

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire Analyse Fonctionnelle des procédés Chimiques



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master en Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Polymères

Intitulé du mémoire

**Contribution à la formulation d'une
émulsion à base d'eau thermale: Etude de
l'effet de Xanthane sur ses propriétés
rhéologiques et structurales**

Présenté par :

HENNI Mansour Ilhem

M'BARKI Sara Ahlem

Encadré par :

Dr. Abdelkader HADJSADOK

Co-encadré par :

Melle Romaisaa MOKDAD

Année universitaire 2017/2018

Remerciement

A la fin de ce travail, nous adresse nos sincères remerciements au bon dieu le tout puissant qui m'a ouvert les portes de la réussite.

Un très grand remerciement à notre directeur de recherche Mr Abdelkader HADJ SADOK et Co-directrice Romaissaa MOKDAD pour leurs précieux conseils et leurs aide durant toute la période de notre projet de fin d'étude.

On tient à remercier également les membres de jurys de l'université de Blida-1 pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

On remercie toute personne ayant participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Merci à nos parents pour leur soutien apporté tout au long de ces longues années d'études. Nous leur en suis infiniment reconnaissante.

Merci à nos sœurs, nos frères, la famille de M'barki et Henni Mansour. Un grand merci pour leur soutien.

Merci à nos amis de la Faculté (Soraya, Maria, Amina, ...) et d'ailleurs, leurs connaissances m'apportent tellement au quotidien.

Dédicace

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance...

C'est tout simplement que je dédie ce mémoire de master :

A celle qui porte un cœur plein de tendresse et d'amour, à ma chère mère.

A mon père, qui m'a soutenu durant ma vie.

A mes sœur Wissam, Rabab

A mes frères Hakim, Mohamed

A mes chères amis(es) Mohamed, Soraya, Maria, Amina, Sara, Rima, Lynda, Et surtout mon binôme M'barki Sara Ahlem.

A toute ma famille.

A mon co-encadreur MOKDAD.R qui n'a pas cessé de nous encourager et nous conseiller. Cette humble dédicace ne saurait exprimer notre grand respect et notre profonde estime.

A tous ceux qui me sont chers et que j'ai omis de citer.

Merci désormais chacun à leur façon.

ILHEM

Résumé

Ce travail de recherche s'est attaché à l'étude de la stabilité physique et les propriétés rhéologiques d'une émulsion, type eau-dans-huile, contenant une eau thermo-minérale et d'étudier la potentialité de la concentration de xanthane et des deux tensioactifs utilisés. La démarche empruntée était basée sur la méthode des plans d'expériences, dont l'objectif était de quantifier et d'expliquer l'effet des facteurs de contrôle, à savoir, la teneur en phase huileuse, en xanthane et en tensioactifs sur la stabilité, la granulométrie et sur les propriétés rhéologiques de l'émulsion formulée. Les résultats expérimentaux issus de la caractérisation des émulsions formulées et l'étude statistique des réponses obtenues illustrent l'efficacité de choix des excipients qui ont permis d'obtenir des émulsions stables, d'une granulométrie homogène avec un comportement rhéologique structural.

Mots clés : Émulsion, eau thermo-minérale, plan d'expérience, rhéologie, xanthane.

Abstract

The physical stability and the rheological properties of an oil-in-water emulsion formulated with xanthan and two surfactants in the presence of a thermo-mineral water was studied in this research work. The concentrations of the oil, the xanthan and the surfactants was fixed using response surface methodology to study the effect of each factor on the physical and the rheological properties of the emulsion. The characterization of the obtained emulsions proved very less interactions between the thermo-mineral water and the excipients forming neutral stable emulsions with an homogeneous particle size and a structural rheological behavior. Chosed excipients could form a stable dermo-pharmaceutical emulsion.

Key words: Emulsion, thermo-mineral water, factorial design, rheology, xanthan.

ملخص

الهدف من هذا العمل البحثي كان دراسة امكانية تطوير مستحلب مائي ذو خصائص طبية اساسه مياه معدنية حارة, ودراسة تأثير و تداخل الاملاح المعدنية للماء مع الكزانثان. اعتمد العمل على طريقة التصميم التجريبي لتحديد وتفسير تأثير عوامل التحكم على ثبات المستحلب و خصائصه الحبيبية والخصائص الانسيابية . النتائج التجريبية اثبتت فعالية اختيار السواغات التي ادت الى الحصول على مستحلبات مستقرة جسيماتها متجانسة مع سلوك انسيابي مرضي.

الكلمات المفتاحية:

المستحلب ،المياه المعدنية الحارة ، التصميم التجريبي ، الزانثان.

SOMMAIRE

Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Résumé	
Introduction	1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1

LES EAUX THERMO-MINERALES

1.1 Définition.....	3
1.2 Classification des eaux thermo-minérales.....	3
1.2.1 Température.....	3
1.2.2 Minéralisation.....	4
1.2.3 Composition Chimique.....	4
1.3 Propriétés thérapeutiques dermiques des eaux thermo-minérales.....	5
1.4 Les sources thermales algériennes.....	6
1.5 La source thermo-minérale de Hammam Salhine.....	7

CHAPITRE 2

GENERALITES SUR LES EMULSIONS

2.1 Définition.....	8
2.2 Classification	9

2.2.1 Classification basée sur la nature de la phase dispersée.....	9
2.2.1.1 Émulsion simple.....	9
2.2.1.2 Emulsion multiple.....	10
2.2.2 Classification basée sur la taille des gouttelettes	10
2.3 Principaux caractéristiques des émulsions.....	11
2.3.1 Conductivité.....	11
2.3.2 Granulométrie	11
2.3.3 Viscosité.....	11
2.4 Les instabilités des émulsions.....	12
2.5 Les tensioactifs.....	13

CHAPITRE 3

GENERALITES SUR LA GOMME XANTHANE (GX)

3.1 Présentation du xanthane.....	14
3.2 Origine du xanthane.....	14
3.3 Structure de xanthane.....	15
3.4. Propriétés du xanthane en solution aqueuse.....	16
3.5. Influence du xanthane sur le comportement rhéologique d'une solution aqueuse...	16
3.6. Influence de xanthane sur la taille et la structure d'une émulsion H/E.....	18

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 4

MATERIEL ET METHODES

4.1. Matières premières	20
4.1.1 Eau thermale de Hammam Salhine(Biskra).....	20
4.1.2 Xanthane	21
4.1.3 Urée.....	21
4.1.4 Tween 20 et Span 60.....	22
4.1.5 Propylène glycol	22
4.1.6 Huile de vaseline	23
4.2 Préparation de l'émulsion.....	23
4.2.1 Matériel à utiliser pour la formulation de l'émulsion	23
4.2.2 Choix du type d'émulsion à formuler	23
4.2.3 Protocole expérimentale	24
4.2.4. Calcul de la quantité de Tween 20 et Span 60.....	26
4.3. Essais de la formulation.....	27
4.3.1. Méthode des plans d'expériences.....	27
4.4. Caractérisation des émulsions	28
4.4.1. Propriétés organoleptiques.....	28
4.4.2. Sens de l'émulsion.....	29
4.4.3. Essai à la centrifugation.....	29
4.4.4. Mesure du pH.....	29
4.4.5. Taille des gouttelettes (Granulométrie).....	29
4.4.6 Analyse rhéologique des émulsions.....	30
4.4.7 Test de viscoélasticité en déformation oscillatoire.....	30
4.4.8 Test de viscoélasticité en fréquence.....	30

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSION

5.1 Propriétés organoleptiques.....	31
-------------------------------------	----

5.2 Sens de l'émulsion.....	31
5.3 Essai à la centrifugation	31
5.4 pH des formulations d'émulsion.....	32
5.5 Examen microscopique.....	32
5.6 Etude rhéologique des émulsions.....	33
5.7 Comportement viscoélastique des émulsions.....	34
5.8 Propriétés viscoélastiques en fréquence des émulsions.....	35
5.9 Modélisation en surface de réponses.....	38
5.10 Analyse statistique des modèles en surface de réponses.....	39
5.11. Etude des contours iso-réponse.....	40
5.11.1 Pour une concentration minimale en huile de vaseline X_1	40
5.11.2 Pour une concentration maximale en huile de vaseline X_1	41
Conclusion	43
Références bibliographique	
Appendices	

LISTE DES ABREVIATIONS

b	Exposant de Carreau
C	Concentration
c.à.d.	C'est-à-dire
cm	Centimètre
CCF	Composite à face Centré
°C	Degré Celsius
E/H	Eau-dans-huile
ET'S	Eaux Thermales
ET	Eau Thermale
g	Gramme
GX	Gomme xanthane
G'	Module élastique
G''	Module visqueux
H/E	Huile-dans-eau
HV	Huile de Vaseline
HLB	Hydrophile lipophile balance (balance hydrophile lipophile)
Hz	Hertz
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Constante de carreau
Km	Kilomètre
L	Litre
L/H	Lipophile/Hydrophile
mg	Milligramme
m	Mètre
min	Minute
m	Masse
mm	Millimètre
mol	Mole

mPa	Milli pascale
Mv	Model Validity
η	Viscosité [Pa.s]
η_0	Viscosité à cisaillement nul [Pa.s]
η_∞	Viscosité à cisaillement infini [Pa.s]
η_{app}	Viscosité de cisaillement apparente [Pa.s]
O/W	Oil/Water
pH	Potentiel hydrogène
PG	Propylène Glycol
RSM	Modélisation en Surface de Réponse
R^2	Coefficient de corrélation
Rp	Reproductibility
S	Surface
s	Seconde
T	Température
Tm	Température de transition conformationnelle
tpm	Tour par minute
Q^2	Le coefficient de prediction
μm	Micromètre
μS	Micro Siemens
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement [s^{-1}]

LISTE DES TABLEAUX

N° de tableau	Titre
Tableau 1.1	Classification des ET's en fonction de leur minéralisation
Tableau 1.2	Récapitulatif de la classification des ET's selon les principaux éléments chimiques
Tableau 1.3	Propriétés thérapeutiques dermiques des ET's
Tableau 2.1	Les deux types d'émulsions simples
Tableau 2.2	Classification basée sur la taille des gouttelettes
Tableau 4.1	Matières premières utilisées en formulation d'émulsion
Tableau 4.2	Paramètres physique-chimiques des eaux thermales Salhine
Tableau 4.3	Caractéristiques de l'urée
Tableau 4.4	liste des équipements utilisés et leurs marques
Tableau 4.5	les quantités requises de Tween et Span pour chaque essai
Tableau 4.6	Matrice d'expérience du plan CCF appliqué pour la formulation d'émulsion à base d'eau thermique
Tableau 5.1	Résultats expérimentaux des caractérisations physico-chimiques de 17 essais d'émulsion de la matrice
Tableau 5.2	Matrice d'expériences du plan CCF contenant les facteurs et réponses des 17 essais d'émulsions formulées.
Tableau 5.3	Matrice de corrélation réponses-réponses

LISTE DES FIGURES

N° de Figures	Titre
Figure 1.1	Hammam Salhine (Biskra)
Figure 2.1	Représentation d'une émulsion avec un émulsifiant
Figure 2.2	image démonstrative de deux types d'émulsions simples
Figure 2.3	image démonstrative de deux types d'émulsions multiples
Figure 2.4	Processus de déstabilisation d'une émulsion
Figure 2.5	Schéma d'une molécule tensioactive
Figure 3.1	image microscopique de la bactérie Xanthomonas
Figure 3.2	Structure chimique de xanthane
Figure 3.3	Courbes d'écoulement de solutions de xanthane ($M_m = 7.105 \text{ g.mol}^{-1}$) à différentes concentrations dans 0,1 N de NaCl ($T=25 \text{ }^\circ\text{C}$)
Figure 3.4	Représentation schématique de la floculation d'une émulsion H/E induite par le xanthane
Figure 4.1	La structure d'une molécule d'urée
Figure 4.2	schéma représentatif du processus de fabrication
Figure 5.1	Micrographe de l'essai 14 au grossissement X500
Figure 5.2	Distribution granulométrique en volume des tailles des gouttelettes de l'essai 03
Figure 5.3	Courbe d'écoulement typique de l'essai 01 ajustée par le modèle de Carreau. $T=20^\circ\text{C}$
Figure 5.4	Variation des deux modules de conservation G' et de perte G'' typique de l'émulsion en fonction de la déformation. $T=20^\circ\text{C}$

Figure 5.5	Comportement viscoélastique en rampe de fréquence typique, T=20°C
Figure 5.6	Histogramme illustrant les valeurs des quatre indicateurs de la qualité au sens statistique des quatre modèles RSM
Figure 5.7	Contours- iso-réponses de $[\log\eta]_{0,K}$ et G_0^{\wedge} pour un niveau minimal de la concentration en huile de vaseline (X1)
Figure 5.8	Contours- iso-réponses de $[\log\eta]_{0,K}$ et G_0^{\wedge} pour un niveau moyen de la concentration en huile de vaseline (X1)
Figure 5.9	Contours- iso-réponses de $[\log\eta]_{0,K}$ et G_0^{\wedge} pour une concentration maximale en huile de vaseline (X1)

INTRODUCTION

L'Algérie est l'un des pays les plus riches en eaux thermo-minérales (ET's). Ces derniers sont utilisés comme traitements auxiliaires de diverses pathologies, plus particulièrement en dermatologie où elles influent positivement et considérablement la qualité de vie des patients.

Etant persuadés des effets bénéfiques des ET's, quelques laboratoires dermatologiques ont décidé de la substituer à l'eau distillée habituellement utilisée dans les formules classiques afin de mieux soulager les peaux sensibles, rebelles, allergiques et atopiques.

Les ET's sont utilisées directement dans les formulations sans aucun traitement comme des principes actifs ou comme des excipients. Ce sont des mélanges bien spécifiques de minéraux et oligoéléments. Ces éléments chimiques actifs, qui confèrent des propriétés thérapeutiques particulières et propres à chaque eau, peuvent aussi gêner la formulation des produits à base d'ET.

Les polysaccharides sont largement utilisés pour stabiliser les émulsions de type Huile/Eau (H/E) pour leurs propriétés de gélification, stabilisation et épaississement, en particulier pour contrôler la rhéologie de la phase aqueuse continue entre les gouttelettes dispersées en augmentant la viscosité et la limite d'élasticité.

Le xanthane est un polysaccharide anionique extracellulaire. Il présente une forte viscosité à faible cisaillement et un fort pouvoir rhéofluidifiant. Il stabilise les émulsions H/E en retardant le crémage des gouttelettes d'huile et en augmentant la viscosité de la phase aqueuse.

Le but de ce travail est de développer une émulsion à base d'une eau thermale algérienne et d'établir avec la méthode des plans d'expérience en étudiant l'effet de la concentration des excipients sur ses propriétés physicochimiques et rhéologique, ainsi que le comportement et l'effet du polysaccharide utilisé en présence d'une charge en minéraux.

La première partie de ce travail est une synthèse bibliographique nécessaire à la bonne compréhension de ce travail. Elle comporte trois chapitres :

Le premier est dédié aux eaux thermo-minérales. Au cours de ce chapitre, nous analyserons la classification, la minéralisation et les propriétés des ET's. La richesse algérienne aux eaux thermo-minérales sera mise en évidence plus précisément les ET's de Hammam Salhine à Biskra.

Le deuxième chapitre regroupe des notions sur les émulsions et leurs propriétés

Au troisième chapitre. Nous allons d'une part donner des notions sur la gomme xanthane et d'autre part faire une synthèse sur l'ensemble de ses propriétés physiques et rhéologiques dans les formulations.

La partie expérimentale de ce travail est présentée dans le chapitre quatre. Ce chapitre comporte trois grandes parties : La première sera consacrée aux matières premières choisies et à la méthode de formulation des émulsions. Dans la deuxième partie, nous développerons la méthode des plans d'expérience qui consistera à étudier l'influence des excipients utilisés dans notre formule de base, sur certaines propriétés du système (les paramètres rhéologiques et viscoélastiques). La troisième partie détaille les techniques de caractérisation des émulsions à faire.

Dans le cinquième chapitre, on expose l'essentiel des résultats expérimentaux obtenus suivis par des interprétations et une modélisation en surfaces de réponse sera effectuée à l'aide du logiciel MODDE 6.0.

Enfin, on termine par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail.

Dédicace

*Je dédie ce mémoire
Aux êtres les plus chers à mon cœur, mes parents, qui ont toujours cru
en moi et
Encouragée.*

*A mes frères Chams eldine et Fares.
A mes sœurs Massika, Hadjer, Nouria et son mari hamza et ses filles
Mirale et Rodaina*

A toute ma famille, en particulier, ma tante Zohra

A ma grand-mère

*A mon binôme Ilhem avec qui j'ai passé des moments inoubliable et à
qui je souhaite la réussite dans sa vie*

*A toutes mes amies, en particulier :
Asma, Hania, Manel, Zahra, Amel*

*A ma co-promotrice Mme R.MOKDAD pour son aide précieuse, ses
conseils instructifs et pour nous avoir si bien suivis et encadrés tout
au long de notre projet.*

SARA AHLEM

CHAPITRE 1

LES EAUX THERMO-MINÉRALES

Les eaux thermo-minérales naturelles (ET's) ont une large distribution mondiale et une vaste utilisation à des fins thérapeutiques. Leurs utilisations varient selon les habitudes des populations. A ce jour, elles ont fait l'objet de plusieurs études scientifiques dans différentes régions du monde. En Afrique du Nord, de nombreux travaux ont étudié la nature géochimique et la qualité chimique des eaux thermo-minérales[1].

