique présentant en ordonnée la quantité de lumière rétrodiffusée et en abscisse la hauteur d'analyse dans le tube. Un exemple de graphique obtenu est présenté sur la figure 23.



*Figure 23 : Schéma de l'analyse des résultats obtenu du Turbiscan*

Il est possible de déterminer si un échantillon est stable ou non dans le temps grâce à l'analyse de ce type de graphique. La partie tout à droite du graphique est une zone que nous

ne prenons pas en compte car elle correspond à l'air en haut du tube et non à l'émulsion. D'après la figure 23, nous pouvons observer des variations à gauche de la zone d'air du tube. Si les courbes sont au-dessus de la droite de référence, on considère qu'il y a eu crémage. En revanche, si elles sont en-dessous de la référence, on en déduit qu'il y a eu sédimentation. En effet, les photons passent plus facilement si l'échantillon est moins turbide ce qui se traduit par une courbe au-dessus de la droite de référence. Et inversement, si l'échantillon est plus turbide, cela se traduira par une courbe en-dessous de la droite de référence.

### 1.3.2. Granulomètre laser 3000

#### *1.3.2.1. Principe*

Le principe du granulomètre à laser repose sur la projection d'un laser à travers l'échantillon. Selon la taille des gouttelettes, elles diffusent la lumière à des angles variables par rapport au faisceau de lumière. Ainsi, plus les gouttelettes sont d'une taille importante plus l'angle de déviation est petit. Inversement, plus les gouttelettes sont de petites tailles, plus l'angle de déviation est important. Le granulomètre permet ainsi d'obtenir l'ensemble des tailles des gouttelettes présentes dans un échantillon ainsi que leur proportion. Les émulsions peuvent être très instables, c'est pourquoi il est nécessaire de réaliser cette analyse très peu de temps après avoir réalisé l'émulsion. <sup>[29]</sup>

Le granulomètre laser est relié à un logiciel informatique, "TS Malvern 3000". Toute interaction avec l'appareil peut donc se faire via ce logiciel. Nous programmons l'appareil pour que chaque analyse soit réalisée 5 fois afin de limiter les erreurs. Le Granulomètre est présenté sur la figure 24.

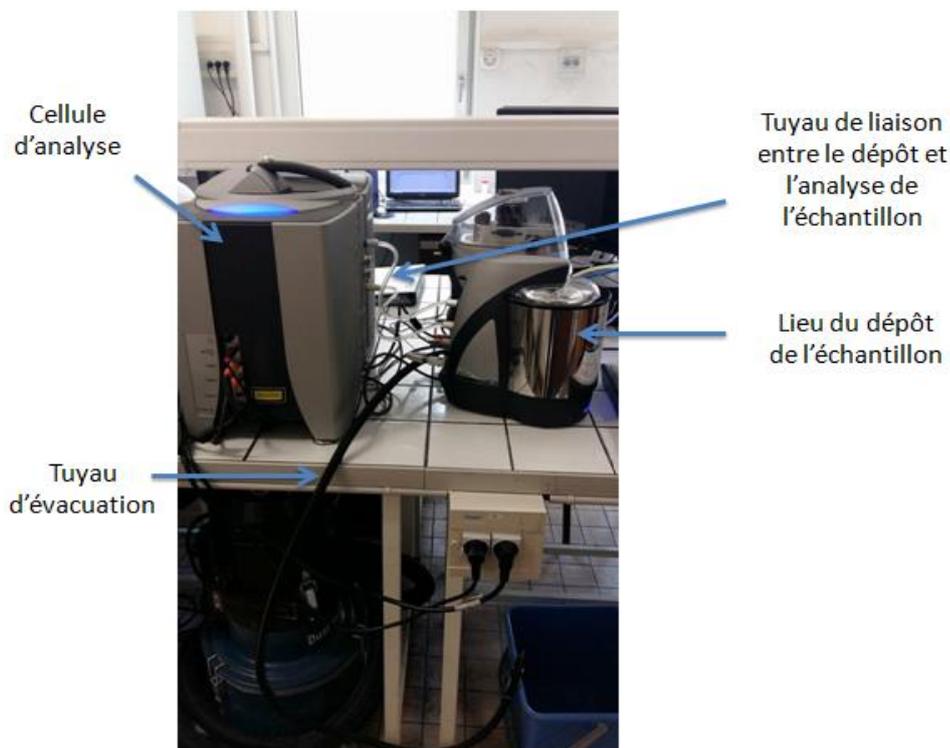


Figure 24 : Photographie du Granulomètre légendé

*Remarque* : Une formation est nécessaire afin de pouvoir utiliser et analyser les résultats du granulomètre.

### 1.3.2.2. Analyse des résultats

Les résultats obtenus par le granulomètre sont présentés sous plusieurs formes. Tout d'abord, le logiciel renvoie les valeurs de nombreux paramètres présentés sur la figure 25. Nous étudierons uniquement le pourcentage résiduel et le Span.

<b>Concentration</b>	0,0023 %
<b>Span</b>	1,480
<b>Uniformity</b>	0,454
<b>Specific Surface Area</b>	4432 m <sup>2</sup> /kg
<b>D [3;2]</b>	1,43 μm
<b>D [4;3]</b>	1,97 μm
<b>Dv (10)</b>	0,730 μm
<b>Dv (50)</b>	1,83 μm
<b>Dv (90)</b>	3,44 μm

Figure 25 : Paramètres obtenus après analyse sur le granulomètre laser

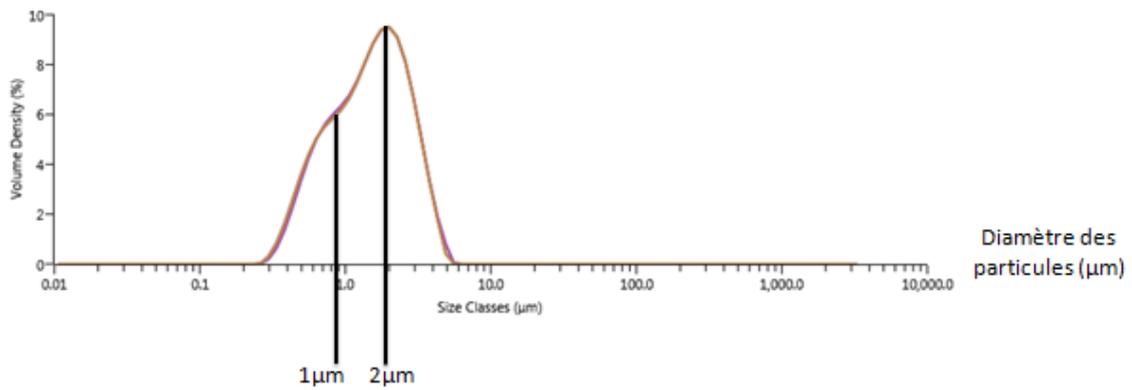
- Le pourcentage résiduel permet de valider l'analyse. On les répète 5 fois, ce qui nous permet d'obtenir un pourcentage pour chaque échantillon. Si cette valeur est inférieure à 2%, on peut considérer que l'analyse est correcte.
- Le Span représente la distribution des tailles des gouttelettes de l'échantillon. Ainsi, plus le Span est grand, plus il y a de gouttelettes de tailles différentes ou autrement dit, plus l'échantillon est polydispersé. La valeur du Span est obtenue d'après la formule ci-dessous.

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

Avec :  $D_{90}$ ,  $D_{10}$  et  $D_{50}$  représentant le diamètre des gouttelettes présentes respectivement à 90%, à 10% et à 50% de la distribution.

De plus, le logiciel renvoie également un graphique représentant la fraction volumique (donc la quantité de gouttelettes) en fonction du diamètre des gouttelettes pour les 5 analyses effectuées successivement (ce qui correspond à 5 courbes sur le graphique). La figure 26 présente un exemple de graphique obtenu avec le granulomètre laser. La taille des gouttelettes de l'échantillon peut ainsi être déduite grâce au graphique tracé par le logiciel.

Fraction volumique (%)

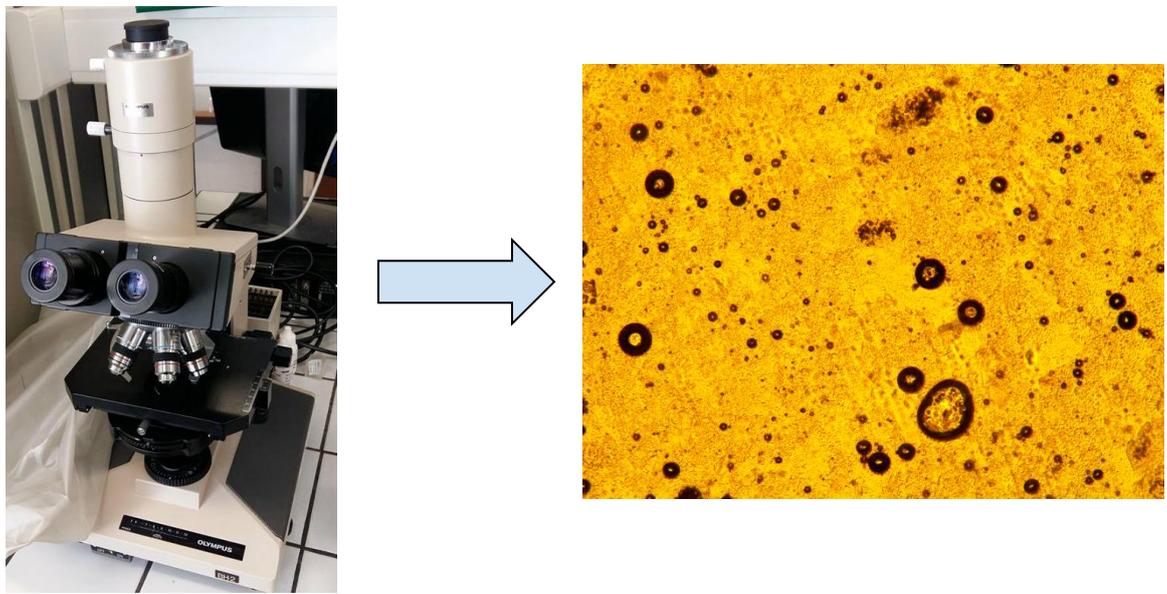


*Figure 26 : Graphique obtenu par le Granulomètre grâce au logiciel Malvern 3000*

La graphique de la figure 26 nous permet d'identifier le diamètre des gouttelettes présentes dans l'échantillon. D'après cette représentation, on observe que 6% de la fraction volumique représente des gouttelettes d'une taille de 1 µm et que 9% représente des gouttelettes d'une taille de 2 µm. Les gouttelettes de 1 µm sont dues aux cisaillements effectués par l'Ultra Turrax. Toute population de gouttelettes dont le diamètre est supérieur à 1 µm proviendra d'un phénomène de coalescence, signe de déstabilisation de l'émulsion.