1.1. Définition :

Une eau thermo-minérale est définie comme une eau minérale de source souterraine, naturellement pure, de composition physico-chimique constante et qui contient des minéraux, sels, gaz et boues, susceptibles d'agir efficacement sur la santé et/ ou utilisées au sein d'établissements thermales[2].

De l'eau de pluie à sa résurgence en eau thermale, l'eau vit un parcours complexe, souvent mystérieux: descendant dans les profondeurs de la terre entre les couches géologiques, atteignant des températures élevées, circulant entre les calcaires et les granites... se frayant un chemin le long des failles... pour remonter vers la surface chargée de tous les minéraux qu'elle a rencontrés au fur et à mesure de son long voyage. En effet ce voyage, suivant la nature du sous-sol que l'eau rencontre, peut durer quelques années, ou centaine.

1.2. Classification des eaux thermo-minérales :

Plusieurs classifications ont été élaborées utilisant chacune des caractéristiques propres aux ET's telles que : l'origine, la minéralisation, la température et la composition en éléments minéraux [3].

1.2.1. Température :

Bien que le mot "thermal" évoque l'idée de chaleur, toutes les eaux ne sont pas chaudes. Leur thermalité a permis depuis fort longtemps de les classer en quatre catégories[4]:

- **Eaux athermales** : T° d'émergence < à **20°C**.
- **Eaux hypothermales** : T° d'émergence comprise entre **20°** et **30°C**.
- **Eaux thermales** : T° d'émergence comprise entre **35°** et **40° C**.
- **Eaux hyperthermales** : T° d'émergence > à **45°C**, pouvant atteindre les **98° C °**.

1.2.2. Minéralisation :

La classification des ET's en fonction de leur teneur en minéraux comporte cinq catégories allant de quelques milligrammes par litre à plusieurs grammes par litre. Cette classification est détaillée dans le (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Classification des ET's en fonction de leur minéralisation [3]

Type d'eau	Teneur en sels minéraux (exprimée en résidu à 180°C)
Très faiblement minéralisée	[c] < 50mg/L
Faiblement minéralisée ou oligo-minérale	50 mg/L < [c] < 500 mg/L
Moyennement minéralisée	500 mg/L < [c] < 1 000 mg/L
Minéralisée	1 000 mg/L < [c] < 1500 mg/L
Fortement minéralisée	[c] > 1500 mg/L

1.2.3. Composition Chimique :

Cette classification est basée sur la composition en sels minéraux caractéristiques. Il est ainsi possible de distinguer plusieurs catégories d'eaux thermales selon la classification au (Tableau 1.2) [3]:

Tableau 1.2 : Récapitulatif de la classification des ET's selon les principaux éléments chimiques

Type d'eau	Teneur
Sulfurée sodique ou calcique	Sulfures > 0,3mg/L
Sulfatée sodique, calcique ou mixte	Sulfates > 200mg/L
Chlorurée sodique	chlorure > C=250mg/L et sodium > 200mg/L
bicarbonatée gazeuse	Hydrogénocarbonate > 1g/L et CO ₂ > 250mg/L
Ferrugineuse	fer bivalent > 0,5 mg/L
faiblement minéralisée	Riche en oligo-éléments

1.3. Propriétés thérapeutiques dermiques des eaux thermo-minérales :

Les ET's ont des effets hydratant, apaisant, cicatrisant et protecteur sur la peau. Plusieurs travaux de recherche in vitro et in vivo ont révélés ses propriétés thérapeutiques [5, 6].

Tableau 1.3 : Propriétés thérapeutiques dermiques des ET's

Propriétés	Populations cellulaires/enzymes ciblées ; effets observés
Anti-inflammatoire	Sur les mastocytes humains cutanés
Anti-radicalaire	Sur les fibroblastes cutanés humains
Cicatrisante	Sur les fibroblastes (extraits d'ulcère chronique de jambe)
Antiprurigineuse	
Stimulante des défenses naturelles de la peau	Les cellules de la peau augmentant la sécrétion de peptides antimicrobiens
Restructurante	La synthèse d'éléments essentiels de la barrière cutanée comme les filaggrines et les claudines sont observés
Protectrice	En diminuant l'adhésion de S. aureus à la surface de la peau

Anti-radicalaires	En protégeant l'ADN ; en stimulant la catalase et lesuperoxydedysmutase en cas d'exposition au stress oxydatif
-------------------	--

La composition en oligo-éléments des eaux thermales explique un grand nombre de leurs propriétés. En effet, cinq oligo-éléments essentiels ont un intérêt direct sur la peau : le sélénium, le cuivre, le manganèse, le zinc et le silicium[7].

- ❖ **Le silicium** : est un des oligoéléments essentiels à une activité directe sur la peau. Il aurait de plus un rôle dans la cicatrisation cutanée. Ainsi il présente dans toutes les eaux à propriétés dermatologiques : la richesse en silicium de l'Eau thermale explique son intérêt dans les pathologies dermatologiques telles que la dermatite atopique ou le psoriasis[7].
- ❖ **Le sélénium** : permet de lutter contre le vieillissement cutané, en stimulant la glutathion peroxydase, enzyme qui favorise l'élimination des radicaux libres. Le sélénium protège ainsi les kératinocytes des effets néfastes provoqués par des peroxydes organiques ou inorganiques. Il aurait également une action préventive sur le développement des cancers cutanés[8].
- ❖ **Le zinc** : Il stimule in vitro la prolifération des kératinocytes, des fibroblastes et augmente la production de collagène et d'élastine. Le zinc a également une action cicatrisante par action sur des métallo-enzymes impliquées dans la synthèse protéique de l'épidermisation[9].
- ❖ **Le cuivre** : intervient au niveau de la synthèse de kératine par oxydation des groupements sulfhydriles. Par ailleurs, il participe à la réparation cellulaire, en favorisant le turn-over du collagène [7].
- ❖ **Le manganèse** : active de nombreux systèmes enzymatiques nécessaires à la néoglucogénèse et au superoxydedismutase[7]. Son mécanisme d'action sur la peau est encore mal connu.

1.4. Les sources thermales algériennes :

L'Algérie est l'un des pays les plus riches aux eaux thermo-minérale avec plus de 202 sources dont la majorité se trouve à l'est du pays. Les sources thermales les plus minéralisées sont en relation directe avec les sédiments gypso-salins du Trias si répandu en Algérie[10]. Ce cas est rencontré à titre d'exemple à Hammam Melouane 29.42 gr/l, Hammam El Biban 15g/l, Hammam Salhine 9 g/l.

Huit stations thermales sont médicalisées [11] avec une neuvième récente. Elles se répartissent comme suit :

- Hammam Bouhrara(Tlemcen)
- Hammam Bou-Hadjar(Ain Temouchent)
- Hammam Bou-Hanifia(Mascara)
- Hammam Rabbi (Saida)
- Hammam Righa(Ain Defla)
- Hammam Guergour (Sétif)
- Hammam Meskhoutine (Guelma)
- Hammam Salihine (Biskra)
- Hammam Sidi Yahia (Biskra)

1.5. La source thermo-minérale de Hammam Salhine :



Figure1.1 :Hammam Salhine (Biskra)

La station thermale de **Hammam Salhine** est située dans la commune d'El Hamma, à **8 Km** de Biskra et à **140 m** d'altitude, cette localité se caractérise par un climat sec. Situé dans une région forestière au climat particulier, Hammam Salhine est fréquenté par de nombreux curistes. La température des eaux avoisine **43 °C**, elles sont sulfurées et chlorurées sodiques avec un débit de **65 L/s**. leur composition chimique leur confère des thérapeutiques indiquées pour les maladies rhumatismales, respiratoires et dermatologiques[11].

CHAPITRE 2

GENERALITES SUR LES EMULSIONS

2.1. Définition :

Une émulsion est une dispersion homogène sur le plan macroscopique, d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, où les deux sont non miscibles. Il s'agit donc d'une dispersion de gouttelettes de l'une des phases dans l'autre, on distingue :

- ❖ Un liquide sous forme de fines gouttelettes dispersées, discontinu ou « phase interne ».
- ❖ Un liquide dispersant, continu ou « phase externe ».

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) rajoute à cette définition que même la dispersion des cristaux liquides (la combinaison des propriétés à la fois d'un liquide conventionnel et d'un solide cristallisé) peut-être aussi définie comme une émulsion.

Pour que l'émulsion soit durable (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation cesse) il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant ou émulsifiant (Figure 2.1). Son rôle dans la préparation est de stabiliser le système en évitant les phénomènes de dégradation.

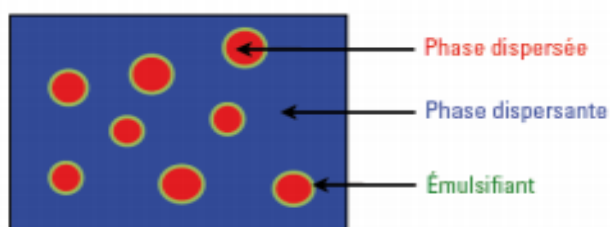


Figure 2.1 : Représentation d'une émulsion avec un émulsifiant [12].

Les deux phases sont non miscibles, généralement une hydrophobe et l'autre hydrophile [12].

2.2. Classification :

C'est la nature et la composition des deux phases de l'émulsion qui influencent sa classification. On parle de phase dispersée, discontinue ou interne pour désigner les globules et de phase dispersante, continue ou externe pour désigner la phase dispersée. On distingue des émulsions huile-dans-eau, lipophile-dans-hydrophile ou Oil-in-water (H/E ou L/H ou O/W) et des émulsions eau-dans-huile (E/H ou H/L ou W/O)[13].

2.2.1. Classification basée sur la nature de la phase dispersée :

La nature de la phase dispersée permet d'établir la différence entre :

2.2.1.1. Émulsion simple :

C'est un liquide monophasique dispersé dans un autre liquide (Figure 2.2), on distingue (Tableau 2.1)

-Émulsion simple : Il s'agit de gouttes d'eau dispersées dans l'huile.

-Émulsion inverse : Il s'agit de gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau.

Tableau 2.1 : Les deux types d'émulsions simples.

Sens de l'émulsion	Phase dispersée	Phase dispersante	Symbole
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Emulsion huile dans eau. ✓ Emulsion de type aqueux ✓ Emulsion à eau externe 	Lipophile	Hydrophile	L/H
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Emulsion eau dans huile ✓ Emulsion de type huileux ✓ Emulsion à huile externe 	Hydrophile	Lipophile	H/L

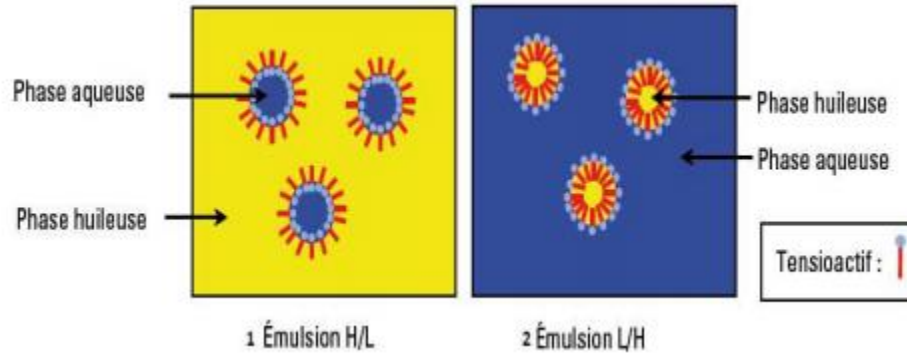


Figure 2.2 : Image démonstrative de deux types d'émulsion simple

2.2.1.2. Emulsion multiple :

Il s'agit d'une dispersion d'émulsions

- Emulsion H/L/H : C'est la dispersion d'une émulsion H/L dans une phase aqueuse.
- Emulsion L/H/L : C'est la dispersion d'une émulsion L/H dans une phase huileuse

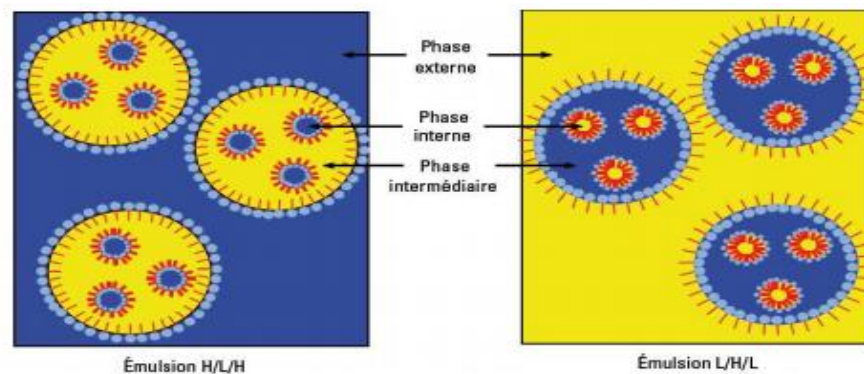


Figure 2.3 : Image démonstrative des deux types d'émulsion multiple.

2.2.2. Classification basée sur la taille des gouttelettes :

En fonction de la taille moyenne des gouttelettes de la phase dispersée, différentes émulsions peuvent être distinguées selon le tableau (2.2) ci-dessous [14] :

Tableau 2.2 : Classification basée sur la taille des gouttelettes.

Type d'émulsion	Taille des gouttelettes	Caractéristiques
Macro émulsion	1 à 10 μm	Un liquide immiscible dispersé dans un autre liquide sous forme de gouttes, une émulsion grossière à aspect blanc laiteux.
Microémulsion	0.1 à 1 μm	Emulsion blanche dont le diamètre varie entre 0.5-1 μm . Emulsion grise dont le diamètre varie entre 0.1-0.5 μm .
Nano-émulsion	$\leq 0.1\mu\text{m}$	La dispersion est doté d'une thermodynamique stable, transparente à semi-transparente

2.3. Principaux caractéristiques des émulsions :

2.3.1. Conductivité :

La nature de la phase externe et type d'émulsion peuvent être détectés par différentes techniques, notamment mesure de sa conductivité. Dans le cas d'une émulsion type H/E, la conductivité est directement liée à la conductivité et à la fraction volumique de la phase aqueuse continue. :

2.3.2. Granulométrie :

La granulométrie correspond à la taille des gouttelettes de la phase dispersée : distribution de taille et diamètre moyen. La distribution granulométrique est généralement monomodale (les diamètres se distribuent en un pic unique), dans certains cas, on observe des distributions bimodales. Si la distribution est resserrée, on parle d'émulsion homogène ou monodisperse, sinon d'émulsion hétérogène ou polydisperse.

2.3.3. Viscosité :

Le comportement rhéologique d'une émulsion est souvent complexe en raison de l'influence de nombreux paramètres inhérents à la structure (tailles et organisation des gouttes) ou aux composés chimiques utilisés. De nombreux modèles existent dans la

littérature qui relie la viscosité d'une émulsion à ses caractéristiques, mais ils sont pour la plupart de nature empirique et limités à des cas bien précis

2.4. Les instabilités des émulsions :

On peut distinguer plusieurs processus de déstabilisation représentés sur la (Figure 2.4) [12].

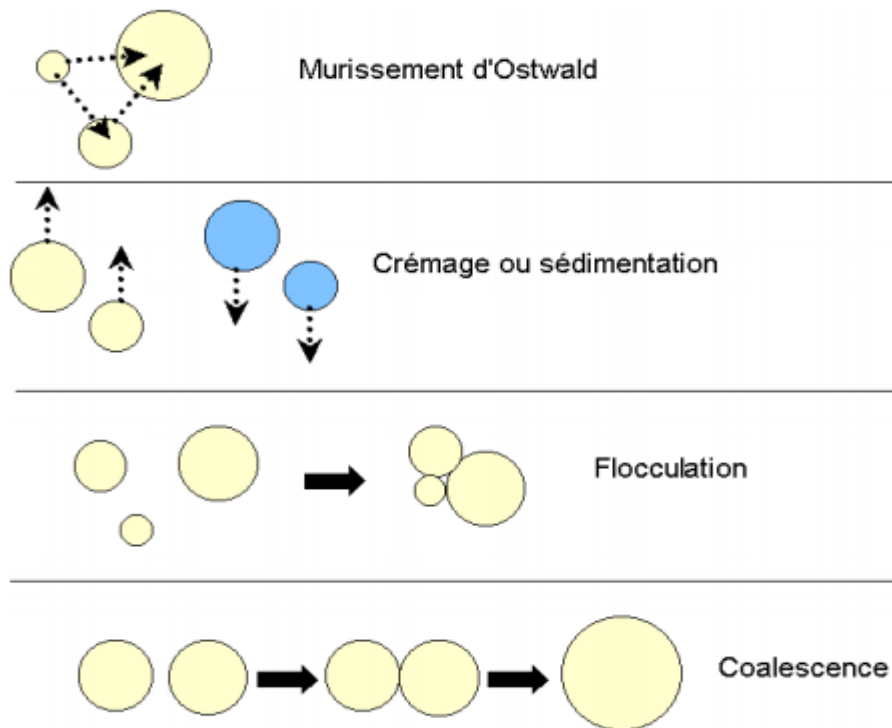


Figure 2.4 : Processus de déstabilisation d'une émulsion [15].

- **Le mûrissement d'Ostwald :** Correspond à la diffusion de la phase dispersée des petites gouttes vers les gouttes les plus grosses.
- **Le crémage, ou la sédimentation :** Est lié à une séparation des phases par différence de densité entre elles.
- **La flocculation :** Correspond à l'agrégation de gouttes sans rupture du film interfaciale, provoquée par la présence de forces attractives
- **La coalescence :** ce phénomène dépend de la tension interfaciale entre les deux phases liquides, où deux micelles se fusionnent se répète et conduit à la rupture définitive de l'émulsion par séparation des phases. (phénomène irréversible)

2.5. Les tensioactifs :

Une molécule possède des propriétés tensioactives lorsqu'elle est constituée de deux parties de polarités différentes : l'une constituée d'une chaîne hydrocarbonée qui présente un caractère hydrophobe ou lipophile ; l'autre présente un caractère hydrophile et contient des hétéroatomes (O, P, S ou N) (Figure 2.5).

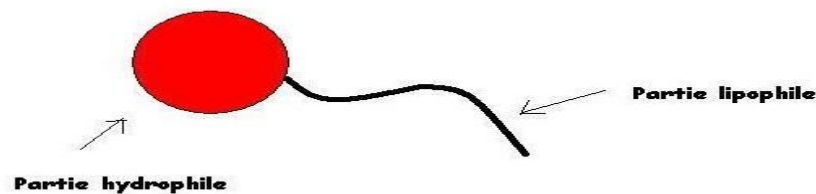


Figure 2.5 : Schéma d'une molécule tensioactive

Les tensioactifs sont utilisés dans la plupart des actes de la vie courante. L'application la plus connue est la détergence ainsi qu'en cosmétologie [14]. Ils sont classés en quatre groupes selon la nature de la tête polaire :

- ✓ Anioniques : Où les groupes polaires courants sont des carboxylates, sulfates, sulfonâtes ou phosphates.
- ✓ Cationiques : La plupart des tensioactifs cationiques sont à base d'atomes d'azote, en particulier ammoniums quaternaires.
- ✓ Non ioniques : Les composés tensioactifs non ioniques sont le plus souvent polyfonctionnels ; polyéthers (tensioactifs polyéthoxylés) ou polyols. Les polyéthers ont typiquement un groupe polaire constitué de 4 à 10 unités d'oxyde d'éthylène. Les tensioactifs à base de polyols les plus courants sont les esters de sorbitane, les alkyl glucosides et les poly glycérols esters. Les tensioactifs non ioniques, les plus utilisés dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique sont les esters de sorbitane, aussi appelés Span et Tween.
- ✓ Zwitterioniques : Ils comportent deux groupements ioniques de charges opposées. Ils sont par conséquent parfois classés comme non ioniques. [16]

CHAPITRE 3

GENERALITES SUR LA GOMME XANTHANE

3.1. Présentation du Xanthane :

Le xanthane est un polymère hydrophile épaississant largement utilisé dans l'industrie alimentaire ainsi que dans l'industrie cosmétique [17]. Il rentre dans la formulation des produits cosmétiques à une concentration comprise entre 0.2 à 1% [18] du fait de ses propriétés remarquables suivantes:

- Il est compatible avec de nombreuses espèces chimiques non-cationiques (tensioactifs, sels, conservateurs...), vue son caractère anionique très marqué.
- Sa dispersion et son hydratation dans l'eau froide sont favorisées par les charges répulsives portées par ses fonctions acides (pyruvate, carboxylate).
- Il est peu sensible à la température, à la dépolymérisation en milieu acide, aux forces ioniques élevées, aux enzymes et aux variations de pH sur une large gamme (3-9)[19],
- Il présente un caractère rhéofluidifiant marqué qui gouverne ses propriétés d'usage,
- Il peut présenter des propriétés filmogènes [17].

3.2. Origine du xanthane:

Le xanthane ou la gomme xanthane (GX) est obtenue par la fermentation aérobie de sucres par la bactérie **Xanthomonas campestris**(figure 3.1)[20]. La bactérie produit la gomme grâce à un organe spécifique à la surface de la cellule, et est ensuite sécrétée dans le milieu environnant. Le xanthane peut ensuite être précipité avec de l'alcool isopropylique afin de le récupérer. Puis, une succession d'étapes est nécessaire : séchage, broyage, purification, différents traitements..., afin d'obtenir le xanthane sous forme d'une poudre utilisable.

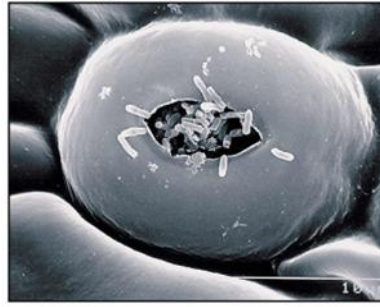


Figure 3.1 : Image microscopique de la bactérie Xanthomonas.

3.3. Structure du xanthane:

C'est un hétéro-polysaccharide de haute masse molaire ($1,5 \cdot 10^6$ - $5 \cdot 10^6$ g/mol) selon la fermentation. La chaîne principale est formée d'unités D-glucose liées en β (1 \rightarrow 4), tout comme la cellulose, et sur laquelle sont branchées des chaînes latérales. Il y a un branchement latéral tri-osidique tous les 2glucoses, composé d'un α -D-mannose, d'un acide β -D-glucuronique et d'un β -D-mannose terminal (figure 3.2). L' α -D-mannose est généralement acétylé sur le carbone 6, et environ 30 % des β -D-mannoses portent un groupement pyruvate chélatée entre les carbones 4 et 6 [21, 22].

La présence d'acide glucuronique et d'acide pyruvique confère à la gomme xanthane un caractère anionique marqué. Les contre-ions les plus couramment rencontrés sont Na^+ , K^+ et Ca^{2+} [23].

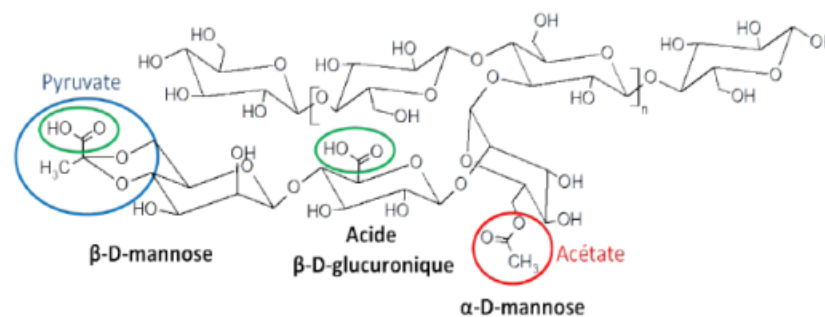


Figure 3.2 : Structure chimique du xanthane [24].

Trois fonctions apparaissent sur les cycles de la chaîne latérale du motif :

- ❖ Un groupement acétate sur le cycle le plus proche du squelette principal.
- ❖ Un acide glucuronique sur le cycle intermédiaire.
- ❖ Un acide pyruvique sur le cycle terminal.

La molécule du xanthane peut changer de conformation d'un état ordonné à un état désordonné à une température appelée « température de transition conformationnelle (T_m) ». Il peut être soit en conformation de double hélice [25] semblable à celle trouvée dans l'état cristallin avec les chaînes latérales repliées et alignées le long de la chaîne principale, soit en conformation pelote. La conformation du xanthane peut être caractérisée par la rhéologie et bien d'autres techniques de caractérisation.

La T_m du xanthane dépend de sa structure (teneur en groupements acétates et pyruvates et son poids moléculaire) ainsi que du pH et de la force ionique du milieu. Elle est généralement comprise entre 40 et 70°C. A une température $>T_m$, le xanthane est beaucoup plus flexible et une chute de viscosité du système est observée. Lors du refroidissement, le système se réorganise et adopte un nouvel état d'équilibre [24].

3.4. Propriétés du xanthane en solution aqueuse :

Le xanthane est purement hydrophile sans propriétés émulsifiantes [26]. Néanmoins, la présence de protéines, non liées, dans sa préparation contribuerait à lui donner une activité de surface [24].

La mesure de la tension de surface de solutions de xanthane est difficile car, à haute concentration, l'effet viscosifiant de la gomme conduit à une forte augmentation de la tension de surface. Néanmoins, une valeur de 60,8 N.m⁻¹ (25°C) a été mesurée, dans le cas d'une émulsion contenant 0,5% (en masse) de xanthane [27].

3.5. Influence du xanthane sur le comportement rhéologique d'une solution aqueuse :

L'essentiel des propriétés rhéologiques des agents de texture repose sur le comportement des macromolécules en milieu aqueux, notamment leur conformation, leur longueur de persistance et leur volume hydrodynamique [28].

La longueur de persistance est une propriété permettant de caractériser la rigidité d'un polymère linéaire, la longueur typique sur laquelle le polymère maintient sa forme malgré les déformations dues à l'agitation thermique, tandis que le volume

hydrodynamique représente le volume effectif en solution de la molécule du polymère solvatée et varie avec le polymère, le solvant et la température.

Le xanthane a une longueur de persistance très élevée (≈ 120 nm en solution aqueuse à 0,1 M de NaCl, [25]) : c'est donc un polymère semi-rigide qui a une influence sur le comportement rhéologique. Ces bâtonnets emprisonnent l'eau et ne peuvent pas pivoter, ce qui fige le liquide qui prend alors l'aspect d'un pseudo-gel.

La gomme xanthane confère ainsi à la solution des propriétés visqueuses : les molécules déployées, rigides et de grande taille, balayent un volume important en tournant, gênant ainsi la mobilité de la phase aqueuse. La viscosité est donc élevée, et ce, dès les basses concentrations ($< 1\%$) et augmente avec la teneur en gomme et en électrolytes. Les molécules de xanthane forment un « gel faible » à travers des liaisons hydrogènes et l'enchevêtrement du polymère. Cet enchevêtrement est d'autant plus important que la concentration en gomme est élevée.

Au-dessus d'une certaine contrainte, ces interactions sont progressivement bouleversées [29]. La viscosité apparente diminue alors rapidement sous l'effet d'une contrainte de cisaillement croissante, les bâtonnets semi-rigides du polymère s'orientant instantanément dans le sens du cisaillement. Cet alignement est d'autant plus marqué que le cisaillement est grand. De ce fait, la gomme xanthane a un comportement viscoplastique très marqué. Cet effet rhéofluidifiant, illustré sur la figure (3.3), est d'autant plus important que la concentration en gomme augmente [29]. Cette propriété est parfaitement et instantanément réversible.

Ainsi, les solutions de xanthane sont fortement rhéofluidifiantes possédant ou non un seuil d'écoulement[30]. Les mesures de viscoélasticité réalisées sur des solutions aqueuses de xanthane montrent que G' reste supérieur à G'' sur une large gamme de fréquences et que les modules viscoélastiques sont peu dépendants de la fréquence, notamment aux faibles fréquences[31] ; cela confirme que le xanthane en solution se comporte comme un gel faible.

Les propriétés rhéologiques d'une solution aqueuse de xanthane dépendent de la nature de ce dernier, du pH et de la température.

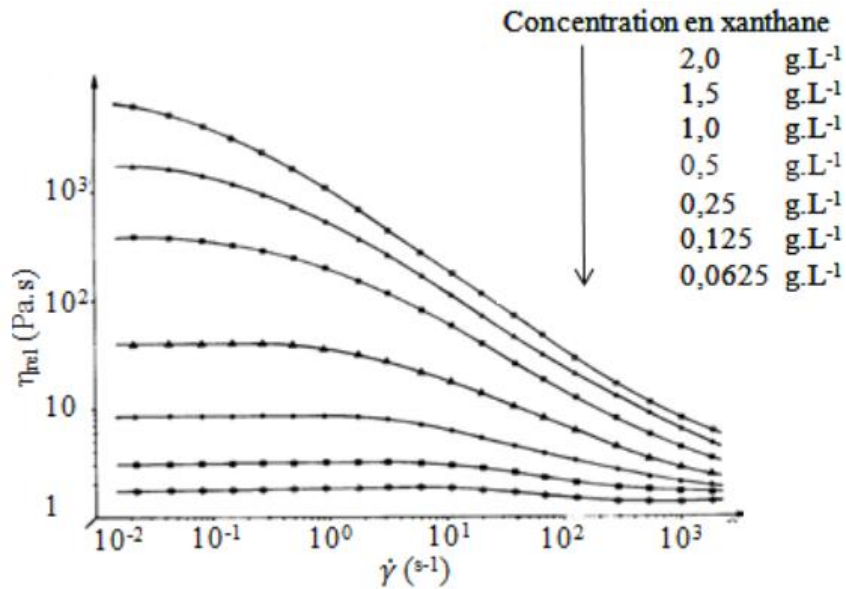


Figure 3.3 : Courbes d'écoulement de solutions de xanthane ($M_m = 7.105 \text{ g.mol}^{-1}$) à différentes concentrations dans 0,1 N de NaCl ($T=25 \text{ }^\circ\text{C}$) [32].

3.6. Influence de xanthane sur la taille et la structure d'une émulsion H/E :

Comme c'est mentionné précédemment (paragraphe 3.4), le xanthane ne possède pas de propriétés émulsifiantes et donc ne contribue pas (ou peu) à faire diminuer le diamètre des gouttelettes de la phase dispersée. De ce fait, les émulsions H/E contenant du xanthane peuvent avoir des tailles de **gouttelettes variables et des distributions monodisperses** ou polydisperses selon le système étudié [26, 29].

Le xanthane épaissit l'émulsion en augmentant la viscosité de la phase continue au même temps en diminuant la mobilité des gouttelettes. Ceci retarde la fréquence des collisions et donc réduit les risques de coalescence et autres phénomènes de déstabilisation. Il contribue ainsi à stabiliser le diamètre initial des gouttelettes [33].

Au-delà d'une certaine concentration, nommé concentration critique, le xanthane induit une floculation des gouttelettes d'huile et provoque la formation d'un réseau de gouttelettes de type gel tridimensionnel, schématisé sur la figure (3.4).

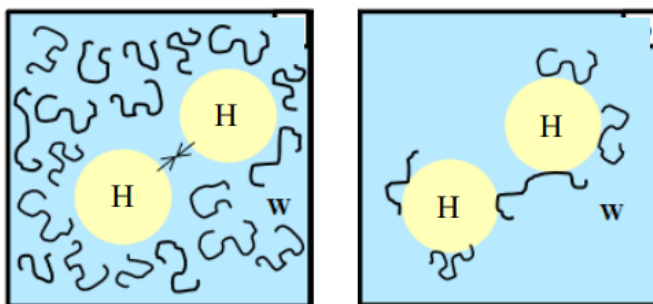


Figure 4.4 : Représentation schématique de la floculation d'une émulsion H/E induite par le xanthane[24].

En effet, des recherches ont été faites sur une série d'émulsions H/E avec des teneurs en xanthane variant de 0 à 0,5 %, où les émulsions contenant 0 % de xanthane ne présentent pas ou peu de floculation, les émulsions en contenant 0,02 à 0,15 % présentent une floculation limitée, les émulsions en contenant 0,2 % présentent une floculation intense menant à la formation d'un gel et les émulsions contenant 0,5 % de xanthane ne présentent pas (ou peu) de floculation [24].

CHAPITRE 4

MATERIEL ET METHODES

Nous allons proposer, dans ce chapitre, une méthodologie pour l'élaboration d'une émulsion stable, type H/E à base d'une eau de source fortement minéralisée et étudier son interaction avec les autres excipients, particulièrement le xanthane utilisé comme agent gélifiant et stabilisant de l'émulsion.

4.1. Matières premières :

Les matières premières utilisées sont illustrées dans le (Tableau 4.1)

Tableau 4.1 : Matières premières utilisées en formulation d'émulsion.

Matière première	Rôle	Quantité
Huile de Vaseline (HV)	Phase huileuse	15-40%
Tween (20) ® (HLB 16.7)	Tensioactif	1-2%
Span 60® (HLB 4.7)	Tensioactif	
Xanthane	Agent gélifiant	0.5-1%
Propylène glycol	Agent pro-pénétrant	15%
Urée	Agent humectant, hydratant	5%
Eau thermale de Salhine (Biskra, Algérie)	Milieu de dispersion	QSP

4.1.1. Eau thermale de Hammam Salhine(Biskra) :

Nous avons choisi comme liquide de dispersion, l'eau thermale de Hammam Salhine (Biskra). Les ETS's ont été collectées de la source thermale de Salhine dans la ville de Biskra (Nord-sud d'Algérie) et transportées réfrigérées au laboratoire. Les propriétés physiques et la composition chimique des ETS's sont résumées dans le 5tableau 4.2).

Tableau 4.2 : Paramètres physico-chimiques des eaux thermales Salhine[34]

Température (°C)	46
pH	6.9
Conductivité (µS/cm)	14370

Minéralisation (mg/L)	8900
Calcium Ca ⁺	280
Magnésium Mg ²⁺	47
Sodium Na ⁺	2943
Potassium K ⁺	100
Chlorure Cl ⁻	4190
Sulfate SO ₄ ²⁻	1220
Bicarbonate HCO ₃ ⁻	397
Nitrates NO ₃ ⁻	0.1
Silice SiO ₂ ⁻	25
Fer Fe	0.02
Manganèse Mn	0,0023
Zinc Zn	5
Cuivre Cu	1.5

Les ETS's ont été utilisées depuis plusieurs cycles pour le traitement de différentes maladies tel qu'en dermatologie en raison de leur composition chimique fortement minéralisée. Les ETS sont riches en sels minéraux et en oligo-éléments qui leur offrent des vertus thérapeutiques. Elles sont thermales avec une température d'émergence de 46°C, neutres d'un pH avoisinant la neutralité et égale à 6,9. Elles sont fortement minéralisées possédant un faciès chimiques chloruré sodique, et riches en éléments chimiques nécessaires au bon fonctionnement des cellules dermiques et à la régénération et à la protection de l'épiderme tels que : le sodium, le calcium, la silice, le fer, le zinc, le cuivre...