### 1.3.3 Microscope optique avec caméra

L'outil microscope nous a permis d'observer les gouttelettes formées dans une émulsion. Grâce à un logiciel (Toupview), nous avons également pu déterminer la taille des gouttelettes et la dispersité de l'émulsion (polydispersé ou monodispersé). (Figure 27)



*Figure 27: Microscope optique et exemple d'image obtenue avec la caméra*

## 2. Présentation des résultats : analyse et discussion

### 2.1. Formulation d'une émulsion directe simple avec émulsifiants chimiques

Notre première manipulation avait pour objectifs de nous familiariser avec le matériel et de produire une émulsion directe stable grâce au protocole réalisé par le groupe de projet de l'année précédente. Nous avons donc utilisé des tensioactifs d'origine chimique : le Span 80 (lipophile) et le Tween 80 (hydrophile). Le Span 80 et le Tween 80 ont été ajoutés, respectivement, dans l'huile et dans la phase aqueuse. Nous mettons une plus grande proportion de Tween 80 pour obtenir une émulsion directe.

L'échantillon réalisé est appelé BB01 et sa composition détaillée est présentée dans le tableau 2.

Nom de l'échantillon	Type Tensioactifs		Masse de Tensioactifs (g)		Masse d'huile (g)	Masse d'eau (g)	Masse totale (g)	% de Tensioactifs	% d'Huile	% d'Eau	Rapport TA/H
			Tween 80	Span 80							
BB01	Tween 80	Span 80	3,748	1,248	5,015	40,05	50,061	9,98%	10,02%	80,00%	0,996

Tableau 2 : Composition de l'échantillon BB01

Nous analysons ensuite cet échantillon au granulomètre laser. La valeur du pourcentage résiduel est comprise entre 1,05 et 1,11 pour les 5 analyses ce qui indique que l'analyse a été correctement effectuée. La valeur du Span est de 1,792 ce qui correspond à une distribution de tailles des gouttelettes étroite. Les gouttelettes sont donc globalement toutes d'une taille proche. Le graphique obtenu est présenté sur la figure 28.

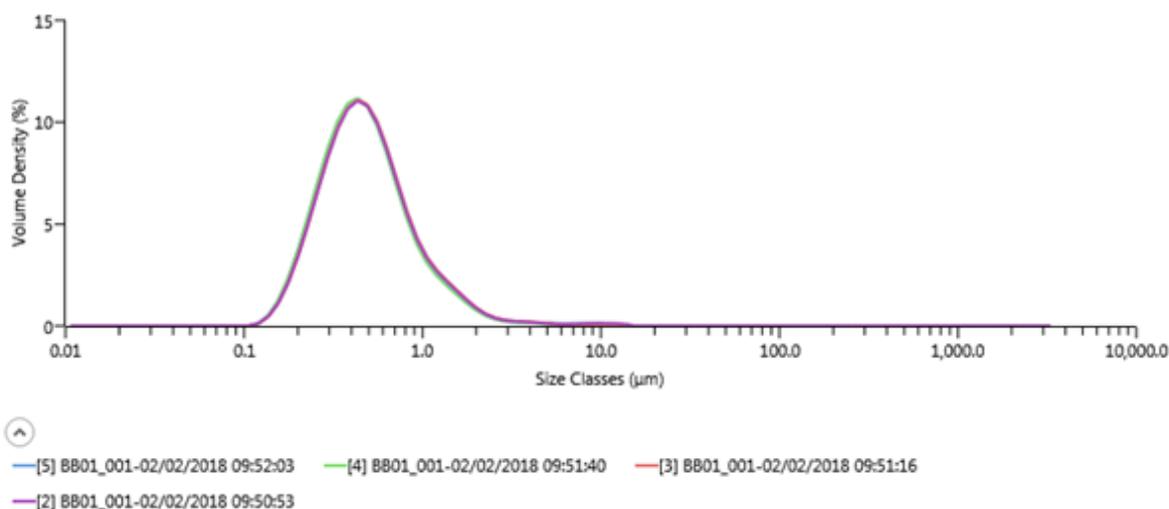


Figure 28 : Graphique représentant la répartition de la taille des gouttelettes de l'échantillon BB01

Sur ce graphique, on observe une majorité des gouttelettes de diamètre compris entre 0,4 et 0,5 microns. Ces gouttelettes représentent une fraction volumique d'environ 12 %. Ces gouttelettes sont de très petites tailles puisqu'elles sont inférieures à 1 micron. Ce résultat prouve que les tensioactifs chimiques utilisés sont très efficaces et permettent ainsi de former de très petites gouttelettes.

De plus, ce graphique nous permet de tirer des conclusions sur la stabilité de l'émulsion. En effet, d'après l'équation de Stokes, plus le diamètre des gouttelettes est faible plus la vitesse de sédimentation l'est aussi. Les phénomènes de déstabilisations, tels que la sédimentation ou le crémage, sont ainsi minimisés.

L'émulsion formulée avec des tensioactifs chimiques offre donc de très bons résultats à la fois en termes de dispersion de la phase huileuse et en terme de stabilité. Notre objectif est maintenant d'obtenir des émulsions dont la stabilité serait proche de cette émulsion chimique, tout en utilisant uniquement des tensioactifs d'origine naturelle.

## 2.2. Formulation d'émulsions directes simples avec émulsifiants naturels

### 2.2.1. Introduction

Pour la suite de notre projet, nous avons voulu concevoir une émulsion plus naturelle, tout en se rapprochant de la stabilité de la première formulation. Pour cela, nous avons décidé d'utiliser la gomme arabique comme tensioactif naturel. Nous avons choisi ce tensioactif car il est très utilisé dans le domaine alimentaire.

Les manipulations suivantes avaient pour but, d'une part de comparer l'efficacité d'un tensioactif naturel (gomme arabique) avec celle des émulsifiants chimiques, et d'autre part, d'obtenir une émulsion stable avec des ingrédients uniquement naturels.

### 2.2.2. Calcul des proportions et compositions échantillons

Dans le tableau 3, nous avons résumé l'ensemble des compositions de chaque échantillon formulées. Le rapport Tensioactif / Huile (abrégé en TA/H) rend compte de la quantité de tensioactif ajoutée par rapport à la quantité d'huile à disperser. Nous avons décidé de tester des formulations avec des quantités croissantes de tensioactifs en nous basant sur le protocole réalisé l'année dernière c'est à dire en conservant une proportion d'eau de 80%. Nous avons réalisé 6 échantillons de proportions de tensioactifs allant de 5% à 17,5% espérant ainsi trouver le pourcentage de tensioactif optimal pour stabiliser au mieux une émulsion à base de tensioactifs naturels.

Nom de l'échantillon	Type Tensioactifs	Masse de Tensioactifs (g)	Masse d'huile (g)	Masse d'eau (g)	Masse totale (g)	Masse de Tensioactifs (g)	% d'Huile	% d'Eau	Rapport TA/H
EE01	Gomme arabique	2,51	7,502	40,02	50,032	5,02%	14,99%	79,99%	0,335
EE02	Gomme arabique	3,754	6,251	39,9	49,905	7,52%	12,53%	79,95%	0,601

BB02	Gomme arabique	5,001	5,033	40,01	50,044	9,99%	10,06%	79,95%	0,994
EE03	Gomme arabique	6,251	3,75	40,025	50,026	12,50%	7,50%	80,01%	1,667
EE04	Gomme arabique	7,52	2,52	40,03	50,07	15,02%	5,03%	79,95%	2,984
EE05	Gomme arabique	8,751	1,252	40,01	50,013	17,50%	2,50%	80,00%	6,99