4.1.2. Xanthane :

La gomme Xanthane est un polysaccharide anionique naturel, soluble dans l'eau se présente sous forme colloïdale rigide qui adopte une structure double hélicoïdale cylindrique à l'état natif (température ambiante (25°C) et faible force ionique)[35]. Le Xanthane est un polymère rhéofluidifiant qui ne présente pas de contraintes normales significatives [36].

4.1.3. Urée :

L'urée est introduit dans la formulation pour ces propriétés humectantes et hydratantes. Le tableau (4.3) récapitule ces principales propriétés.

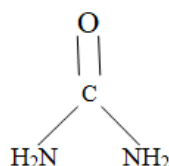


Figure 4.1 : La structure d'une molécule d'urée

Tableau 4.3 : Caractéristiques de l'urée

Formule moléculaire brute	CH ₄ N ₂ O
Apparence	Solide sous forme de cristaux, granules, blanc ou incolore à faible odeur d'ammoniac
État physique	Solide
Masse moléculaire	60,06
Densité	1,335 g/mL à 20 °C
Solubilité dans l'eau	516,00 g/L à 20 °C
Point de fusion	132,7 °C
Coefficient de partage	12,35
pH	7,2 solutions aqueuses à 10%
Inflammabilité	inflammable
Stabilité	stable

4.1.4. Tween 20 et Span 60 :

Le Tween 20 (Polysorbate) est un agent tensioactif non ionique et un émulsifiant souvent utilisé dans les aliments et les cosmétiques. Ce composé synthétique est un liquide jaune visqueux soluble dans l'eau. C'est un émulsifiant de type huile / eau ayant une valeur HLB = 16.7.

Le Span 60 (Sorbitanemonostéarate) est une poudre beige, soluble dans l'éthanol chaud, dans benzène et dans l'huile chaude. Il est légèrement soluble dans l'éther. C'est un émulsifiant de type eau / huile ayant une valeur HLB = 4.7. Il est principalement utilisé comme agent émulsifiant et stabilisateur dans les domaines de la médecine, de la cosmétique, de l'alimentation...

Les non-ioniques, les spans et les Tweens offrent de nombreux avantages par rapport aux tensioactifs ioniques, y compris une stabilité accrue, une flexibilité de formulation et une compatibilité plus large. Ils sont stables dans des acides doux, et des électrolytes et ne réagissent pas avec des ingrédients ioniques ou actifs. En combinant les Spans et les Tweens à différents ratios, les formulateurs sont capables de produire des systèmes avec une large gamme de HLB pour émulsifier la plupart des huiles et des cires qui requièrent un HLB, dit « HLBr ».

4.1.5. Propylène glycol :

On utilise le propylène glycol comme agent pro-pénétrant filmogène et conservateur. Le propylène glycol (PG) ou propane-1,2-diol, est un composé chimique de

formule $C_3H_8O_2$. C'est un liquide incolore, visqueux, sans odeur, à un goût légèrement amer, et une faible pression de vapeur [37]. Le propylène glycol est largement utilisé comme solvant et agent d'extraction [38].

Quelques propriétés physiques :

- point d'ébullition : 188,2 °C
- point d'éclair : 107 °C
- point de fusion : -59 °C

4.1.6. Huile de vaseline :

L'huile de vaseline est une des huiles minérales, obtenue par distillation du pétrole. C'est un liquide huileux transparent, incolore et visqueux, sans fluorescence à la lumière du jour. Elle est pratiquement insipide et inodore au froid, et a une faible odeur de pétrole lorsqu'elle est chauffée. L'huile de vaseline entre dans la composition de nombreuses dispersions à une concentration de 10 à 40%. Elles s'émulsionnent facilement, d'où l'obtention des produits de bonne stabilité [17].

4.2. Préparation de l'émulsion

4.2.1. Matériel utilisé pour la formulation des émulsions :

Tableau 4.4 : liste des équipements utilisés dans l'expérimentation et leurs marques.

Équipement	Marque	Laboratoire
Homogénéisateur	IKA ®T25 digital ULTRA-TURRAX®	LAFPC Université de Blida
Agitateur	VELP®SCIENTIFICA	LAFPC Université de Blida
Balance	OHRUS®	LAFPC Université de Blida

4.2.2. Choix du type d'émulsion à formuler :

On a choisi de formuler des émulsions aqueuses de type H/E pour leur bonne tolérance, leur fort pouvoir pénétrant (contrairement aux émulsions E/H qui est faible), grâce aux substances auxiliaires (les agents de surfaces mouillants et les émulsionnants) et puisqu'elles sont lavables à l'eau ce qui n'est pas le cas pour les émulsions E/H [39].

Les émulsions H/E subissent plus de métamorphoses du véhicule après application :

Le frottement provoque l'évaporation de la phase aqueuse et entraîne un effet rafraîchissant. Comme ces émulsions ne déposent pas de film huileux à la surface de la peau, elles peuvent libérer des matériaux lipophiles dans la peau aussi bien que des molécules solubles dans l'eau à partir de la phase continue.

4.2.3. Protocole expérimentale :

Deux phases sont préparées séparément, la phase huileuse et la phase aqueuse (les masses des excipients sont pesées pour chaque essai, comme indiqué, dans la matrice d'expériences).

La phase aqueuse a été préparée comme suit :

- Mettre une quantité appropriée d'eau thermale dans un bêcher.
- Mettre l'agitateur en marche et incorporer progressivement la quantité du Xanthane, continuer à bien agiter jusqu'à dissolution totale.
- Ajouter, sous agitation, le propylène glycol, l'urée et le Tween 20, jusqu'à dispersion totale.

Pour la phase huileuse, le mode opératoire est comme suit :

- Mettre la quantité appropriée de l'huile de paraffine dans un bêcher,
- Ajouter la quantité de Span 60 et mettre le mélange sous agitation à 70°C jusqu'à dissolution totale du tensioactif (Span 60).

Après avoir préparé les deux phases :

- Procéder au chauffage des deux phases au bain marie jusqu'à atteindre la température 70°C.
- Procéder à l'émulsification à l'aide d'une baguette en verre : la phase huileuse est versée lentement sous agitation manuelle à la phase aqueuse placée dans le bain-marie.
- A la fin de l'addition de la phase externe, retirer la préparation du bain-marie et continuer à agiter à l'air libre pendant 10min jusqu'au refroidissement du mélange.
- Homogénéiser le mélange à l'aide de l'homogénéisateur jusqu'à obtention d'une émulsion homogène.

La méthode de préparation de la formulation est représentée sur la figure 4.2.

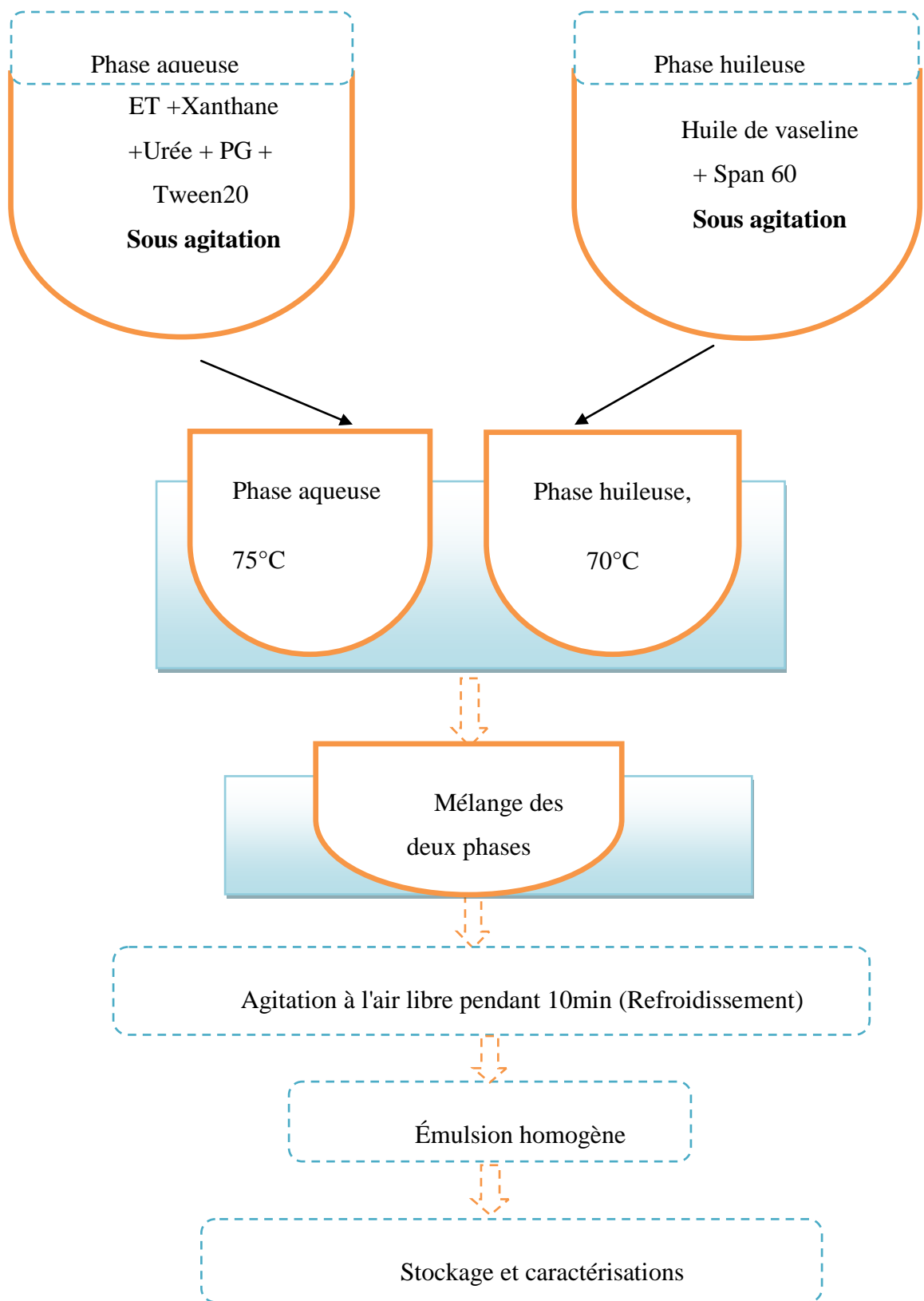


Figure 4.2 : schéma représentatif du processus de fabrication

4.2.4. Calcul de la quantité de Tween 20 et Span60 :

La quantité requise du Tween 20 et du Span 60 dans la formulation de chaque essai d'émulsion a été imposé en respectant l'équation (4.1), donnant le HLB du mélange de deux tensioactifs de HLB différent. Le but, étant de pouvoir obtenir une valeur de HLB qui satisfait aux propriétés requises de l'huile de vaseline en termes de balance lipophile hydrophile [40].

$$\mathbf{H. L. B. \text{ mélange}} = \frac{((\mathbf{H.L.B.émulsifiant A} \times \mathbf{Poids A}) + (\mathbf{H.L.B.émulsifiant B} \times \mathbf{Poids B}))}{\mathbf{Poids A + B}} \dots \quad (4.1)$$

Dans notre formulation, on a :

$$HLB_{Huiledevaseline} = 12$$

$$HLB_{Tween\ 20} = 16.7$$

$$HLB_{Span\ 60} = 4.7$$

$$\text{Donc : } HLB_{Huile\ de\ vaseline} = \frac{((HLB_{Tween\ 20} \cdot m_{Tween\ 20} + HLB_{Span\ 60} \cdot m_{Span\ 60}))}{m_{tensioactif}}$$

Avec : $m_{Tween\ 20}$: est la masse de Tween 20.

$m_{Span\ 60}$: est la masse de Span 60.

$m_{tensioactif}$: est la masse totale des tensioactifs (Tween 20+Span 60)

Tableau 4.5 : Concentration massique de Tween et de Span utilisé dans chaque essai de formulation de la matrice.

N° Essai	$m_{tensioactif}$ (g)	$m_{Tween\ 20}$ (g)	m_{Span60} (g)
1	1,2	0,9125	0,5875
2	1,2	0,9125	0,5875
3	1,2	0,9125	0,5875
4	1,2	0,9125	0,5875
5	3	1,825	1,175
6	3	1,825	1,175
7	3	1,825	1,175
8	3	1,825	1,175

9	2,25	1,36875	0,88125
10	2,25	1,36875	0,88125
11	2,25	1,36875	0,88125
12	2,25	1,36875	0,88125
13	1,5	0,9125	0,5875
14	3	1,825	1,175
15	2,25	1,36875	0,88125
16	2,25	1,36875	0,88125
17	2,25	1,36875	0,88125

4.3. Essais de la formulation

Le but de cette partie est l'optimisation des différentes proportions des composés entrant dans l'élaboration de la formulation. Pour cela, on utilise la méthode des plans d'expériences qui permet de planifier les essais de la formulation, de rationaliser le nombre d'essais et d'assurer la qualité des résultats.

4.3.1. Méthode des plans d'expériences

Dans ce travail, la méthode des plans d'expérience a été utilisée afin d'optimiser l'organisation des essais expérimentaux et obtenir un maximum de renseignements avec le minimum d'expériences et une meilleure précision possible sur les réponses calculées avec le modèle. On appelle les grandeurs d'intérêt qu'on mesure « réponses », ces derniers dépendent de plusieurs variables ou encore « facteurs »

La stratégie de planification expérimentale adéquate repose sur la Modélisation en Surface de Réponse, RSM, qui s'appuie sur l'utilisation d'un modèle réponse d'ordre 2. Le plan d'expériences emprunté est un Composite à face Centré, CCF, contenant 17 essais, dont trois répétitions au centre du domaine de variation. Trois facteurs de contrôle qui influent l'aspect, la stabilité et les propriétés rhéologiques de l'émulsion ont été choisis, ces facteurs sont les concentrations de l'huile de vaseline, $C_{Vaseline}$, de la gomme Xanthane, $C_{Xanthane}$ et la concentration des tensioactifs, C_{tensio} . Les autres facteurs (Propylène glycol, Urée) sont maintenus constants.

Trois facteurs centrés réduits (sans dimension) : X_1 , X_2 et X_3 , compris entre -1 et +1, sont associés respectivement aux trois excipients de contrôle : $C_{vaseline}$ dans la gamme [15%-40%], $C_{xanthane}$ dans le domaine [0.5%-1%] et C_{tensio} dans le domaine [1% - 2%].

Le modèle polynomial quadratique avec interaction proposé, s'écrit comme suit :

$$Y_i = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (4.1)$$

Avec : Y_i : représente la i ème réponse

a_i : représente le ième coefficient du modèle.

La matrice d'expérience CCF générée par le logiciel des plans d'expérience, Modde 6.0 UMETRIC, est représentée dans le (Tableau 4.6).

Tableau 4.6 : Matrice d'expérience du plan CCF appliqué pour la formulation d'émulsion à base d'eau thermale.

Exp No	X_1	X_2	X_3	Propylène glycol	Urée	Eau
1	-1	-1	-1	15	5	63
2	1	-1	-1	15	5	38
3	-1	1	-1	15	5	62,5
4	1	1	-1	15	5	37,5
5	-1	-1	1	15	5	61,5
6	1	-1	1	15	5	36,5
7	-1	1	1	15	5	61
8	1	1	1	15	5	36
9	-1	0	0	15	5	62
10	1	0	0	15	5	37
11	0	-1	0	15	5	49,75
12	0	1	0	15	5	49,25
13	0	0	-1	15	5	50,25
14	0	0	1	15	5	48,75
15	0	0	0	15	5	49,5
16	0	0	0	15	5	49,5
17	0	0	0	15	5	49,5

4.4. Caractérisation des émulsions :

4.1. Propriétés organoleptiques :

L'observation macroscopique des émulsions est un des tests d'acceptabilité de l'utilisateur. L'examen est pratiqué à l'œil nu directement sur les émulsions formulées. Les

principaux caractères observés sont : la couleur, l'aspect physique, la consistance et l'homogénéité de la préparation.

4.4.2. Type de l'émulsion :

Le sens de l'émulsion est déterminé par la méthode de mesure de la conductivité. La conductivité est utilisée pour distinguer les émulsions E/H de H/E. La conductivité électrique de l'émulsion est celle de sa phase aqueuse. Une émulsion du type H/E est plus conductrice que sa phase aqueuse tandis que celle du type E/H est beaucoup moins conductrice. La conductivité de la préparation a été mesurée à température ambiante (25°C) en utilisant un conductimètre (HANNA® instruments EC214) et elle est exprimée en micro Siemens ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

4.4.3. Essai à la centrifugation :

Une masse de 10 g de chaque émulsion est introduite dans un tube approprié à l'ultracentrifugeuse (SIGMA ® 3-30K). Elle est soumise à une centrifugation pendant 10 minutes à 3000 tr/min. Au terme de ce test, on note la présence ou non, du crémage ou de coalescence de l'émulsion.

4.4.4. Mesure du pH :

Trois lectures de la valeur du pH pour chaque essai ont été effectuées, après avoir étalonné le dispositif et nettoyé avec de l'eau distillée.