**Tableau 3 : Tableau des proportions des échantillons d'émulsions naturelles avec la gomme arabique comme tensioactif**

### 2.2.3 Résultats et interprétations

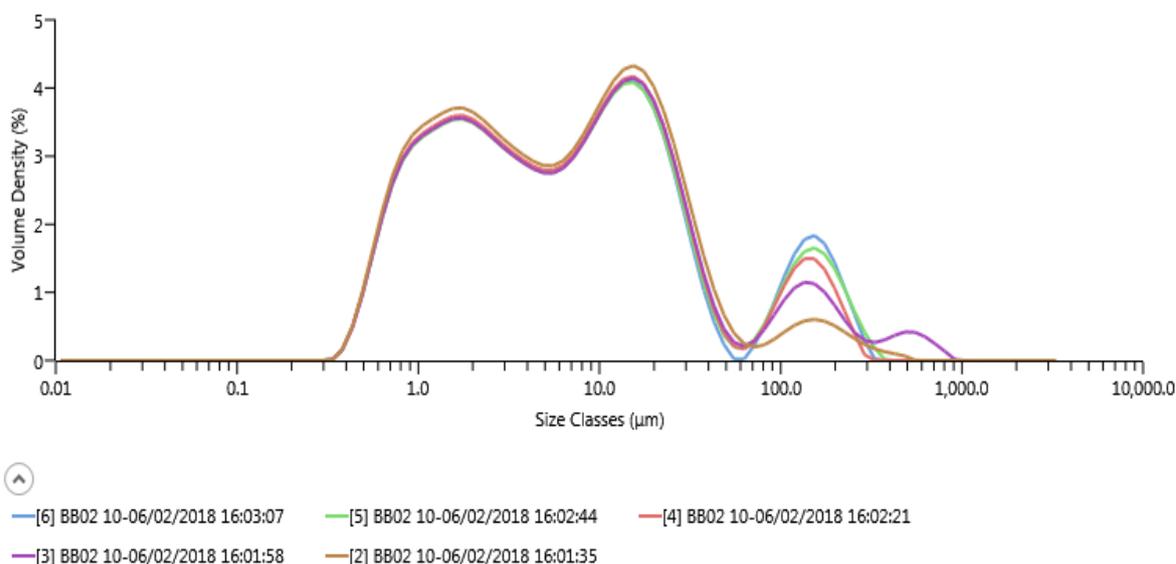
#### *2.2.3.1 Emulsion directe simple à 10% de tensioactifs naturels*

Le premier échantillon naturel qui a été réalisé est l'échantillon nommé BB02. Cet échantillon a été formulé avec les mêmes proportions que l'échantillon BB01 correspondant à l'émulsion à base de tensioactifs chimiques. La composition de cet échantillon est rappelée dans le tableau 4.

Nom de l'échantillon	Type Tensioactifs	Masse de Tensioactifs (g)	Masse d'huile (g)	Masse d'eau (g)	Masse totale (g)	% Tensioactifs	% d'Huile	% d'Eau	Rapport TA/H
BB02	Gomme arabique	5,001	5,033	40,01	50,044	9,99%	10,06%	79,95%	0,994

**Tableau 4 : Composition et proportion de l'échantillon BB02**

Suite à la réalisation de l'échantillon, nous l'avons directement analysé au granulomètre laser. Le graphique obtenu est présenté sur la figure 29.



**Figure 29 : Graphique représentant la répartition de la taille des gouttelettes de BB02**

Les résultats de granulométrie sur cet échantillon nous montrent la présence de trois populations dominantes : l'une de diamètre de 1,5 µm, la seconde de 20 µm et la dernière, moins représentée de 150 µm, cette émulsion peut ainsi être considérée comme polydisperse. Les pourcentages résiduels vont de 0,4 à 0,49% indiquant ainsi des analyses exploitables. Le Span de cet échantillon est de 14,933 ce qui confirme une distribution assez large des tailles des gouttelettes. Le diamètre le plus faible de 1 µm correspond à la dimension des gouttelettes obtenue après traitement par l'Ultra Turrax. Les gouttelettes de 15 µm représentent la population majoritaire dans cet échantillon. Enfin, la dernière population de gouttelettes semble se former progressivement au cours du temps formant des gouttelettes de diamètre beaucoup plus important.

Concernant la stabilité, la dernière population marque le début d'une déstabilisation par coalescence. En effet, le diamètre des gouttelettes augmente avec le temps, ceci indique alors une fusion des petites gouttelettes en plus grosse. Ainsi, quelques minutes après formulation, cet échantillon commence déjà à phaser.

Nous pouvons ensuite comparer ce résultat avec les résultats obtenus dans la partie sur l'émulsion composée de tensioactifs chimiques.

À rapport Tensioactif/Huile égal (0,99), la gomme arabique n'est pas aussi efficace que les émulsifiants chimiques. En effet, nous avons observé des tailles de gouttelettes environ 35 fois plus importantes pour les émulsions formulées avec les tensioactifs naturels. Ce résultat est assez prévisible étant donné que les produits chimiques tels que le Tween et le Span sont reconnus pour leur grande efficacité en tant que tensioactifs. Ainsi si l'on souhaite obtenir une émulsion cinétiquement stable contenant de la gomme arabique, il serait nécessaire d'augmenter le rapport Tensioactif/Huile soit en utilisant une plus grande quantité de gomme soit en baissant la masse d'huile à disperser.

#### 2.2.3.2 Emulsions directes simples de 5% à 15% de tensioactifs naturels

Dans cette partie nous résumons les résultats obtenus pour les échantillons de EE01 à EE04 de proportions des tensioactifs croissantes. Les proportions sont présentées dans le tableau 5.

Nom de l'échantillon	Type Tensioactifs	Masse de Tensioactifs (g)	Masse d'huile (g)	Masse d'eau (g)	Masse totale (g)	% de Tensioactifs	% d'Huile	% d'Eau	Rapport TA/H
EE01	Gomme arabique	2,51	7,502	40,02	50,032	5,02%	14,99%	79,99%	0,335
EE02	Gomme arabique	3,754	6,251	39,9	49,905	7,52%	12,53%	79,95%	0,601
EE03	Gomme arabique	6,251	3,75	40,025	50,026	12,50%	7,50%	80,01%	1,667
EE04	Gomme arabique	7,52	2,52	40,03	50,07	15,02%	5,03%	79,95%	2,984

Tableau 5 : Composition et proportion des échantillons EE01 à EE04

Les résultats de la granulométrie sont présentés de l'annexe 1 à l'annexe 4. On constate que de manière générale plus on augmente la proportion de gomme arabique, plus la taille des gouttelettes tend vers 1  $\mu\text{m}$  et donc plus l'émulsion est stable.

En effet, l'échantillon EE01 présenté en annexe 1, possède un rapport TA/H de 0,335. On constate que la majorité des gouttelettes ont un diamètre avoisinant les 100  $\mu\text{m}$ . Ces gouttelettes de tailles importantes prouvent qu'il y a eu de la coalescence et donc de la déstabilisation. Ceci nous semble évident puisque la proportion de tensioactif est faible. Le Span de cette analyse est de 2,427, ce qui indique une distribution assez large.

L'échantillon EE02 présenté en annexe 2, possède un rapport TA/H de 0,601. La valeur du Span est de 1,462, ce qui indique une distribution étroite. Il possède pourtant des gouttelettes de tailles de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$ . Cela ne paraît pas cohérent, puisque l'échantillon EE02 possède un rapport TA/H pratiquement 2 fois plus élevé que EE01. Cette incohérence provient probablement du fait que nous avons analysé EE02 une dizaine de minutes après l'avoir émulsionnée. Pendant cette durée, l'échantillon EE02 a dû coalescer étant donné que l'émulsion est peu stable.

L'échantillon EE03 présenté en annexe 3, possède un rapport TA/H de 1,667. Le Span de cette analyse est de 4,208. Ce Span élevé indique une distribution assez large. Deux populations semblent ressortir du graphique. Une population de gouttelettes de diamètre 1  $\mu\text{m}$ , correspondant au cisaillement de l'Ultra Turrax et une deuxième de diamètre 15  $\mu\text{m}$ . Cette dernière population indique un début de coalescence.

L'échantillon EE04 présenté en annexe 4, possède un rapport TA/H de 2,984. Le Span a une valeur de 37,301, ce qui indique une distribution de taille très large. On observe la présence d'une population majoritaire de taille 2-3  $\mu\text{m}$ , dont la fraction en volume est de 15%. Cette population provient du cisaillement de l'Ultra Turrax engendrant des gouttelettes de 1  $\mu\text{m}$ , avec une légère augmentation de la taille pour atteindre les 2-3  $\mu\text{m}$ . Même si cette distribution de taille est assez large, ce résultat montre une efficacité satisfaisante de la gomme arabique. On peut donc penser que la gomme arabique, lorsqu'elle est présente en quantité assez importante, permet d'obtenir de bons résultats en terme de dispersion de gouttelettes.

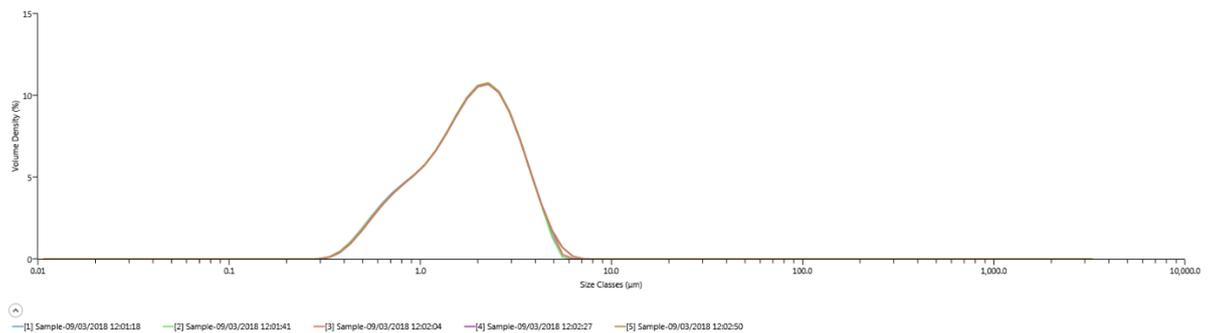
#### *2.2.3.3 Emulsion directe simple à 17,5% de tensioactifs naturels*

Nous présentons ensuite les résultats obtenus pour l'échantillon EE05 qui est l'échantillon possédant la plus grande proportion de tensioactifs avec un rapport TA/H de 6,99. Les proportions de cet échantillon sont présentées dans le tableau 5.