4.4.5. Taille des gouttelettes (granulométrie) :

L'examen microscopique est le premier essai effectué pour identifier les systèmes obtenus. Il constitue un excellent moyen pour suivre la stabilité de ces systèmes lors du vieillissement. Il permet de déterminer la taille, la forme et la répartition des particules de principe actif ou des globules d'une émulsion.

La taille des gouttelettes d'huile dispersées dans la phase aqueuse a été déterminée à l'aide d'un microscope optique (objectif x500) (ZEISS) équipé d'une caméra digitale. Une goutte d'émulsion (ni diluée, ni colorée) est déposée entre lame et lamelle, l'examen est fait immédiatement. Un logiciel d'acquisition et de traitement d'images (ImageJ) a permis de faire les mesures de la taille des gouttelettes.

4.4.6. Analyse rhéologique des émulsions :

Toutes les analyses rhéologiques ont été effectuées sur un rhéomètre à contrainte et à déformation imposées de marque MCR 302 Anton PaarPhysica (Anton Paar, GmbH, Germany). La géométrie utilisée est de type plan-plan avec $\phi = 25 \text{ mm}$ et $\epsilon = 1 \text{ mm}$. Les résultats expérimentaux sont traités par un logiciel Rheoplus US200.

Les courbes d'écoulement ont été obtenues par mesure de la contrainte de cisaillement en faisant varier la vitesse de cisaillement de 10^{-4} à 1000 s^{-1} à 20°C . Ces courbes sont exprimées en termes de viscosité de cisaillement apparente, η_{app} (Pa.s) en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}(\text{s}^{-1})$, ont l'allure caractéristique d'un fluide non-newtonien. Le

modèle de Carreau, d'écriture :
$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{(1 + (K\dot{\gamma})^2)^b}$$
 paraît adéquat pour les ajuster,

avec un coefficient de détermination, R^2 , proche de 1 et cela pour l'ensemble des essais. Ses paramètres caractéristiques sont : la viscosité à cisaillement nul, η_0 , la viscosité à cisaillement infini, η_∞ , l'exposant de Carreau, b et la constante de Carreau, k ,

4.4.7. Test de viscoélasticité en déformation oscillatoire

Le test de viscoélasticité en déformation permet d'évaluer la rigidité des émulsions formulées, de déterminer leurs propriétés mécaniques qui se déclinent par le module élastique (ou de conservation) G' et le module visqueux (de perte) G'' , en appliquant une rampe de déformation oscillatoire allant de 0,01 à 1000% à une fréquence de 1 Hz et à une température de 20°C .

4.4.8. Test de viscoélasticité en fréquence :

Le test de viscoélasticité en fréquence permet d'évaluer la stabilité des émulsions. Le test est effectué en utilisant une fréquence allant de 100 à 0.01 Hz à une déformation fixe de 0.1% et à une température de 20°C .

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSION

Cette étude a pour but d'identifier l'effet propre de la concentration des excipients et de leurs interactions sur les propriétés physicochimiques et sensorielles d'une émulsion dermo-cosmétique et d'établir des relations entre ces différentes caractéristiques. Pour cela, 17 essais d'émulsion de type H/E, de la matrice d'expériences générée par le logiciel MODDE 6.0, dont trois répétitions, ont été formulés et caractérisés.

Dans cette partie nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus, suite à la caractérisation physico-chimique et rhéologique des émulsions.

5.1. Propriétés organoleptiques :

Les émulsions formulées ont un aspect bien différencié entre : opaque ($X_1 = +1$), onctueux ($X_1 = 0$) et liquide ($X_1 = -1$). Cet aspect macroscopique paraît clairement conditionné par la concentration du xanthane. Toutes les préparations d'émulsions étaient bien homogénéisées, d'une couleur blanchâtre.

5.2. Type de l'émulsion :

La conductivité d'une émulsion est relativement importante pour une émulsion aqueuse, et beaucoup plus faible pour une émulsion huileuse. La méthode de préparation des émulsions a bien été choisie pour obtenir des émulsions type H/E, cela a été vérifié par la mesure de la conductivité des essais formulés. Les valeurs de la conductivité des formulations d'émulsion, listés au tableau (5.1), sont comprises entre 460-3390 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sachant que l'eau utilisée dans la formulation est une eau fortement minéralisée (ETS) d'une conductivité de 10960 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La forte charge ionique des essais d'émulsion est dû à la forte charge ionique de la phase dispersante qui est l'ETS, ce qui classe les émulsions formées comme H/E. Les conductivités mesurées les plus faibles ont été celles des essais formulés avec une $C_{\text{huile de vaseline}} = 40\%$ (en masse).

5.3. Essai à la centrifugation :

Les résultats de l'essai à la centrifugation sont illustrés au tableau (5.1). Seuls les essais E1 et E5 étaient instables, où une petite séparation de phase a été remarquée. Cette

instabilité n'a pas une relation à un seul paramètre est peut-être due à l'ensemble des facteurs.

5.4. pH des essais :

Les résultats obtenus montrent que les valeurs du pH des différentes formulations sont relativement constantes, comprises entre ($6.68 \leq \text{pH} \leq 7.32$) et sont regroupées dans le tableau (5.1). Ce pH neutre est conditionné par le pH de l'eau thermale de Salhine et peut influencer positivement le pH de la peau qui est de 5[41].

5.5. Examen microscopique :

Les émulsions formulées ont été examinées à l'aide d'un microscope optique, la figure (5.1) présente un micrographe typique de l'essai 14. On observe bien la phase grasse parfaitement dispersée sous forme de gouttelettes dans la phase aqueuse continue avec une taille homogène, ce qui indique que le système est mono dispersé.

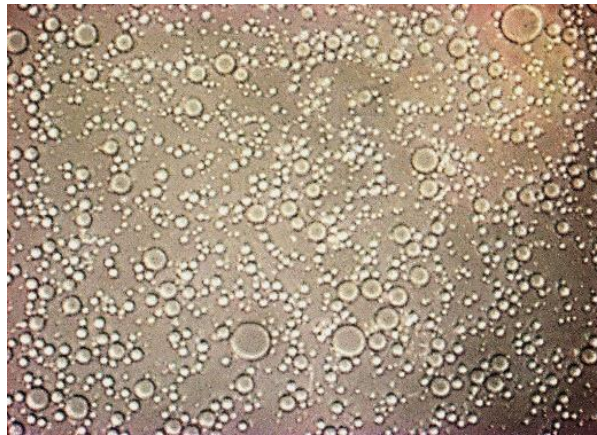


Figure 5.1: Micrographe de l'essai 14 au grossissement X500

Des mesures en granulométrie ont été réalisées par le module du logiciel ImageJ. Notre choix a été porté sur la représentation des résultats du diamètre de la population la plus fréquente et donc la plus nombreuse, qui est défini comme étant le mode (sur le tableau (5.1)). La distribution granulométrique typique d'un des essais formulés est donnée sur la figure (5.2), sous forme d'un histogramme. On observe sur cette figure que la dispersion en nombre en fonction du diamètre est de type monomodal, du fait que toutes les tailles font partie de la même décade, à savoir $\sim 10^0 \mu\text{m}$. Aussi, peut-on considérer que les émulsions sont des systèmes monodispersés.

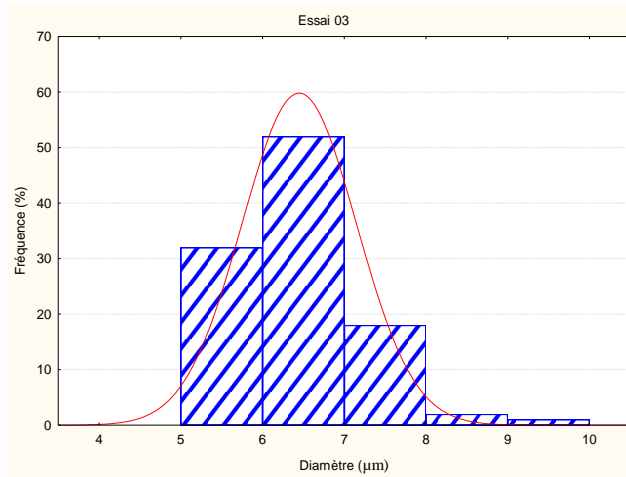


Figure 5.2: Distribution granulométrique typique en nombre(sous forme de fréquence %) en fonction de la taille des gouttelettes. Essai 03

Tableau 5.1 : Résultats expérimentaux des caractérisations physico-chimiques de 17 essais d'émulsion de la matrice.

Essai	X ₁	X ₂	X ₃	Stabilité	pH	Conductivité (µS/cm)	Granulométrie (µm)
1	-1	-1	-1	-	7.37	3390	7,5
2	1	-1	-1	+	7.27	900	7,6
3	-1	1	-1	+	7.18	2950	6,4
4	1	1	-1	+	6.68	700	7,7
5	-1	-1	1	-	7.05	2390	6,1
6	1	-1	1	+	6.89	1030	6,1
7	-1	1	1	+	6.70	1430	6,0
8	1	1	1	+	6.85	460	6,9
9	-1	0	0	+	7.35	2400	6,2
10	1	0	0	+	7.16	700	5,6
11	0	-1	0	+	7.09	2240	6,1
12	0	1	0	+	6.96	1670	7,4
13	0	0	-1	+	7.25	1520	7,7
14	0	0	1	+	7.02	1330	6,7
15	0	0	0	+	7.14	1360	8,3
16	0	0	0	+	6.77	1200	6,4
17	0	0	0	+	7.19	1300	6,9

Séparation de phase (+) ; pas de séparation de phase (-)

5.6. Etude rhéologique des émulsions :

La figure (5.3) montre une courbe typique des courbes d'écoulement des émulsions formulées. Cette courbe exprime la variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement, $\eta_{app} = f(\dot{\gamma})$. Son ajustement par le modèle structural de Carreau

d'écriture: $\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{(1 + (K\dot{\gamma})^2)^b}$, semble bien expliquer les deux régions newtoniennes

et le comportement intermédiaire rhéofluidifiant. D'ailleurs, les valeurs du coefficient de détermination, R^2 , de tous les essais sont proches de 1. Vu que la valeur de l'exposant b fluctuait aux alentours de 0.43, on l'a considéré comme constante. Les valeurs des trois paramètres caractéristiques, η_0, η_∞ , et K sont insérées dans le tableau (5.2) de la matrice d'expériences.

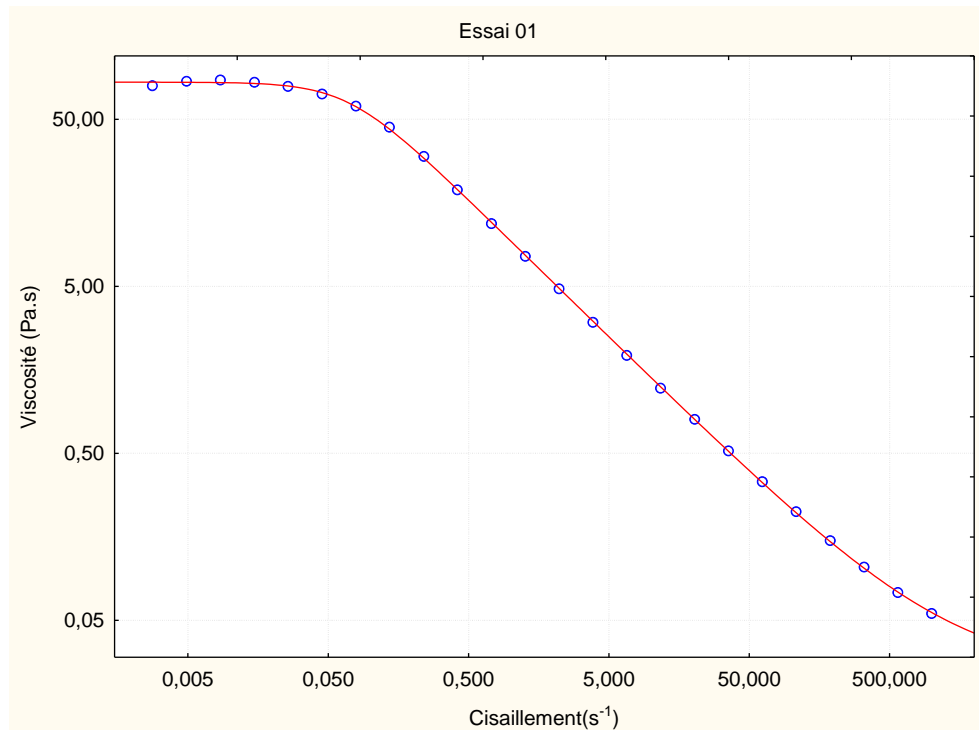


Figure 5.3 : Courbe d'écoulement typique de l'essai 01 ajustée par le modèle de Carreau.
T=20°C

5.7. Comportement viscoélastique des émulsions:

L'étude des propriétés viscoélastiques dans émulsions est essentielle pour comprendre les relations entre la microstructure et les propriétés rhéologiques. Examiner leur comportement aux amplitudes plus élevées est nécessaire pour déterminer leurs propriétés lorsqu'elles sont soumises à des déformations plus intenses et fournit notamment des informations quant à leurs différences structurelles

La figure (5.4) illustre l'évolution typique des deux modules G' et G'' , d'un des émulsions du plan d'expériences, en fonction de la déformation. Dans le domaine du LVE, on remarque que $G' > G''$. Donc les émulsions exhibent le comportement d'un solide

viscoélastique. Hors LVE, G' commence à diminuer pour intercepter G'' au point de gel ($G' = G''$). Au-delà de ce point, G'' devient supérieur à G' . En conséquence, le comportement viscoélastique cède la place au comportement d'un liquide à déformation plastique qui n'est récupérable que partiellement.

Les valeurs des trois paramètres rhéologiques G' , G'' , τ_{seuil} du point gel sont consignées dans le tableau (5.2). Les autres courbes de déformation des différents essais qui sont tous similaires, sont présentées en Annexe 3.

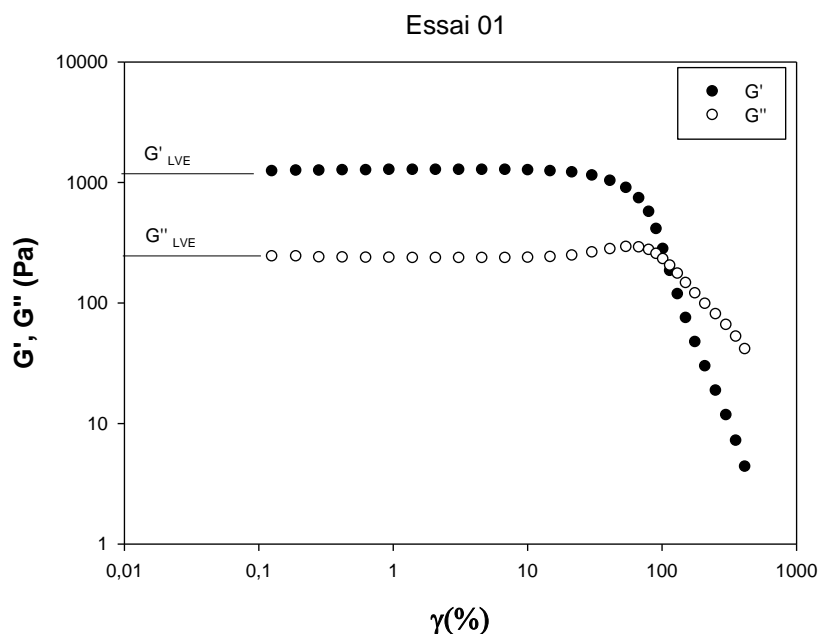


Figure 5.4 : Variation des deux modules de conservation G' et de perte G'' typique de l'émulsion en fonction de la déformation. $T=20^{\circ}\text{C}$

5.8. Propriétés viscoélastiques en balayage de fréquence des émulsions:

Sur la figure (5.5) est présentées des courbes typiques de l'évolution des modules G' et G'' , dans la plage de fréquence de 0.01 à 1000 rad/s. La déformation de cisaillement a été fixée à 0.1%, pour s'assurer que les expériences s'effectuent dans le domaine du LVE (linear Viscoelastic region). Sur cette figure, nous avons également présenté l'évolution de la viscosité complexe. A noter que cette dernière est différente de la viscosité en régime continu, par le fait qu'elle est mesurée en régime oscillatoire et qu'elle ne peut être comparable que pour une fréquence qui tend vers zéro.

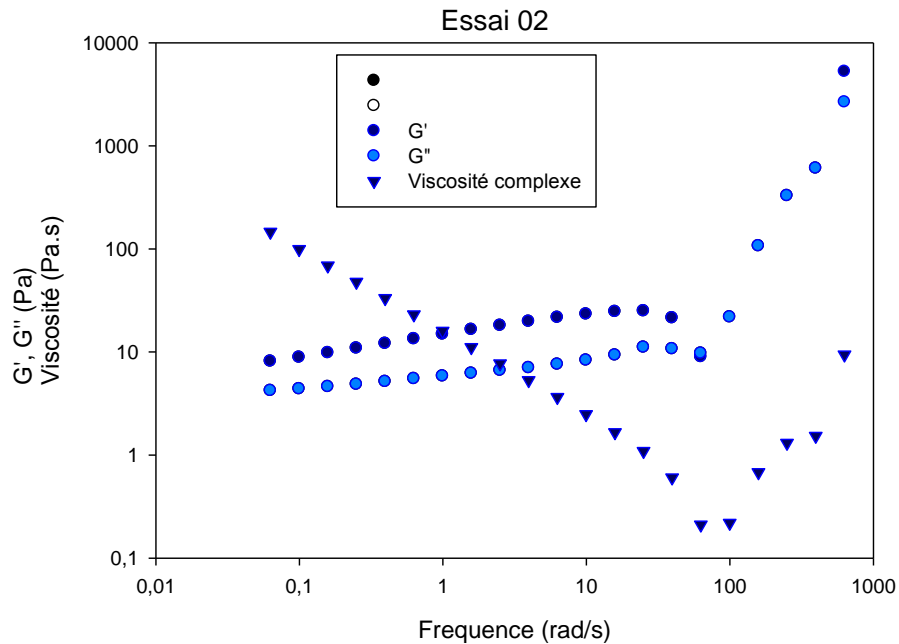


Figure 5.5 :Comportement viscoélastique en rampe de fréquence typique d'une des émulsions, $T=20^{\circ}\text{C}$.

Remarquant que le module de conservation G' est supérieur au module de perte G'' et ce dans tout le domaine de la fréquence. Ceci impose le caractère gel de l'émulsion [42], ce qui lui confère une certaine plasticité, à savoir la présence de la contrainte seuil, τ_0 . D'ailleurs, la viscosité complexe tend vers l'infini aux fréquences très basses, ce qui confirme ce résultat de plasticité.

Néanmoins, on remarque l'absence du palier au niveau du module de conservation aux faibles fréquences et même une diminution qui laisse présager une instabilité potentielle dans le long terme, ce qui est concordant sur le plan thermodynamique, où l'on considère que les émulsions sont des systèmes métastables.

Tableau 5.2 :Matrice d'expériences du plan CCF contenant les facteurs et réponses des 17 essais d'émulsions formulées.

Exp No	Facteurs			Paramètres de Carreau caractéristiques du comportement visqueux de l'émulsion à 20°C			Paramètres caractéristiques du comportement viscoélastique de l'émulsion à 20°C		
	X_1	X_2	X_3	$\log\eta_\infty$ (Pa.s)	$\log\eta_0$ (Pa.s)	K	G'_0 (KPa)	G''_0 (KPa)	τ_0 Pa
1	-1	-1	-1	0,024294	83,5394	14,29	18,6	6,65	12,43
2	1	-1	-1	0,124347	1052,67	166,61	98,5	31,8	26,36
3	-1	1	-1	0,029664	441,733	22,02	79,3	19,6	40,59
4	1	1	-1	0,034431	1678,64	43,36	320	84,8	86,27
5	-1	-1	1	0,019831	620,877	252,98	23	8,18	12,79
6	1	-1	1	0,167749	486,601	59,17	101	34,5	24,62
7	-1	1	1	0,041135	556,122	33,65	81,1	19,7	34,19
8	1	1	1	0,073303	6264,94	276,19	225	55,6	77,82
9	-1	0	0	0,028615	221,414	122,72	40,5	11,7	22,11
10	1	0	0	0,124185	846,999	319,22	121	35,5	43,41
11	0	-1	0	0,059712	201,858	161,67	49,7	16,6	18,11
12	0	1	0	0,117925	1435,45	171,45	170	46,2	59,45
13	0	0	-1	0,050058	442,837	204,88	79,7	22,7	31,69
14	0	0	1	0,077112	479,274	200,11	85,3	24,9	31,14
15	0	0	0	0,050486	547,887	203,64	113	32,9	38,66
16	0	0	0	0,04627	730,963	39,09	152	42,1	38,24
17	0	0	0	0,072169	407,389	185,15	75,7	22,3	28,88

5.9. Modélisation en surface de réponses

Les réponses retenues sont celles qui représentent les propriétés rhéologiques et la conductivité des émulsions formulées. La qualité, au sens statistique, des modèles PLS, est conditionnée par l'évaluation de quatre paramètres : Le coefficient de détermination, R^2 qui mesure le pourcentage de la variation de la réponse expliquée par le modèle. Le coefficient de prédiction, Q^2 mesure le pourcentage de la puissance prédictive du modèle ; lorsque $Q^2 \geq 0.7$, le modèle aurait une bonne capacité de prédiction et les erreurs de prédiction seront faibles. Le troisième paramètre est caractéristique de la validité du modèle PLS, « Model Validity » Lorsque sa valeur est supérieure à 25%, l'erreur du modèle est dans la même plage que l'erreur pure et donc le modèle est intéressant est exploitable. Le dernier paramètre, « Reproducibility » mesure la variation de la réponse dans les mêmes conditions (erreur pure) par rapport à la variation totale de la réponse.

Avant d'entreprendre la détermination des iso-contours, par exploitation des modèles en surface de réponses, nous avons analysé les corrélations potentielles ($R \geq 0.7$) entre les différentes caractéristiques pour ne tenir compte que celles qui sont indépendantes. La matrice de corrélation réponse-réponse est montrée dans le tableau (5.3).

Tableau 5.3: Matrice de corrélation réponses-réponses.

	$Log \eta_0$	LogK	$Log G'_0$	$Log G''_0$	$Log \tau_0$	$Log \eta_\infty$
$Log \eta_0$	1.00	0.38	0.80	0.79	0.79	0.37
LogK	0.38	1.00	0.15	0.18	0.11	0.42
$Log G'_0$	0.80	0.15	1.00	0.99	0.94	0.50
$Log G''_0$	0.79	0.18	0.99	1.00	0.90	0.56
$Log \tau_0$	0.79	0.11	0.94	0.90	1.00	0.32
$Log \eta_\infty$	0.37	0.42	0.50	0.56	0.32	1.00

Plusieurs réponses sont dépendantes, avec des coefficients de corrélation très élevés, ce sont entre:

- $Log \eta_0$ et $Log G'_0$, $Log G'_0$ et $Log G''_0$, $Log \eta_0$ et $Log \tau_0$

De ces corrélations, on déduit qu'il existe une seule réponse qui peut les représenter, soit le paramètre « module de conservation, G'_0 . Les autres sont dépendantes et donc ignorées pour la suite de l'étude de modélisation RSM.

Reste, deux réponses significativement indépendantes à savoir, la viscosité aux taux de cisaillement infini, de l'émulsion, $\text{Log}\eta_\infty$ et la constante du modèle de Carreau, $\text{Log}K$. Ces réponses feront l'objet d'un traitement de modélisation RSM, à l'instar du $\text{Log}G'_0$.

5.10. Analyse statistique des modèles en surface de réponses

La figure (5.6) illustre le pourcentage des quatre indicateurs de la qualité, au sens statistique, des modèles RSM, à savoir, R^2 , Q^2 , Model Validity (Mv) et Reproducibility (Rp). Il apparaît clairement que la qualité des deux modèles RSM, $G'_0(X_1, X_2, X_3)$, $\text{log}\eta_\infty(X_1, X_2, X_3)$, sont satisfaisantes à part le Q^2 du modèle $K(X_1, X_2, X_3)$ qui est très faible ce qui ne permet pas de l'exploiter. Les équations polynomiales (équations (5.1)-(5.2)) ont été déterminées par la méthode PLS.

$$\begin{aligned} \log \eta_\infty = & 0,06894 + 0,03003X_1 - 0,00711X_2 + 0,008711X_3 - 0,00138(X_1)^2 + \\ & 0,00465 (X_2)^2 - 0,00519 (X_3)^2 - 0,01726 (X_1)(X_2) + 0,00618(X_1)(X_3) + \\ & 0,000695(X_2)(X_3) \end{aligned} \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Log}G'_0 = & 97,6151 + 49,2164 X_1 + 46,5023 X_2 - 6,56578X_3 - 2,32081(X_1)^2 + \\ & 14,4875(X_2)^2 - 1,29524 (X_3)^2 + 17,4441 (X_1)(X_2) - 7,60728(X_1)(X_3) - \\ & 7,89352(X_2)(X_3) \end{aligned} \quad (5.2)$$

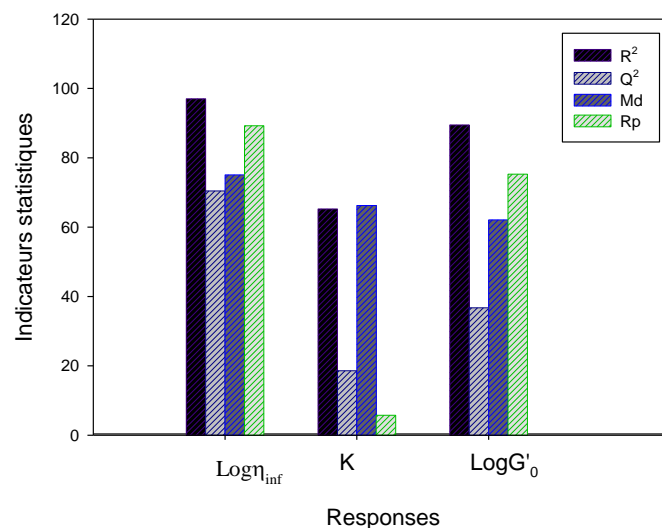


Figure 5.6 : Histogramme illustrant les valeurs des quatre indicateurs de la qualité au sens statistique des trois modèles RSM.

5.11. Etude des contours iso-réponse:

5.11.1 Pour une concentration minimale en huile de vaseline X_1 :

Contours iso- $\text{Log}G'_0$:

Pour ces contours, il apparait clairement que leur évolution suit exclusivement l'axe du xanthane. Et donc, pour une concentration minimale d'huile de vaseline, on est certain que le xanthane remplit sa mission en tant qu'agent viscosifiant même pour ses niveaux les plus hauts. Aussi, ce polysaccharide peut contribuer à la stabilité de l'émulsion par des interactions hydrodynamiques. Quant- aux tensioactifs, mélange du span et du tween, leur contribution sur l'élévation de la rigidite de l'émulsion est quasiment nulle.

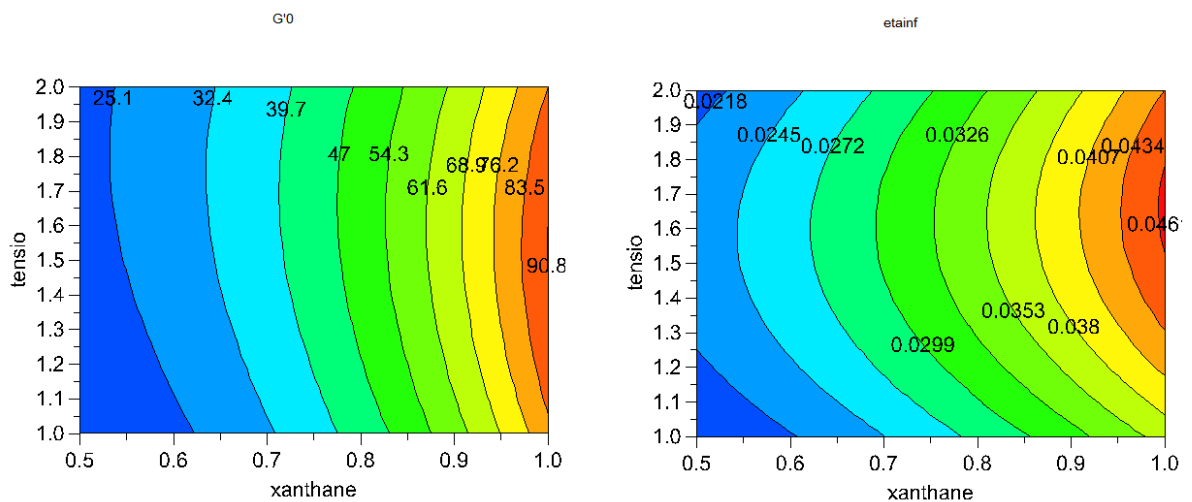


Figure 5.7 : Contours- iso-réponses de $\log \eta_{\infty}$, K et G'_0 pour un niveau minimal de la concentration en huile de vaseline (X_1).

Contours iso- $\log \eta_{\infty}$: Avec la même tendance des contours iso- $\text{Log}G'_0$, L'évolution des iso- $\log \eta_{\infty}$ semblent également être sensible exclusivement au xanthane. Ceci montre à quel point les macromolécules de ce polysaccharide résistent à l'écoulement, même pour des cisaillements extrêmes qui sembleraient camoufler l'effet des gouttelettes huileuses qui sont aussi des éléments dispersés, se trouvant dans la phase continue, au même titre que les macromolécules du xanthane.

En résumé, pour une fraction volumique la plus basse en huile de vaseline, c'est le xanthane qui conditionne le comportement des émulsions tant qu'au repos qu'aux cisaillements extrêmes.

- Les émulsions les plus consistantes, présenteraient une valeur du module de conservation de l'ordre de 90 Pa, et donc seraient très épaisses.
- Leur viscosité, sous cisaillement extrêmes, à l'image d'un étalement sur une peau, serait de l'ordre de 0,04 Pa.s, soit 40 fois plus grande que la viscosité de l'eau. Cet ordre de grandeur est très intéressant, dans le sens où l'utilisateur, ou le patient appréciera la crème pour son étalement très aisé.

5.11.2 Pour une concentration maximale en huile de vaseline X_1 :

Contours iso- $\text{Log}G'_0$:

Pour ces contours, On retrouve le même scénario, par rapport au cas d'une quantité minimale de l'huile de vaseline. Vraisemblablement, malgré l'augmentation de cet ingrédient à sa valeur maximale, à 40%, le xanthane a maintenu son effet exclusif sur le module de conservation G' et par la même sur toutes propriétés rhéologiques, en repos (cisaillement nul). Autrement-dit, on peut augmenter la concentration de la phase huileuse dans l'émulsion, sans risque de voir le xanthane ne pas pouvoir remplir sa fonction, en tant qu'agent viscosifiant. D'ailleurs, les valeurs maximales enregistrées de G'_0 sont au voisinage 230 Pa, soit 2,5 fois plus importante que le cas où la concentration de l'huile était à 15%. Ceci démontre la synergie entre l'augmentation des gouttelettes huileuses et la concentration du biopolymère. Selon la bibliographie [24], lorsque la concentration de ce polysaccharide est importante, il floccule les gouttelettes. La floculation permet de générer une inter-connection entre-gouttelettes, ce qui va renforcer la structure et la rendre, à l'échelle macroscopique, plus rigide.

Contours iso- $\log\eta_\infty$: Pour ces contours, associés à un niveau max de l'huile, nous assistons à une inversion totale de l'effet du xanthane sur la viscosité de l'émulsion aux cisaillements extrêmes. L'accroissement du xanthane fait diminuer cette viscosité. Le tensioactif, par contre, paraît inerte par rapport à cette tendance. Toutefois, remarquant que les valeurs de η_∞ varient de 0.1 à 0.16 Pa.s, on peut déduire que ce domaine de variation n'est finalement pas significatif, du fait qu'il est contenu dans la même décade. Aussi, on peut spéculer, sans trop dévier de ce contexte, que les viscosités, sous cisaillement maximal sont les mêmes, et cela pour quel que soit la concentration du xanthane. Autrement dit, c'est l'huile, avec sa fraction volumique importante (40%) qui conditionne cette viscosité.

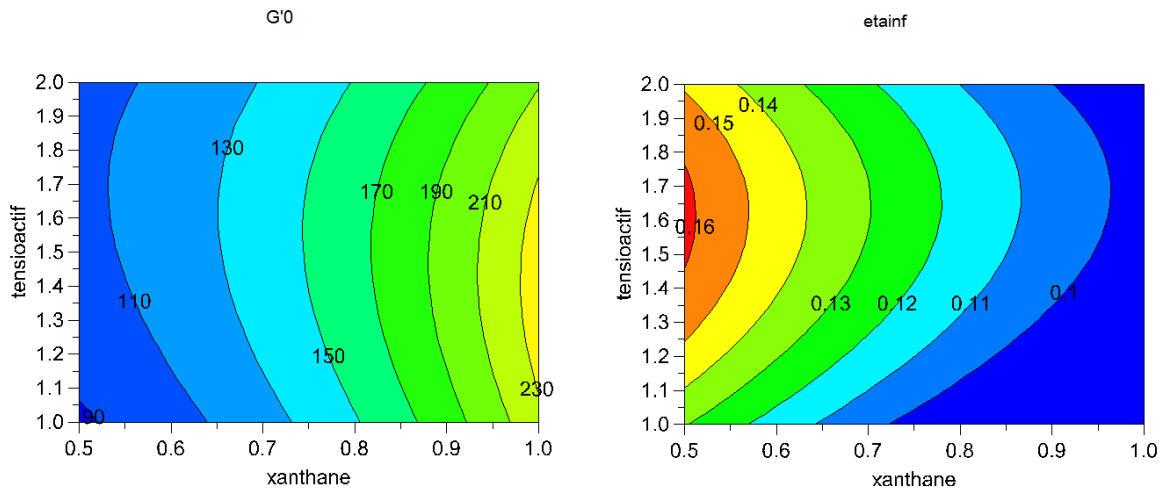


Figure 5.8 : Contours- iso-réponses de $\log \eta_{\infty}$, K et G'_0 pour une concentration maximale en huile de vaseline (X_1).

En résumé : Pour une fraction volumique importante d'huile, de 40%, le xanthane assure toujours son rôle d'agent viscosifiant et a pu rehausser l'épaississement de la crème, par floculation des gouttelles huileuses. Cette fraction volumique est responsable de la viscosité que prend l'émulsion sous cisaillement maximal, à l'image d'un étalement sur une peau.