Nom de l'échantillon	Type Tensioactifs	Masse de Tensioactifs (g)	Masse d'huile (g)	Masse d'eau (g)	Masse totale (g)	% Tensioactifs	% d'Huile	% d'Eau	Rapport TA/H
EE05	Gomme arabique	8,751	1,252	40,01	50,013	17,50%	2,50%	80,00%	6,99

**Tableau 6 : Composition et proportions de l'échantillon EE05**

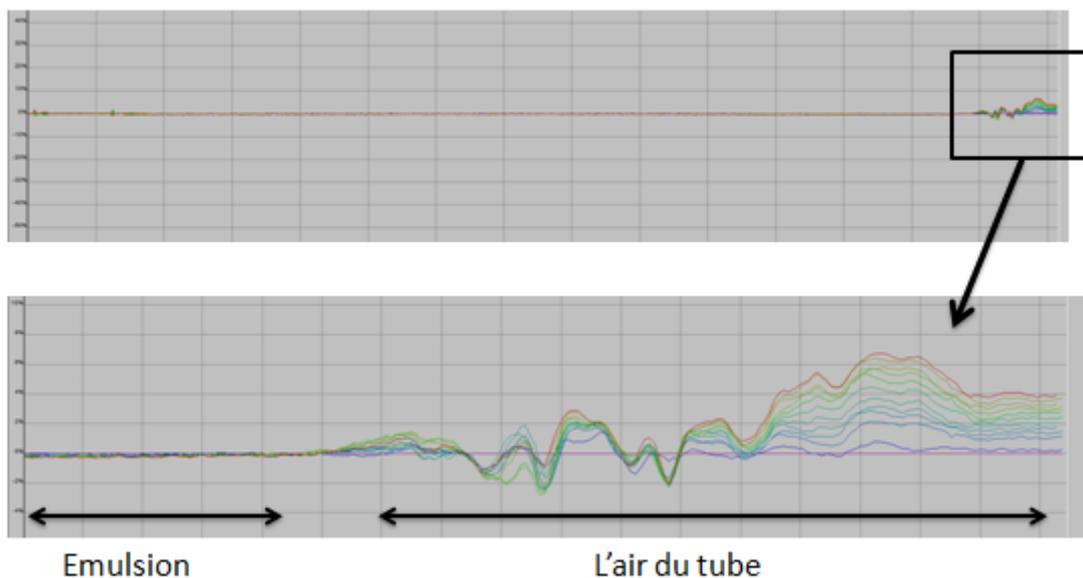
Suite à la réalisation de l'échantillon, nous l'avons directement analysé au granulomètre laser. Le graphique obtenu est présenté sur la figure 30.



**Figure 30 : Graphique représentant la répartition de la taille des gouttelettes de EE05**

Le Span de cette analyse est de 1,480, ce qui correspond à une dispersion très étroite et donc à des gouttelettes de tailles très proches. Cette distribution de taille présente une unique population de gouttelettes de 2 µm de diamètre. Aucune autre population ne semble apparaître à des diamètres supérieurs. Ceci justifie ainsi que l'on obtient une émulsion relativement stable et qui atteint presque la même stabilité que l'échantillon BB01 obtenu avec tensioactifs chimiques. Cela montre bien qu'en augmentant la quantité de gomme arabique, la taille des gouttelettes est réduite et plus homogène. Ceci ralentit également les phénomènes de rupture d'émulsions et donc favorise la stabilité de l'échantillon sur le long terme.

Nous analysons ensuite cet échantillon au Turbiscan. Le résultat obtenu est présenté sur la figure 31.



**Figure 31 : Graphique obtenu par le Turbiscan de l'échantillon EE05**

D'après la figure 31, nous pouvons observer une absence de variation significative par rapport à la référence. Il y a donc absence de phénomène de crémage et de sédimentation. Nous pouvons donc en déduire que l'échantillon est stable.

En conclusion, nous avons pu constater que la stabilité de l'émulsion augmente avec le rapport TA/H. Nous avons ainsi pu formuler un échantillon (EE05) dont les proportions permettaient une certaine stabilité de l'émulsion. Ainsi, nous pouvons affirmer que le pourcentage de gomme arabique nécessaire à la stabilisation d'une émulsion simple directe est de 17,5%. Ce pourcentage étant une valeur relativement élevée pour une formulation cosmétique ou alimentaire, il est impossible d'élaborer un produit avec une telle composition en milieu industriel. Il serait donc nécessaire de poursuivre les recherches afin de coupler la gomme arabique avec un autre tensioactif naturel pour baisser ce pourcentage. Il faut donc prendre en considération que les résultats obtenus avec les tensioactifs naturels ne sont pas aussi pertinents que ceux obtenus avec les tensioactifs chimiques.

### 2.3. Formulation d'émulsions inverses complexes avec des tensioactifs naturels

La formulation d'une émulsion directe stable à l'aide de gomme arabique a permis de démontrer que pour la majorité des cas, une quantité plus importante est nécessaire pour obtenir une émulsion dont la stabilité est similaire à celle conçue avec des tensioactifs chimiques.

Nous avons donc voulu réaliser une émulsion inverse plus complexe afin d'essayer d'obtenir une émulsion stable en modifiant certains paramètres. Pour ce faire, nous avons repris les proportions de l'émulsion directe stable (rapport TA/H=7) et choisi de réaliser une émulsion inverse nommée P001 dont la gomme arabique est remplacé par un autre tensioactif naturel : des phospholipides purs.

Nom de l'échantillon	Type de Tensio actifs	Masse de Tensio actifs (g)	Masse de Beurre de Karité (g)	Masse Huile de noisette (g)	Masse Huile de Tournesol (g)	Masse Eau (g)	Masse Totale	% Tensio actifs	% d' Huile	% d' Eau	Rapport TA/H
P001	Phospho lipides purs	8,74	30	3.13	46.3	51.25	49.42	17,50%	2,80 %	82,0%	7

Tableau 7 : composition d'une émulsion complexe inverse

L'échantillon P001 étant une émulsion inverse, une analyse par granulométrie n'était pas réalisable. Nous avons donc choisi de réaliser une observation au microscope optique pour essayer de caractériser la structure de l'échantillon. La photographie de l'émulsion inverse est présentée sur la figure 32.

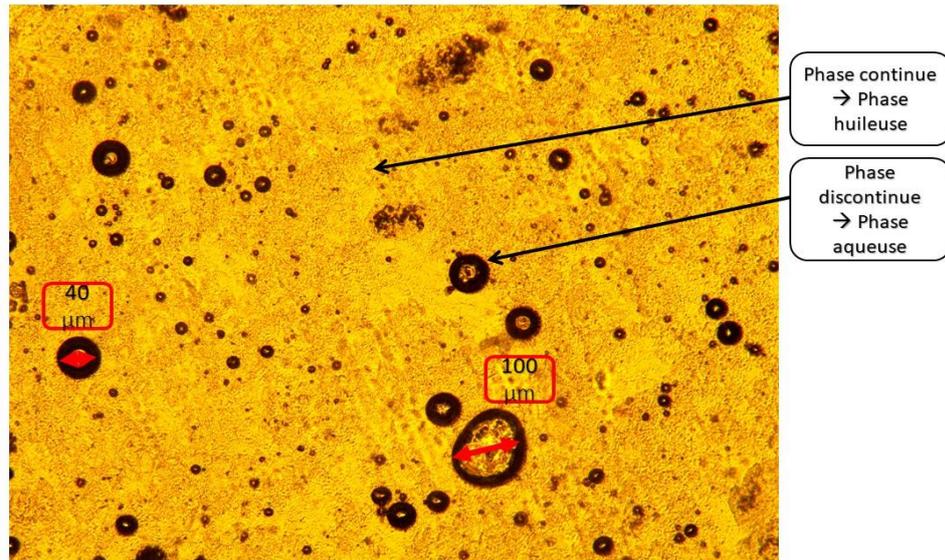


Figure 32 : Photo obtenue au microscope optique de l'échantillon P001 (grossissement x100)

Celle-ci nous montre bien la présence d'une phase continue huileuse et d'une phase discontinue aqueuse composée de gouttelettes. On remarque que les gouttelettes sont quasiment toutes de tailles différentes, l'échantillon est donc polydisperse.

Les phospholipides semblent permettre une dispersion de la phase aqueuse dans la phase huileuse. Cependant, nous n'avons pas pu réaliser d'avantages d'analyses sur cette émulsion par manque de temps et de moyens. Il faudrait poursuivre les analyses pour la caractériser d'avantage et tirer une conclusion sur la stabilité de cet échantillon.

Pour conclure cette partie sur l'analyse de nos résultats, nous avons formulé trois types d'émulsion : une émulsion directe formulée à partir de tensioactifs chimiques, des émulsions directes formulées à partir de gomme arabique puis une émulsion inverse à partir de phospholipides. Nos résultats nous permettent d'affirmer que les tensioactifs chimiques sont des émulsifiants très efficaces en faibles proportions. La gomme arabique en tant qu'émulsifiant est efficace dans des proportions trop importantes, ce qui nous amène à réfléchir sur la combinaison de plusieurs tensioactifs naturels pour diminuer les proportions. Enfin, nous avons réalisé une émulsion inverse, mais les moyens d'analyses étant limités pour ce type d'émulsion, nous ne pouvons pas tirer de réelles conclusions sur la stabilité de celle-ci.

Après avoir réalisé de nombreuses formulations de différentes émulsions, nous avons appliqué nos connaissances à la réalisation d'un cas concret : la formulation d'une crème hydratante.

### 3. Application : Formulation d'une crème cosmétique biologique

Une fois les proportions trouvées pour réaliser une émulsion stable en utilisant de la gomme arabique, notre travail s'est orienté sur la formulation d'une crème hydratante bio pour le corps en s'appuyant sur une crème déjà commercialisée. En effet, nous voulions voir si la réalisation d'un produit industriel à partir d'ingrédients naturels étaient quelque chose de possible à notre échelle, notamment en utilisant de la gomme arabique et en respectant un rapport TA/H = 7.

#### 3.1 Choix des ingrédients et méthodologie de la formulation

Dans un premier temps, l'objectif était de trouver une crème possédant le moins d'ingrédients possibles et le plus de produits naturels. Nous avons fait ce choix car un minimum d'ingrédients nous permet de réaliser plusieurs essais de crèmes en modifiant les proportions facilement afin d'obtenir la texture souhaitée. De plus l'utilisation de produits naturels dans les soins est un critère actuellement recherché par les consommateurs. Ainsi la crème qui nous a servi de référence se nomme "Crème hydratante B com Bio" et présente la composition présentée sur la figure 33.



Propriétés	Résultats	Conseils d'utilisation	Composition	%
			Eau, Huile de Noisette BIO*, Glycérine**, Huile de tournesol**, Squalane** (issu de l'olive), Emulsionnants**, Épaississant**, Oméga 3** et 6**, Gingembre BIO*, Beurre de karité BIO*, Conservateurs, Parfum**, Vitamine E**.	
			* <i>Ingrédient issu de l'Agriculture Biologique.</i>	
			** <i>Origine végétale.</i>	

Propriétés	Résultats	Conseils d'utilisation	Composition	%
				<b>99.4%</b> du total des ingrédients sont d'origine naturelle.
				<b>98.1%</b> du total des ingrédients végétaux sont issus de l'agriculture biologique.
				<b>12.2%</b> du total des ingrédients sont issus de l'agriculture biologique.
				Cosmétique Écologique et Biologique certifié par ECOCERT
				Greenlife selon le référentiel ECOCERT disponible sur <a href="http://cosmetiques.ecocert.com">http://cosmetiques.ecocert.com</a>

Figure 33 : Propriétés de la crème hydratante « B com Bio »

En connaissant l'ensemble des ingrédients, l'étape suivante a été de distinguer et d'adapter les différents ingrédients appartenant à la phase aqueuse et à la phase huileuse. La sélection des ingrédients doit permettre d'appliquer le même protocole que celui utilisé lors de la formulation d'une émulsion stable à partir de la gomme arabique tout en respectant le rapport TA/H = 7. De plus, nous avons fait le choix de limiter les actifs cosmétiques afin de minimiser le coût des ingrédients nécessaires à la formulation, notre objectif premier étant de recréer la texture de la crème en utilisant la gomme arabique comme tensioactif naturel.

Nous avons donc retenu les ingrédients qui sont présentés dans le tableau 8.

	Crème hydratante "B com Bio"	Crème de notre propre formulation
Ingrédients phase huileuse	- Huile de noisette Bio - Huile de tournesol - Beurre de Karité BIO - Squalane	- Huile de noisette Bio - Huile de tournesol - Beurre de Karité
Ingrédients phase aqueuse	Eau déminéralisée	Eau déminéralisée
Tensioactif	Emulsionnants et épaississant inconnus	Gomme arabique
Principe actif	- Oméga 3 et 6 - Gingembre BIO - Vitamine E	- Oméga 3 et 6 - Gingembre BIO
Conservateur	Conservateur inconnu	Huile de pépin de pamplemousse

Tableau 8 : Composition de la crème référence et de la crème formulée

Le choix des ingrédients fait, la seconde étape, plus complexe, consiste à choisir les proportions à tester afin de retrouver une texture similaire à celle de la crème du commerce sachant qu'aucune indication de proportion n'est donnée par la marque « B com Bio ». Pour cette étape, nous avons donc tout d'abord réalisé l'analyse de la crème du commerce afin de déterminer les caractéristiques de cette émulsion. Pour obtenir le sens de cette crème (inverse ou direct), nous réalisons le test de la goutte.

• **Détermination du sens de la crème du commerce**



Figure 34 : Matériel utilisé

Protocole :

- Déposer 10 g de crème dans un bécher
- Ajouter de l'eau distillée
- Homogénéiser
- Observations

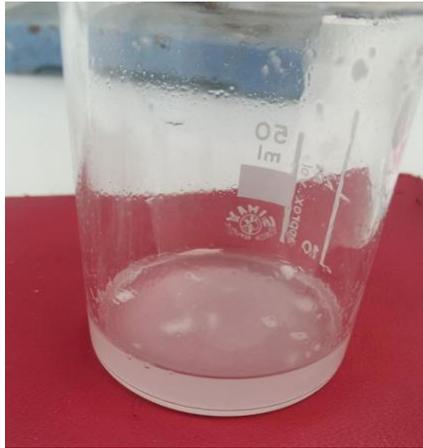


Figure 35 : Photo de l'échantillon obtenu suite au mélange de crème du commerce et d'eau distillée

On constate que la crème se disperse lorsqu'elle est ajoutée à de l'eau. On peut donc en conclure que la crème du commerce est une émulsion directe. En effet, si celle-ci était inverse alors il y aurait eu séparation de phase entre l'eau et la crème.

- **Détermination de la structure de la crème du commerce**

Pour compléter l'analyse de la crème du commerce nous avons également réalisé son observation au microscope optique afin de pouvoir par la suite comparer la texture de la crème du commerce et celles de nos émulsions formulées.

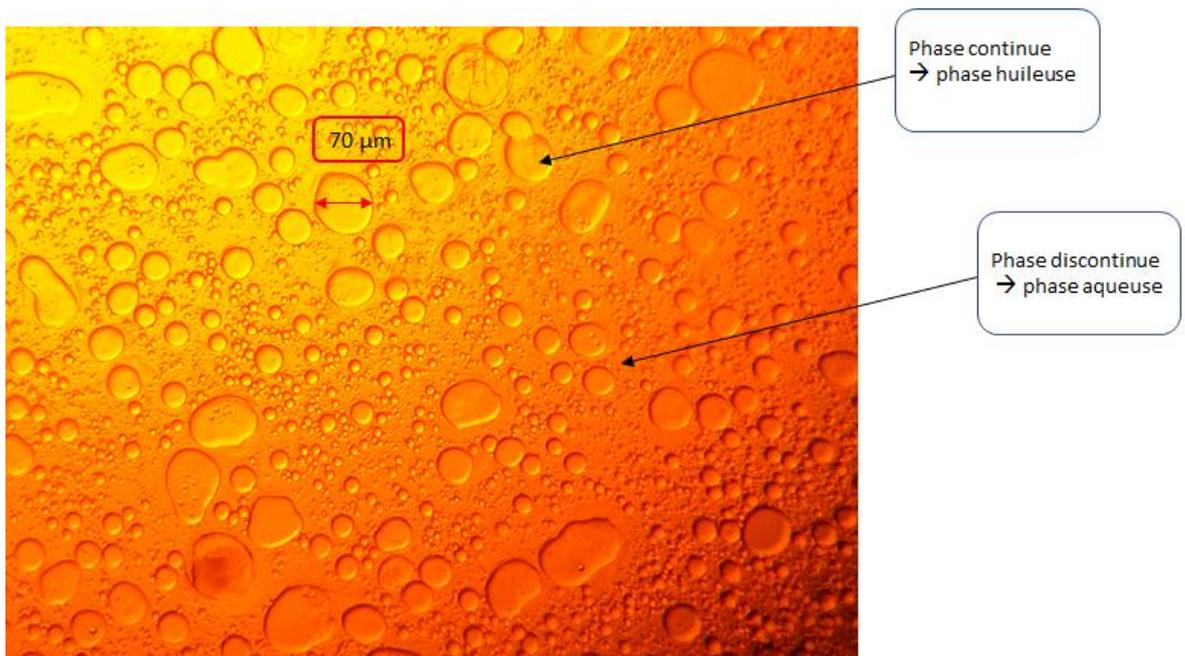


Figure 36 : Photographie au microscope optique d'un échantillon de la crème hydratante "B com Bio" (Grossissement x100)

On observe une distribution de taille des gouttelettes d'huiles très variée. En effet, les gouttelettes sont nombreuses et de tailles variables, on parle donc ici d'une émulsion polydispersée. La taille des gouttelettes reste tout de même assez faible (inférieur à 100 µm) ce qui indique que la crème commerciale est une émulsion stable dans le temps.

- **Détermination de la proportion d'eau contenue dans la crème du commerce**

Enfin, voulant nous appuyer sur l'émulsion directe stable formulée (80 % de phase aqueuse et 20% de phase huileuse) lors de la première partie de notre travail, nous avons poursuivi l'analyse de la crème afin de déterminer la proportion d'eau contenue dans celle-ci.

Matériel :

- Cuves
- Crème
- Etuve à 110°C

Protocole :

Dépôt de 2 cuves contenant chacune un échantillon de crème du commerce de masse précise pendant 3 semaines à l'étuve.

Numéro échantillon	Masse cuve (en g)	Masse échantillon (en g)	Masse totale (cuve + échantillon en g) à temps =0	Masse totale (g) à temps = 3 semaines	Pourcentage d'eau perdue (g)
<u>1</u>	23.038	1.002	24.04	23.215	82.3 %
<u>2</u>	21.904	1.028	22.932	22.083	82.6 %

Tableau 9 : résultats des pesées avant et après passage à l'étuve

Ainsi, les résultats obtenus permettent de confirmer que la crème est bien une émulsion directe et qu'elle est constituée à 80 % environ de phase aqueuse.

Ayant déterminé le sens de l'émulsion et connaissant l'aspect de la structure qui constitue la crème, nous avons donc pu dans un second temps passer à la phase expérimentale.