CONCLUSION

L'utilisation de la méthode des plans d'expériences a permis une rationalisation des essais et optimisation du procédé de fabrication avec un minimum d'expériences, peu de temps et un maximum d'informations crédibles concernant l'influence des facteurs.

L'examen macroscopique des émulsions obtenues avec la combinaison de deux tensioactifs permet d'obtenir une distribution homogène de la taille des gouttelettes. L'essai à la centrifugation a montré que les émulsions à différentes concentrations de tensioactifs sont stables à l'exception de l'essai 1 et 5. La conductivité des émulsions a confirmé que les émulsions formulées sont de type H/E et d'une conductivité élevée due à la forte minéralisation de l'eau thermale de Salhine.

La caractérisation rhéologique, et morphologique du produit a permis d'évaluer les facteurs qui sont susceptibles d'avoir un rôle sur la formule et de connaître avec précision l'importance de chaque constituant sur la formule proposée.

La minéralisation de l'eau thermale n'a pas eu un effet remarquable sur le rôle des autres excipients. Le polysaccharide utilisé a permis d'augmenter la viscoélasticité et la viscoélasticité des émulsions en influant positivement leur stabilité.

Références

1. Fekraoui, A., *Caractéristiques géochimiques des eaux géothermales de la région d'Oran*. Revue des Énergies Renouvelables CER, 2007. **7**: p. 75-80.
2. Henri, B., *Le thermalisme jadis, aujourd'hui et demain: Michel Jaltel, La Santé par les Eaux. 2000 ans de thermalisme*. Revue d'histoire de la pharmacie, 1984. **72**(262): p. 288-289.
3. Nedjâi, R., *Étude hydrogéologique et hydrochimique des eaux thermales du centre algérien (Nord)*. 1987, Université Scientifique et Médicale de Grenoble.
4. SCHWENKE, A., *DE L'USAGE DE L'EAU THERMALE EN NEBULISEUR*, in *PHARMACIE*. 2007, HENRI POINCARÉ - NANCY 1.
5. Bernstein, J.E., *Dermatologic aspects of mineral water*. Clinics in dermatology, 1996. **14**(6): p. 567-569.
6. Halevy, S. and S. Sukenik, *Different modalities of spa therapy for skin diseases at the Dead Sea area*. Archives of dermatology, 1998. **134**(11): p. 1416-1420.
7. LECCIA, M., M. RICHARD, and A. FAVIER, *Intérêt des oligo-éléments en cosmétologie*. Journal de médecine esthétique et de chirurgie dermatologique, 1993. **20**(79): p. 175-178.
8. Clark, L.C., et al., *Effects of selenium supplementation for cancer prevention in patients with carcinoma of the skin: a randomized controlled trial*. Jama, 1996. **276**(24): p. 1957-1963.
9. Strauss, J.S. and A.M. Stranieri, *Acne treatment with topical erythromycin and zinc: Effect on Propionibacterium acnes and free fatty acid composition*. Journal of the American Academy of Dermatology, 1984. **11**(1): p. 86-89.
10. Hazzab, A., *Eaux minérales naturelles et eaux de sources en Algérie*. Comptes Rendus Geoscience, 2011. **343**(1): p. 20-31.
11. Boughrara, H., *Les sources Thermales en Algérie*.

12. RAHMOUNI, I., *Formulation d'une émulsion à base d'huile d'argan en utilisant un plan d'expérience*. 2016.
13. Couteau, C. and L. Coiffard, *La formulation cosmétique à l'usage des professionnels et des amateurs 2014: Le Moniteur des pharmacies*.
14. Rondel, C., *Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives*, 2009.
15. Allouche, J., *Développement de nouvelles méthodes pour l'élaboration d'émulsions multiples eau/huile/eau*, 2003, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
16. Alvarez Solano, O.A., *Émulsions inverses très concentrées: influence du procédé et de la formulation sur leurs propriétés rhéologiques*, 2006, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
17. Martini, M.-C., *Introduction à la dermatopharmacie et à la cosmétologie* 2011: Lavoisier.
18. Gilbert, L., *Caractérisation physico-chimique et sensorielle d'ingrédients cosmétiques: une approche méthodologique*, 2012, Université du Havre.
19. Papalamprou, E.M., et al., *Effect of medium molecular weight xanthan gum in rheology and stability of oil-in-water emulsion stabilized with legume proteins*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2005. **85**(12): p. 1967-1973.
20. Simon, J., *Gomme Xanthane: Agent Viscosifiant et Stabilisant*. Techniques de l'Ingénieur F4300 v1, 2001.
21. Doublier, J.-L., *Rhéologie des polysides en milieu aqueux: solutions, gels et mélanges*. Industries alimentaires et agricoles, 1994. **111**(1-2): p. 22-28.
22. Nussinovitch, A., *Xanthan gum*, in *Hydrocolloid applications* 1997, Springer. p. 154-168.
23. Sutherland, I.W., *Biotechnology of microbial exopolysaccharides*. Vol. 9. 1990: Cambridge University Press.
24. Dubuisson, P., *Influence de la phase grasse et des polymères naturels sur les paramètres physicochimiques en lien avec la perception tactile de l'émulsion*, 2017, Normandie Université.
25. Sato, T., T. Norisuye, and H. Fujita, *Double-stranded helix of xanthan: dimensional and hydrodynamic properties in 0.1 M aqueous sodium chloride*. Macromolecules, 1984. **17**(12): p. 2696-2700.
26. Bouyer, E., et al., *β -Lactoglobulin, gum arabic, and xanthan gum for emulsifying sweet almond oil: formulation and stabilization mechanisms of pharmaceutical*

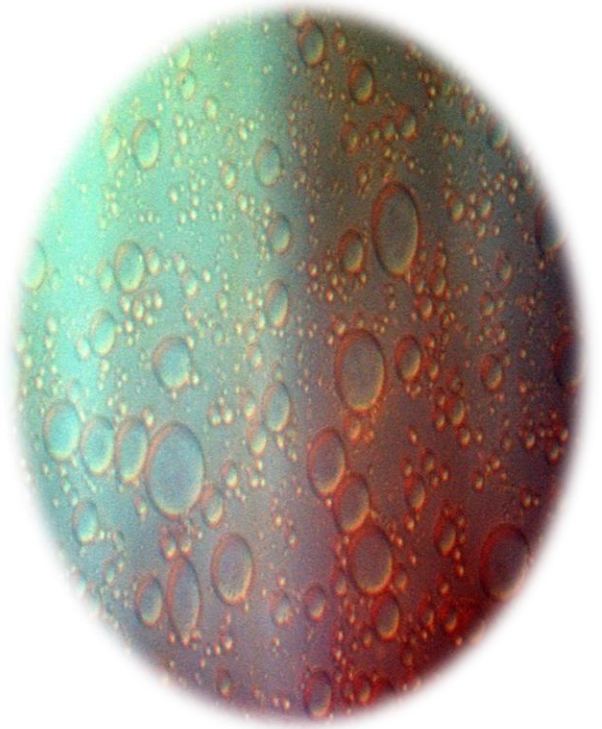
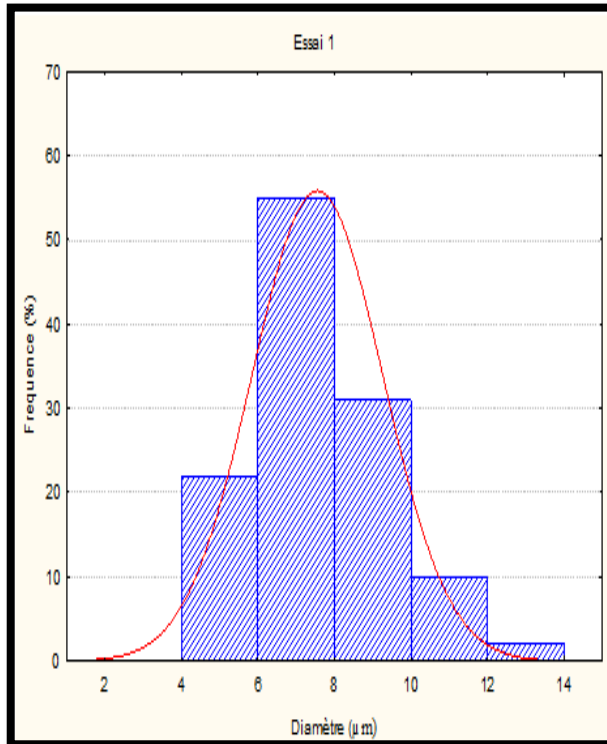
- emulsions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. **433**: p. 77-87.
27. Huang, X., Y. Kakuda, and W. Cui, *Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity*. Food Hydrocolloids, 2001. **15**(4-6): p. 533-542.
 28. De Reynal, B. and J. MULTON, *Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires*, 2009, Lavoisier, Paris.
 29. Hayati, I.N., C.W. Ching, and M.Z.H. Rozaini, *Flow properties of o/w emulsions as affected by xanthan gum, guar gum and carboxymethyl cellulose interactions studied by a mixture regression modelling*. Food Hydrocolloids, 2016. **53**: p. 199-208.
 30. SIMON, J.-L., *Gomme xanthane: agent viscosant et stabilisant*. Techniques de l'ingénieur. Bioprocédés, 2001(F4300).
 31. Capron, I., *Traitement thermique des moûts de fermentation et organisation moléculaire du xanthane, conséquences rhéologiques*, 1996, Rouen.
 32. Milas, M., M. Rinaudo, and B. Tinland, *The viscosity dependence on concentration, molecular weight and shear rate of xanthan solutions*. Polymer Bulletin, 1985. **14**(2): p. 157-164.
 33. Hayati, I.N., et al., *Droplet characterization and stability of soybean oil/palm kernel olein O/W emulsions with the presence of selected polysaccharides*. Food hydrocolloids, 2009. **23**(2): p. 233-243.
 34. Amarouche-Yala, S., et al., *Physicochemical, bacteriological, and radiochemical characterization of some Algerian thermal spring waters*. Water Quality, Exposure and Health, 2015. **7**(2): p. 233-249.
 35. Ahlem, L. and D. Ibtissem, *Modification chimique du xanthane : caractérisation et application en récupération assistée du pétrole*, in *département de génie des procédés 2015/2016*, université de saad dahleb blida.
 36. Bonn, D. and J. Meunier, *Viscoelastic free-boundary problems: non-Newtonian viscosity vs normal stress effects*. Physical review letters, 1997. **79**(14): p. 2662.
 37. Lawrie, J.W., *Glycerol and the Glycols* 1928: Chemical Catalog Company, Inc.; New York.
 38. Rowe, R.C., P.J. Sheskey, and S.C. Owen, *Handbook of pharmaceutical excipients*. Vol. 6. 2006: Pharmaceutical press London.

39. Martini, M.-C., *Introduction à la dermatopharmacie et à la cosmétologie* 2011: Lavoisier.
40. Harlay, A., A. Huard, and L. Ridoux, *Guide du préparateur en pharmacie*. Edition Masson France, 2004.
41. Brochette, P., *Emulsification: Elaboration et étude des émulsions*. Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés, 1999. **2**: p. J2150. 1-J2150. 22.
42. Goetz, P., *Introduction: de la cosmétique à la phytocosmétologie thérapeutique*. La phytocosmétologie thérapeutique, 2007: p. 1-9.
43. Ching, S.H., N. Bansal, and B. Bhandari, *Rheology of emulsion-filled alginate microgel suspensions*. Food Research International, 2016. **80**: p. 50-60.
44. Dubuisson, P., *Influence de la phase grasse et des polymères naturels sur les paramètres physicochimiques en lien avec la perception tactile de l'émulsion*. 2017, Normandie Université.

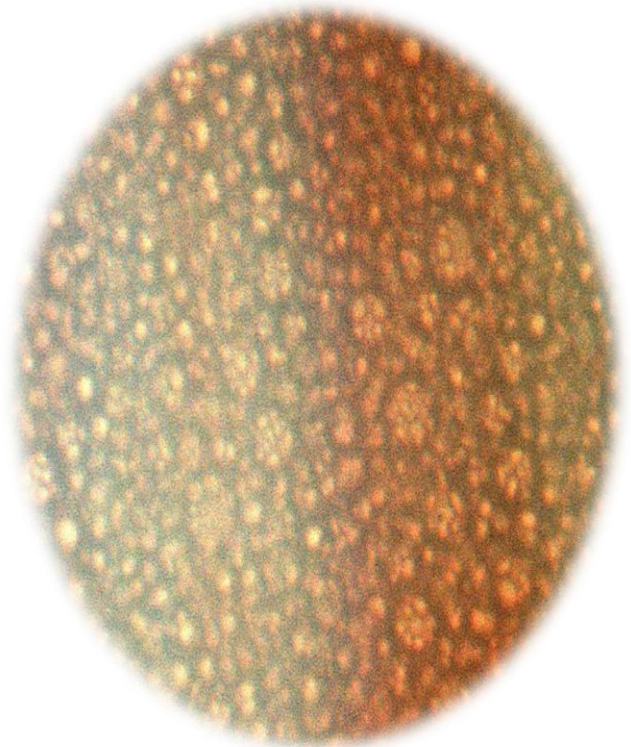
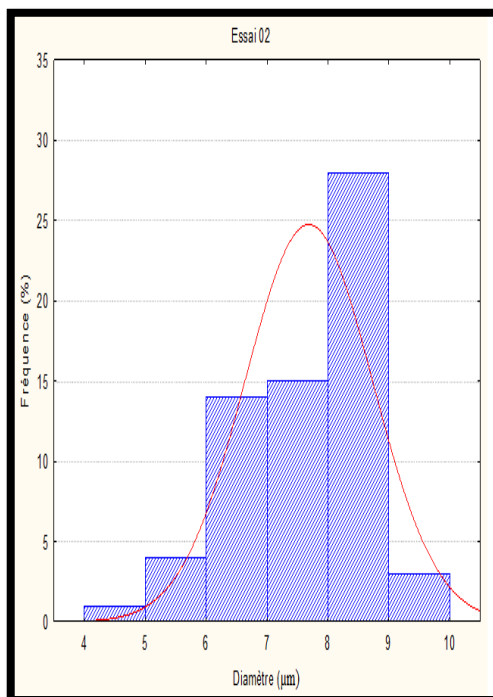
APPENDICE A