### 3.2 Analyse des émulsions formulées et améliorations possibles

Avec le temps qui nous était imparti, nous n'avons pu réaliser que 4 essais de formulations visant à se rapprocher de la crème "B com Bio". Les proportions de la crème du commerce n'étant pas données, nous nous sommes appuyés sur celles utilisées pour l'émulsion formulée lors de la première partie de notre travail. Cette dernière présente un rapport TA/H de 7. En effet, suite à l'analyse de la crème commerciale, nous avons pu constater que les proportions 80 % de phase aqueuse et 20 % de phase huileuse correspondaient. Nous avons donc réalisé les émulsions dont la composition est décrite dans le tableau 10, dans lequel toutes les masses indiquées sont en gramme.

	Masse Tensioactif (TA)	Masse Beurre de Karité	Masse Huile de Pépin	Masse Huile de noisette	Masse Huile de tournesol	Masse Eau	Masse totale	% TA	%huile (H)	% Eau	Rapport TA/H
C001	8.75	0	0	0	1.25	40.01	50.01	17.50	2.50	80	7.00
C002	8.79	0.16	0	0	1.09	40.02	50.06	17.56	2.50	79.94	7.024
C003	8.74	1	0	0	0.25	40.02	50.01	17.48	2.50	80.04	6.99
C004	8.75	0.32	0.31	0.31	0.31	40.03	50.03	17.49	2.50	80.01	7.00

Tableau 10 : Composition des émulsions directes réalisées

Les échantillons C001, C002 et C003 donnent des résultats non exploitables. En effet, après l'analyse de ces échantillons, les graphiques obtenus par le Granulomètre n'étaient pas pertinents. Cela peut être dû à une erreur de manipulation ou un dysfonctionnement de l'appareil. Nous avons donc appuyé notre analyse sur l'échantillon C004.

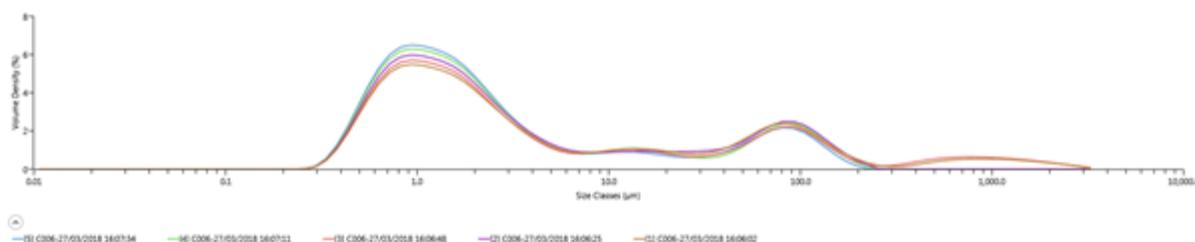


Figure 37 : Graphique représentant la répartition des tailles des gouttelettes de l'échantillon C004

D'après la figure 37, nous pouvons observer plusieurs pics à différentes tailles de gouttelettes. Tout d'abord, on peut relever que la majorité des gouttelettes ont une taille de 1 µm de diamètre. De plus, nous observons qu'il y a d'autres populations minoritaires présentes dans l'émulsion. Ainsi l'échantillon C004 est polydisperse et présente une faible stabilité temporelle. En effet, les 5 courbes ne se superposent pas.

De plus, la texture observée après formulation ne correspond pas à celle d'une crème. Cet échantillon n'est donc pas concluant. Le temps consacré au projet professionnel étant à échéance, nous n'avons pas pu approfondir notre phase expérimentale. Cependant, des perspectives d'évolutions pour améliorer la stabilité et la texture de notre crème formulée ont été envisagées.

En effet, cette expérience met en avant la limite de l'utilisation de la gomme arabique. Pour obtenir un effet similaire à celui de tensioactifs chimiques, il faut introduire des quantités très importantes d'émulsifiant naturel. Cela n'est pas toujours possible car on risque d'altérer le

produit final (changement de texture). De ce fait, l'utilisation d'un mélange de tensioactifs chimiques et naturels, l'ajout de texturants ou encore une modification des proportions pourrait permettre l'amélioration de l'émulsion formulée.

## Conclusion

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

C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet sur lequel nous avons pu travailler cette année. En nous basant sur des protocoles établis les années précédentes, nous avons cherché à élaborer des émulsions le plus stables possible en substituant les tensioactifs d'origine chimique par des tensioactifs naturels, comme la gomme arabique et les phospholipides purs.

A l'issue de nos expériences, nous avons pu constater que les quantités de tensioactifs naturels requises étaient plus importantes que celles des tensioactifs chimiques. D'après nos expériences, nous pouvons penser que l'utilisation des tensioactifs naturels demeure une perspective bénéficiant d'une certaine marge de progrès. De plus, nos tentatives de reproduire une crème commerciale n'ont pas été concluantes mais nous ont cependant permis d'entrevoir la complexité de la formulation de produits industriels. Une perspective d'évolution de ce projet pourrait alors être le couplage de ces tensioactifs naturels avec des tensioactifs chimiques, l'utilisation d'autres tensioactifs naturels que la gomme arabique et les phospholipides, ou encore l'ajout de texturants tels que des gélifiants ou des épaississants.

D'un point de vue personnel, ce projet nous aura permis de découvrir la vie en laboratoire. Tout en manipulant en contact avec des chercheurs, nous avons ainsi pu observer tous les aspects du travail dans un tel environnement. Dans le respect des règles de sécurité, il nous a été permis de partager des équipements et machines de laboratoire de pointe, peu utilisées au cours de notre cursus classique.

De plus, nous avons enrichi nos connaissances sur les émulsions et découvert le monde de la formulation et de la caractérisation en appréhendant les diverses problématiques de ce secteur qui nous intéresse tous.

Enfin, ce projet, tournant dans notre cursus ingénieur, nous aura permis de travailler en autonomie ainsi que d'évoluer au sein d'un groupe. La répartition des tâches, la communication et les compromis auxquels nous avons dû faire face ont été tout au long de l'année des points forts dans notre développement personnel.

## Références Bibliographiques

### Chapitre 1 :

[<sup>1</sup>] FRIBERG Stig E., LARSSON Kare and SJÖBLOM, Food Emulsions Fourth Edition [ Consulté le 1er décembre 2017]

[<sup>2</sup>] DOUMEIX Olivier, Les émulsions [ Consulté le 1er décembre 2017]

[<sup>3</sup>] M. DE LUCA; P. ROCHA-FILHO', J.L. GROSSIORD', A. RABARON , C. VAUTIONI et M. SEILLER, Les émulsions multiples [ Consulté le 5 décembre 2017]

[<sup>4</sup>] DANIELSSON I. LINDMAN B, The definition of micro-emulsion, *Colloids and Surfaces*, 1981 Volume 3, Pages 391 à 392. [Consulté le 5 décembre 2017]

[<sup>5</sup>] McCLEMENTS David Julian, Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities. DOI: 10.1039/c2sm06903b [consulté le 5 décembre 2017]

[<sup>6</sup>] ZIYANI Layella. Etude des phénomènes physico-chimiques à l'interface émulsion de bitume/substrat minéral - Application à la formulation de Bétons Bitumineux à l'Émulsion (BBE). Matériaux. Université Nantes Angers Le Mans, 2013. Français. Page 30

[<sup>7</sup>] LEGRAND, J. *Emulsions alimentaires et foisonnement*. Paris : Hermes science publ.. Lavoisier. 2013. Chapitre 1.4 : Ingrédients et additifs dans la formulation des émulsions et des mousses. ISBN: 978-2-7462-3203-7

[<sup>8</sup>] DUPASQUIER, M.-L., NAZARI, A., FONTAINE-VIVE, F. et al. *Ressource unisciel* [en ligne]. disponible sur: <[http://ressources.unisciel.fr/formulation\\_cosmetique/co/1-1.html](http://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/1-1.html)> [consulté le 21 novembre 2017]

[<sup>9</sup>] LATTES Armand Lattes. CNRS [en ligne]. Disponible sur <<http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/peau/tensio.html>> [consulté le 14 novembre 2017]

[<sup>10</sup>] BOURGAULT, M., CHEYMOL, N., JOZ, D., et al. *Sciences-physiques Académie de Montpellier* [en ligne]. Disponible sur <<http://sciences-physiques.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/TENSIOACTIFS.html>> [consulté le 14 novembre 2017]

[<sup>11</sup>] GRIFFIN, WC., *Classification of Surface-Active Agents by HLB*, 1949, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, p.311.

[<sup>12</sup>] DAVIES, JT, *A quantitative kinetic theory of emulsion type*, 1957, I. Physical chemistry of the emulsifying agent, Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface. Proceedings of the International Congress of Surface Activity, p. 426-438

[<sup>13</sup>] DUPASQUIER M.-L., NAZARI A., FONTAINE-VIVE F., FERNANDEZ X., GOLEBIOWSKI J., CDIEC, Université de Nice Sophia Antipolis, *Formulation cosmétique, Les émulsions*. [en ligne]. Disponible sur

[http://ressources.unisciel.fr/formulation\\_cosmetique/co/2-2.html](http://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/2-2.html). [consulté le 27 novembre 2017]

[14] François BENMOUSSA, Agimel, *Technique du mélange et traitement des émulsions*. 2016. Disponible sur <http://agimel.fr/wp-content/uploads/2016/02/article-melange.pdf>. [consulté le 21 novembre 2017]

[15] Antony PARC, *Magazine : Industrie et technologies*. [en ligne]. Disponible sur <https://www.industrie-techno.com/les-nanotechnologies-dopent-les-emulsions.16758>. [consulté le 21 novembre 2017]

[16] Imlab, Matériel scientifique et de laboratoire, [en ligne], mise à jour 01/09/2015. Disponible sur <http://www.imlab.com/ika/fholog.htm>. [consulté le 10 avril 2018]

[17] DUPASQUIER M.-L., NAZARI A., FONTAINE-VIVE F., FERNANDEZ X., GOLEBIEWSKI J., CDIEC, Université de Nice Sophia Antipolis, *Formulation cosmétique, Les émulsions*. [en ligne]. Disponible sur [http://ressources.unisciel.fr/formulation\\_cosmetique/co/1-3.html](http://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/1-3.html). [consulté le 13 novembre 2017]

[18] RONDON VILLATE Céline, Thèse: Étude des mécanismes de libération d'actifs nanodispersés : Application au traitement de puits, décembre 2010. Université de Bordeaux I Disponible sur : [http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2010/RONDON\\_CELINE\\_2010.pdf](http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2010/RONDON_CELINE_2010.pdf) [consulté le 13 novembre 2017]

[19] Emulsion Stability and Testing, *Particle Science, Volume 2*, 2011 Disponible sur: [http://www.particlesciences.com/docs/technical\\_briefs/TB\\_2011\\_2.pdf](http://www.particlesciences.com/docs/technical_briefs/TB_2011_2.pdf) [consulté le 13 novembre 2017]

[20] DOUMEIX, Olivier. Opérations unitaires en génie biologique, *Les Émulsions [En ligne]*. CRDP D'Aquitaine, 2011. Partie 1, Caractéristiques des émulsions, p.14-20. Disponible sur:

<https://cdn.reseau-canope.fr/archivage/valid/156606/156606-23234-29410.pdf> [consulté le 18 novembre 2017]

[21] DUPASQUIER M.-L., NAZARI A., FONTAINE-VIVE F. et al. *Ressource unisciel* [en ligne]. disponible sur: [http://ressources.unisciel.fr/formulation\\_cosmetique/co/1-2.html](http://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/1-2.html) [consulté le 18 novembre 2017]

[22] Oscar Alberto ALVAREZ SOLANO. *Émulsions inverses très concentrées*, thèse en formulation, comportement rhéologique et modélisation. 2010. page 75

[23] Cours sur la *Granulométrie par diffusion de lumière*. Disponible sur : <https://www.coulomb.univ-montp2.fr/perso/eric.anglaret/polytech/coursMASC15-080513.pdf>

[24] Cours de formulation : dentifrices, gels... Disponible sur : <http://www.chimie-sup.fr/formulation-chimie.htm>

<sup>[25]</sup> Hielscher, *Ultrasons pour la Formulation de Revêtement*, Disponible sur : [https://www.hielscher.com/fr/coatings\\_01.htm](https://www.hielscher.com/fr/coatings_01.htm)

## **Chapitre 2 :**

<sup>[26]</sup> Site Internet : *Additifs alimentaires* (Informations Tween 80 et tensioactif chimiques) Disponible sur : <http://www.additifs-alimentaires.net/E433.php> [consulté le 10/04/2018]

<sup>[27]</sup> Site Internet : *Additifs alimentaires* (Informations gomme arabique) Disponible sur : <https://www.les-additifs-alimentaires.com/E414-gomme-arabique.php> [Consulté le 15 mai 2018]

<sup>[28]</sup> Imlab, *Matériel scientifique et de laboratoire*, [en ligne], mise à jour 01/09/2015. Disponible sur : <http://www.imlab.com/ika/fhomog.htm>. [consulté le 10/04/2018 ]

<sup>[29]</sup> Moise desire Dihang, *Mécanisme de coagulation et de floculation de suspensions d'argiles diluées rencontrées en traitement des eaux*, 2007. Chapitre 2, Partie 4.6.2, p 54 - 56. Disponible sur [http://thesesups.ups-tlse.fr/812/1/Dihang\\_Moise-Desire.pdf](http://thesesups.ups-tlse.fr/812/1/Dihang_Moise-Desire.pdf) [consulté le 10/04/2018]

<sup>[30]</sup> Malvern Panalytical, [En ligne]. Disponible sur : <https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/technology/light-scattering/laser-diffraction> [Consulté le 10/04/2018]

## Sources illustrations

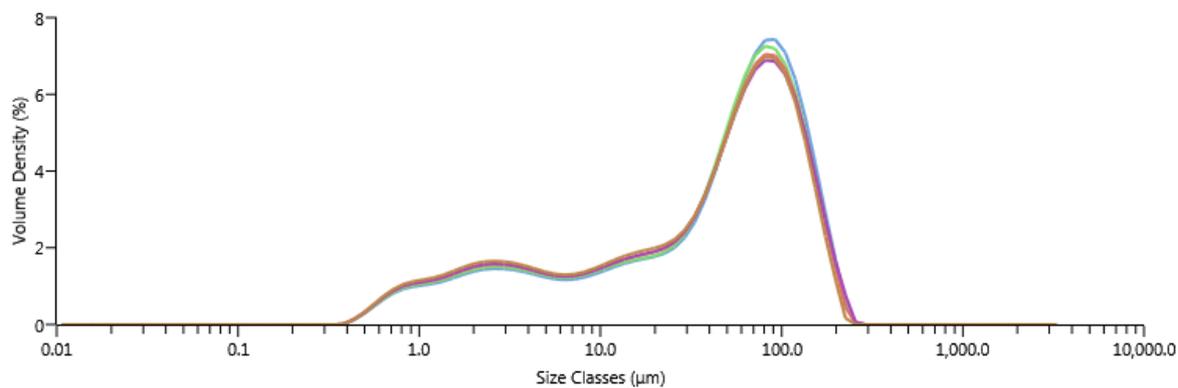
- Page de garde :  
[https://fthmb.tqn.com/ROILdOggTLmbNeJN5IR8rEgUTWw=/768x0/filters:no\\_upscale\(\)/oil-bubbles-in-water-522194041-58f8b2db5f9b581d5968e13d.jpg](https://fthmb.tqn.com/ROILdOggTLmbNeJN5IR8rEgUTWw=/768x0/filters:no_upscale()/oil-bubbles-in-water-522194041-58f8b2db5f9b581d5968e13d.jpg)
- Figure 1 : Tableau Word
- Figure 2 : Schéma Powerpoint
- Figure 3 : <http://www.cosmessenecbio.fr/2014/12/difference-entre-emulsion-eh-et.html>
- Figure 4 : Adaptée de "Les émulsions multiples" de M. DE LUCA; P. ROCHA-FILHO', J.L. GROSSIORD', A. RABARON , C. VAUTIONI et M. SEILLER  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1467-2494.1991.tb00543.x>
- Figure 5 : Tableau Word
- Figure 6 : "Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities" de David Julian McClements  
[https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-microemulsions-and-nanoemulsions-fabricated-from-oil-water-and\\_fig1\\_255765585](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-microemulsions-and-nanoemulsions-fabricated-from-oil-water-and_fig1_255765585)
- Figure 7 et 8 : [http://ressources.unisciel.fr/formulation\\_cosmetique/co/1-1.html](http://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/1-1.html)
- Figure 9 : <http://www.imlab.com/ika/fhomog.htm>
- Figure 10 : HYDROWEB, *site de l'hydroélectricité*, mise à jour le 29 mars 2016  
Disponible sur [http://www.hydroweb.fr/hydroweb.php?page=deb\\_alternateur.php](http://www.hydroweb.fr/hydroweb.php?page=deb_alternateur.php)

[Consulté le 21 novembre 2017]

- Figure 11 : [http://ressources.unisciel.fr/formulation\\_cosmetique/co/1-3.html](http://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/1-3.html)
- Figure 12 : [http://ressources.unisciel.fr/formulation\\_cosmetique/co/1-3.html](http://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/1-3.html)
- Figure 13 : [http://ressources.unisciel.fr/formulation\\_cosmetique/co/1-3.html](http://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/1-3.html)
- Figure 14 : [http://ressources.unisciel.fr/formulation\\_cosmetique/co/1-3.html](http://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/1-3.html)
- Figure 15 : <http://www.chimie-sup.fr/formulation-chimie.htm>
- Figure 16 : [www.chimie-sup.fr](http://www.chimie-sup.fr)
- Figure 17 :  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Polysorbate\\_80#/media/File:Polysorbate\\_80.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Polysorbate_80#/media/File:Polysorbate_80.png)
- Figure 18 :  
[https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB0419567\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB0419567_EN.htm)
- Figure 19 : <https://fr.naakbar.ca/blogs/articles/lipids-in-naak-cricket-protein-bar>
- Figure 20 : Photographie faite en laboratoire
- Figure 21 : [https://www.researchgate.net/figure/Principle-of-Turbiscan-measurement-23\\_fig3\\_318721608](https://www.researchgate.net/figure/Principle-of-Turbiscan-measurement-23_fig3_318721608)
- Figure 22 : Photographie faite en laboratoire
- Figure 23 : Graphique annoté obtenu par le granulomètre
- Figure 24 : Photographie faite en laboratoire
- Figure 25 : Résultats numériques obtenus par le granulomètre
- Figure 26 : Graphique annoté obtenu par le granulomètre
- Figure 27 : Photographie faite en laboratoire ainsi que photographie microscopique d'une émulsion
- Figure 28 : Graphique obtenu par le granulomètre
- Figure 29 : Graphique obtenu par le granulomètre
- Figure 30 : Graphique obtenu par le granulomètre
- Figure 31 : Graphique obtenu par le Turbiscan

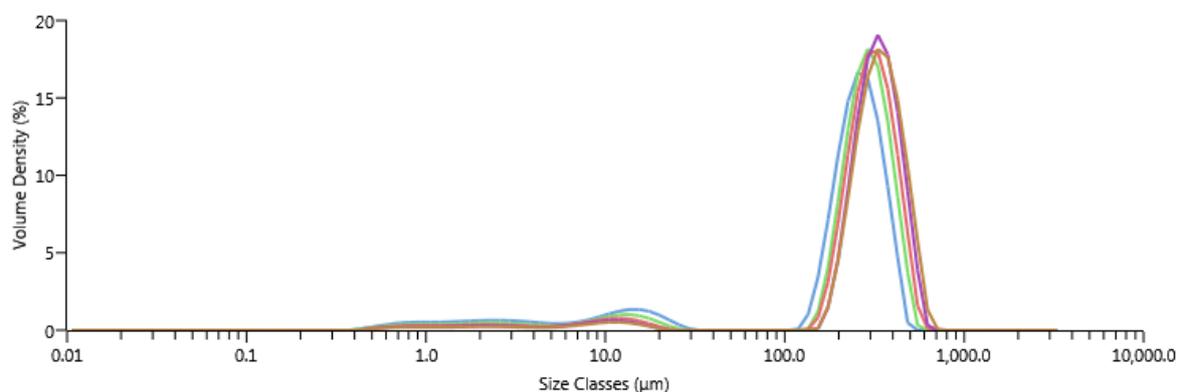
- Figure 32 : <https://grande-pharmacie-lyonnaise.fr/index.php/essentielle-creme-hydratante-visage-peaux-seches-50ml.html>
- Figure 33 : Photographie faite en laboratoire
- Figure 34 : Photographie faite en laboratoire
- Figure 35 : Photographie microscopique de l'une de nos émulsions
- Figure 36 : Graphique obtenu par le granulomètre

## Annexes



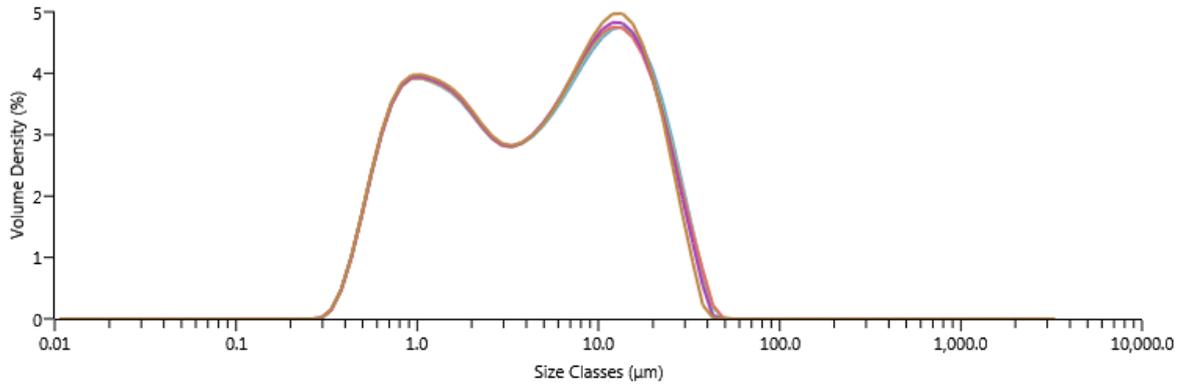
[1] BBA001-16/02/2018 10:13:18    [2] BBA001-16/02/2018 10:13:41    [3] BBA001-16/02/2018 10:14:04  
[4] BBA001-16/02/2018 10:14:27    [5] BBA001-16/02/2018 10:14:50

### Annexe 1: répartition de la taille des gouttelettes échantillon EE01



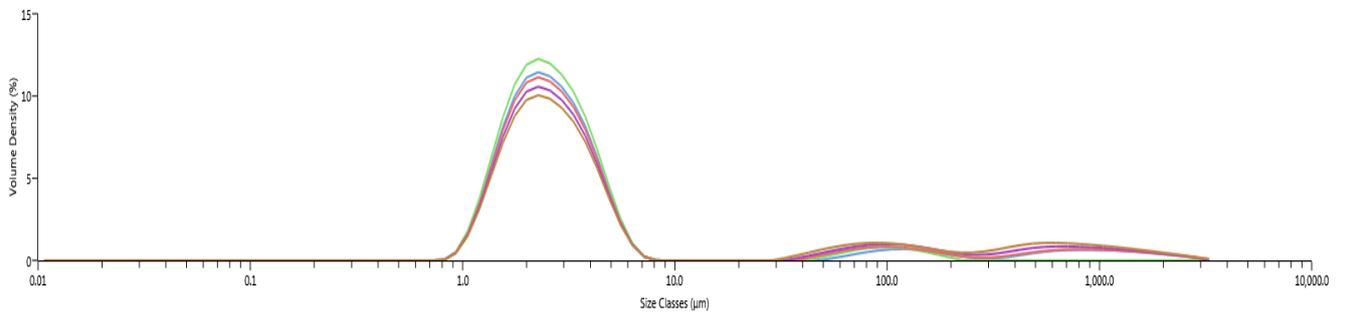
[1] BBA001-16/02/2018 10:47:42    [2] BBA001-16/02/2018 10:48:05    [3] BBA001-16/02/2018 10:48:28  
[4] BBA001-16/02/2018 10:48:51    [5] BBA001-16/02/2018 10:49:14

### Annexe 2: répartition de la taille des gouttelettes échantillon EE02



[6] BBA001-16/02/2018 10:32:29    [7] BBA001-16/02/2018 10:32:52    [8] BBA001-16/02/2018 10:33:15  
 [9] BBA001-16/02/2018 10:33:38    [10] BBA001-16/02/2018 10:34:01

Annexe 3: répartition de la taille des gouttelettes échantillon EE03



[6] Sample-09/03/2018 11:43:31    [7] Sample-09/03/2018 11:43:54    [8] Sample-09/03/2018 11:44:17    [9] Sample-09/03/2018 11:44:41    [10] Sample-09/03/2018 11:45:04

Annexe 4: répartition de la taille des gouttelettes échantillon EE04

**Mots-clés : émulsion, formulation, cosmétique, alimentaire, colloïdes, naturel**

## Résumé

Une émulsion se caractérise comme la dispersion d'une phase liquide dans une autre. Elle forme un système dont les gouttelettes ont un diamètre se situant entre le micromètre et le nanomètre. De nombreuses applications cosmétiques et alimentaires utilisent des émulsions. Après avoir réalisé une étude bibliographique approfondie sur le sujet, nous avons débuté la phase expérimentale de formulation.

Nous nous sommes alors basés sur le protocole établi par le groupe de projet de l'année précédente. Notre objectif était ainsi d'adapter ce protocole à l'utilisation de tensioactifs naturels afin d'obtenir une émulsion cinétiquement stable. Pour cela nous avons d'abord réalisé deux types d'émulsions : l'une naturelle, contenant comme tensioactif de la gomme arabique, et l'autre chimique contenant du Tween 80 et du Span 80. Nous avons pu comparer l'efficacité de ces deux types de tensioactifs considérant des proportions identiques. Nous en avons alors déduit que les tensioactifs chimiques étaient beaucoup plus efficaces que les émulsifiants naturels.

Suite à cela nous avons augmenté le rapport Tensioactif naturel/Huile pour essayer d'atteindre une stabilité similaire à celle obtenue avec des tensioactifs chimiques. Nos résultats ont abouti à une émulsion dont la stabilité est satisfaisante. Cependant, celle-ci reste tout de même inférieure à celle de l'émulsion chimique en dépit d'une quantité 7 fois plus importante. Il est important de prendre en considération le fait que notre formulation n'est pas optimale.

Suite à ces manipulations et dans la perspective d'appliquer nos formulations à un cas concret, nous avons tenté de reproduire une crème hydratante du commerce. Nous avons ainsi complexifié la composition de notre émulsion simple par l'ajout de principes actifs. Cependant, nos résultats ne sont pas comparables à ceux de la crème commerciale. Etant donné le temps nécessaire à la formulation d'une crème hydratante, nous n'avons pu trouver de formulation optimale. La difficulté dans la formulation d'une crème réside dans la proportion et la diversité des ingrédients nécessaires à la stabilité. En effet, la crème à reproduire présentait une large gamme d'ingrédients (gélifiants, épaississants, émulsifiants) que nous n'avons pas à notre disposition. Notre formulation reste cependant une base à ajuster et approfondir afin d'atteindre l'objectif initial.

**Keywords: emulsion, formulation, cosmetic, food, colloids, natural.**

## Abstract

An emulsion is characterized as the dispersion of a liquid phase in another one. It forms a system in which the droplets have a diameter between a micrometer and a nanometer. Lots of cosmetic and food applications imply emulsion. After carrying out a bibliographic study in order to go deeper in the subject, we started the experimental phase of formulation.

We based our work on the experimental procedure established by the last year project group. Thus, our goal was to fit this experimental procedure on natural emulsifiers to get a kinetically stable emulsion. For that purpose, we first made two kinds of emulsion : a natural one, containing arabic gum, and a chemical one containing Tween 80 and Span 80. We were able to compare the effectiveness of both kinds of emulsifier considering identical proportions. We deduced that chemical emulsifiers were way more effective than natural emulsifiers.

After this we increased the ratio natural Emulsifier/Oil in order to try to reach a similar stability with the one obtained with chemical emulsifiers. Our results led to an emulsion with a satisfying stability. However, this one stays even though inferior to the one containing chemical emulsifier in spite of a 7 times bigger quantity. It is important to take into account the fact that our formulation was not optimal.

After these experiments and in the objectif to apply our formulations to a concrete case, we tried to reproduce a moisturizing cream sold in shops. Thus we complicated the composition of our simple emulsion by adding active ingredients. However our results are not comparable to the one coming from the cream sold in shops. Given the time necessary to formulate a moisturizing cream, we could not find an optimal formulation. The difficulty in the formulation of a cream lies in the proportion and the diversity of ingredients necessary to have stability. Indeed the cream to reproduce contained a wide range of ingredients (gellings, thickeners, emulsifiers) which were not available. However our formulation stays the basis which just needs to be improve in order to reach our initial goal.