Distribution granulométrique en volume des tailles des gouttelettes de 17 essais

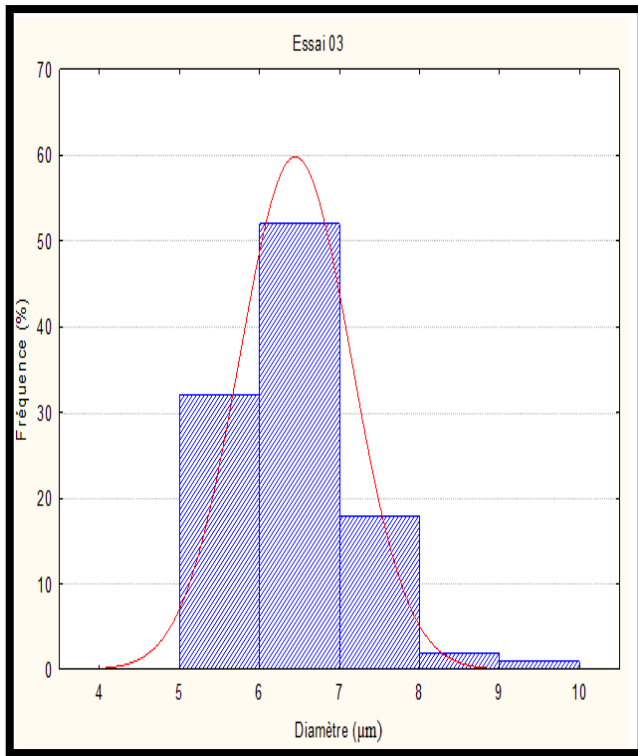
Essai1



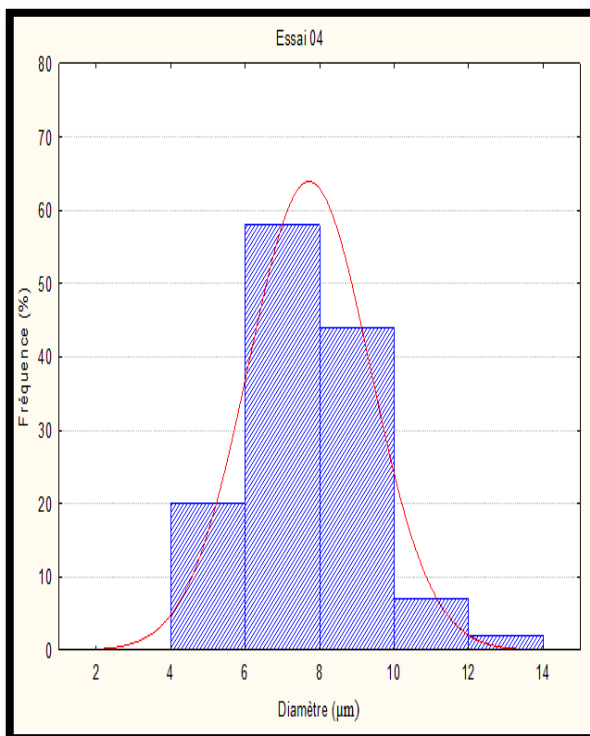
Essai2



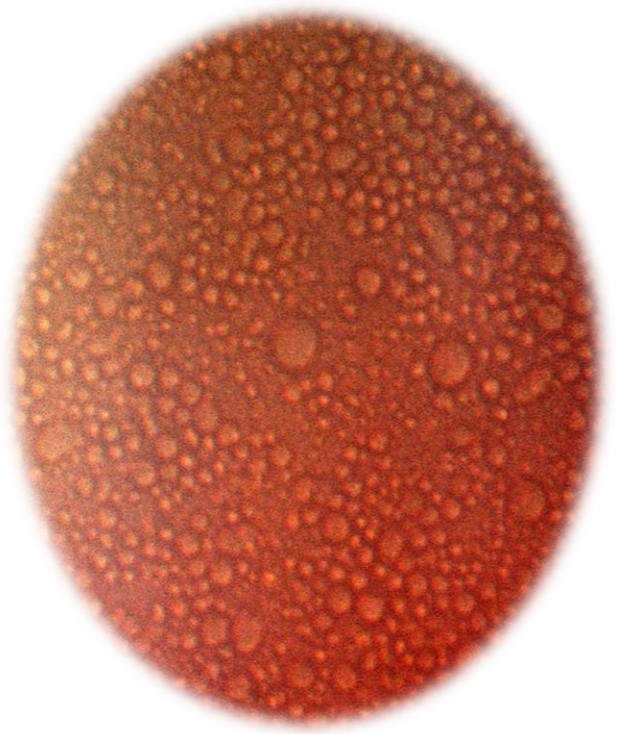
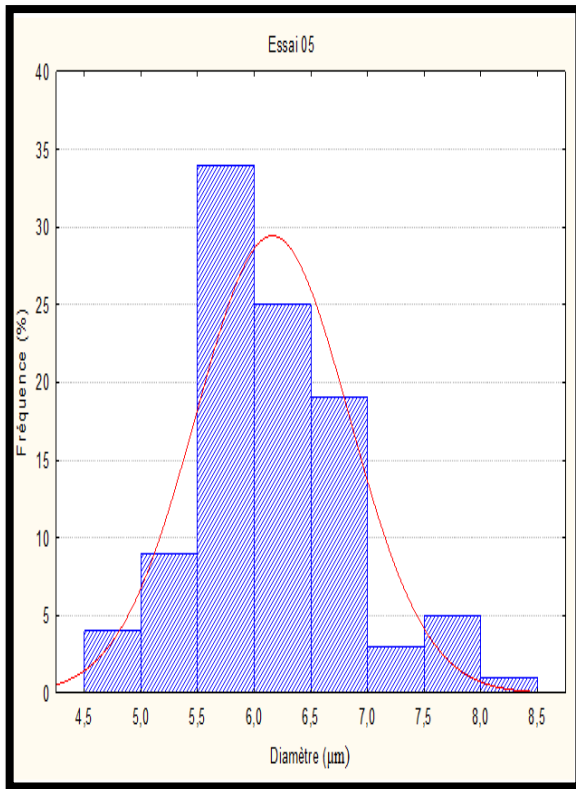
Essai 3



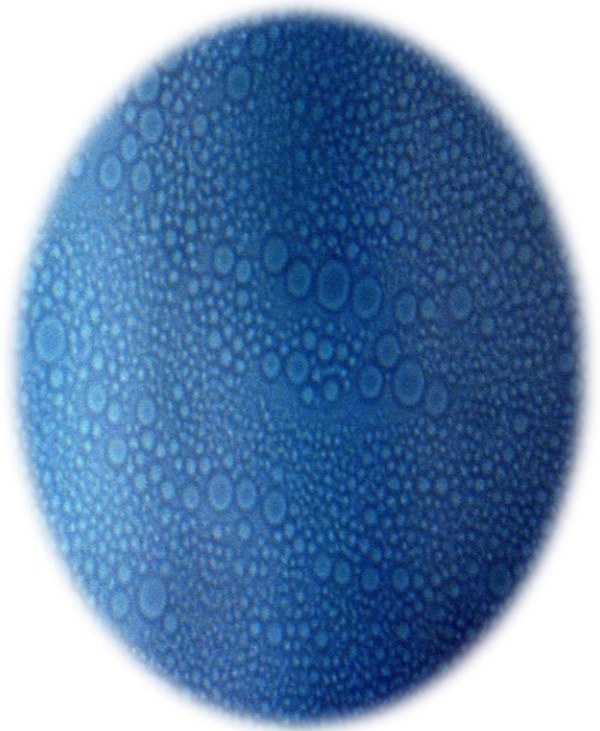
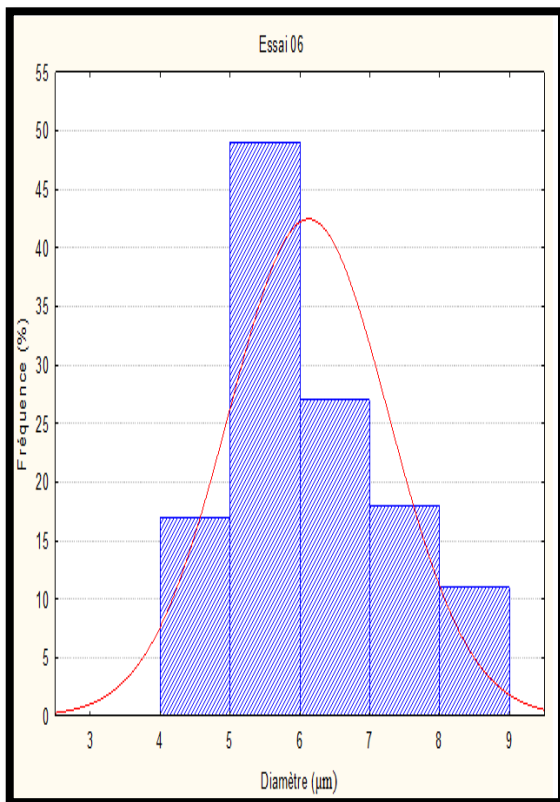
Essai 4



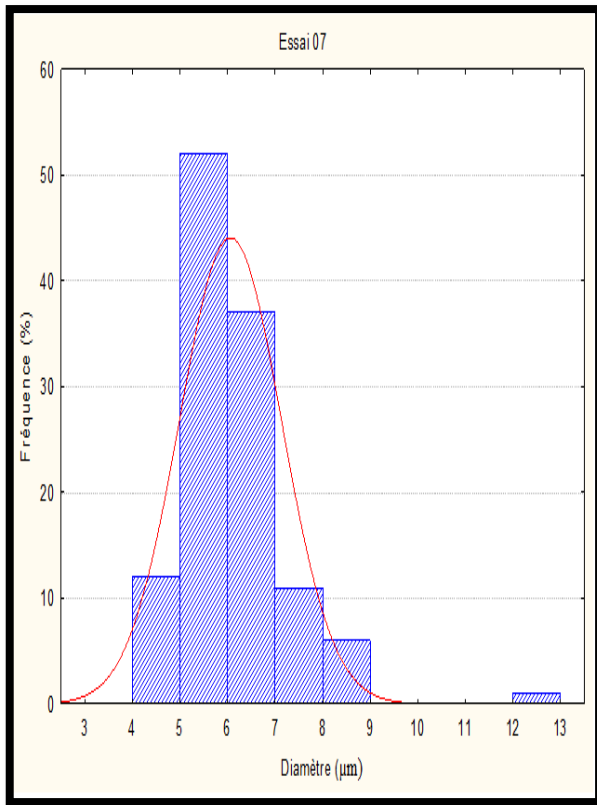
Essai 5



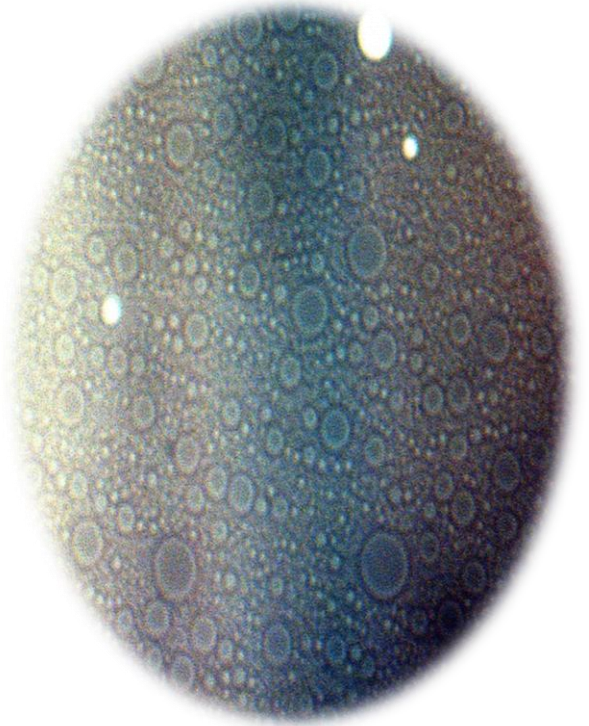
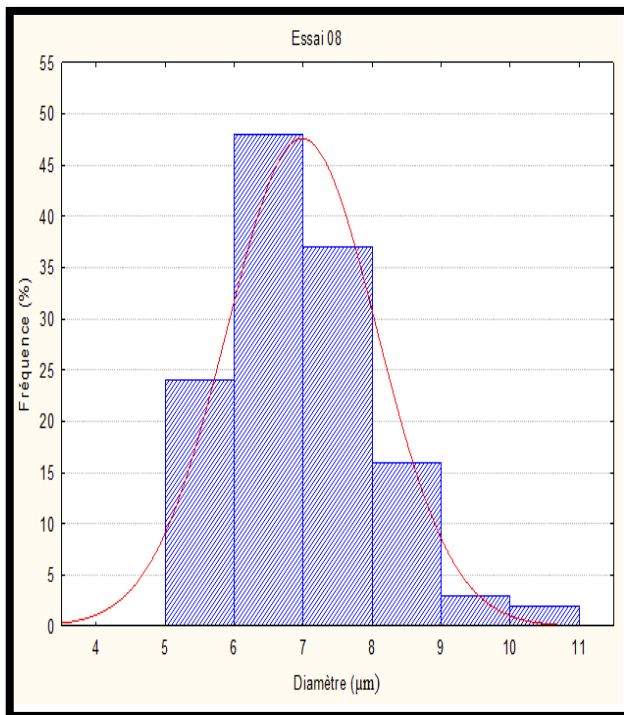
Essai 6



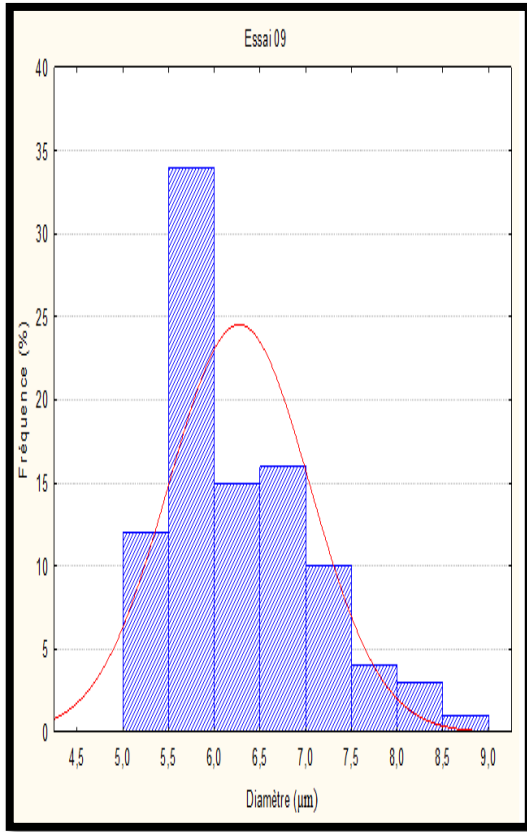
Essai7



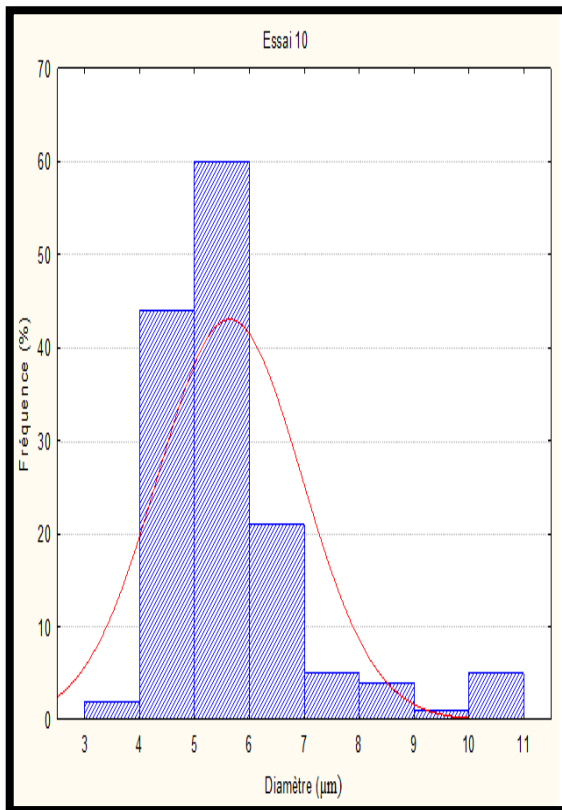
Essai 8



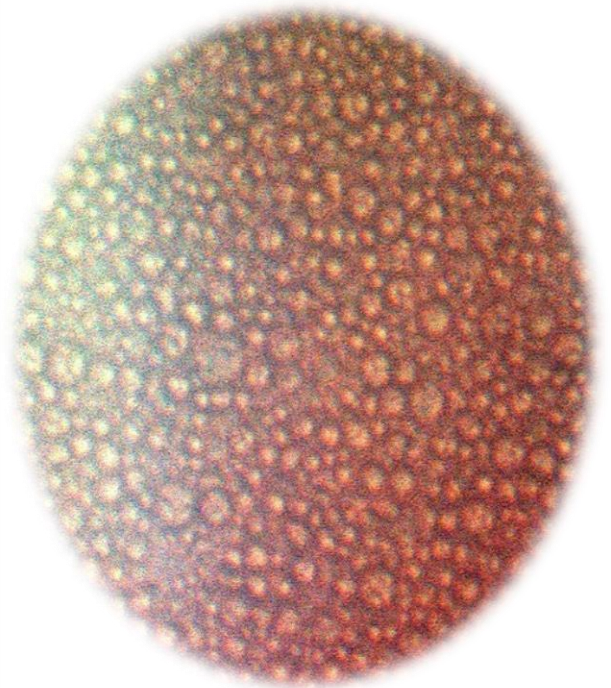
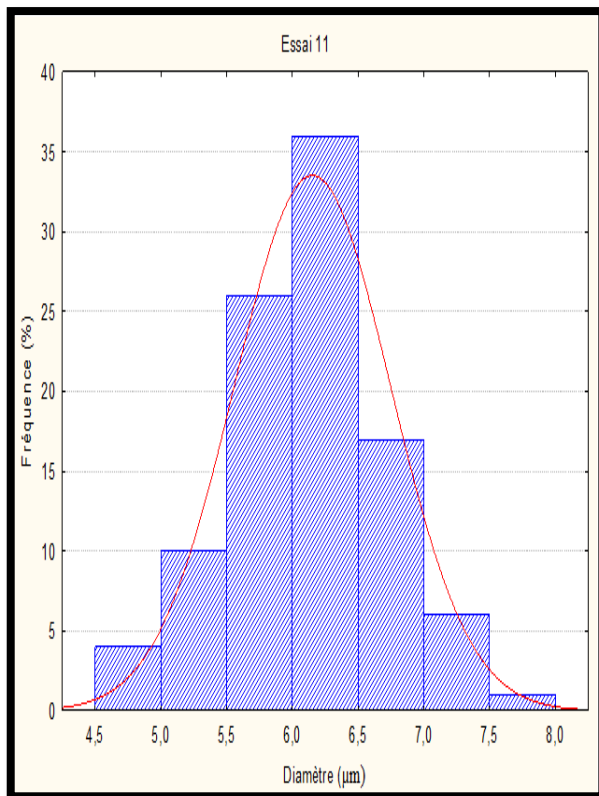
Essai 9



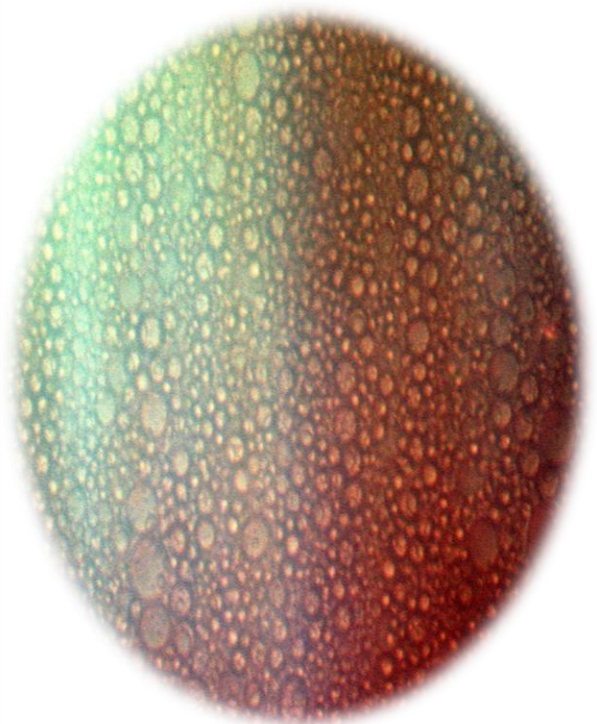
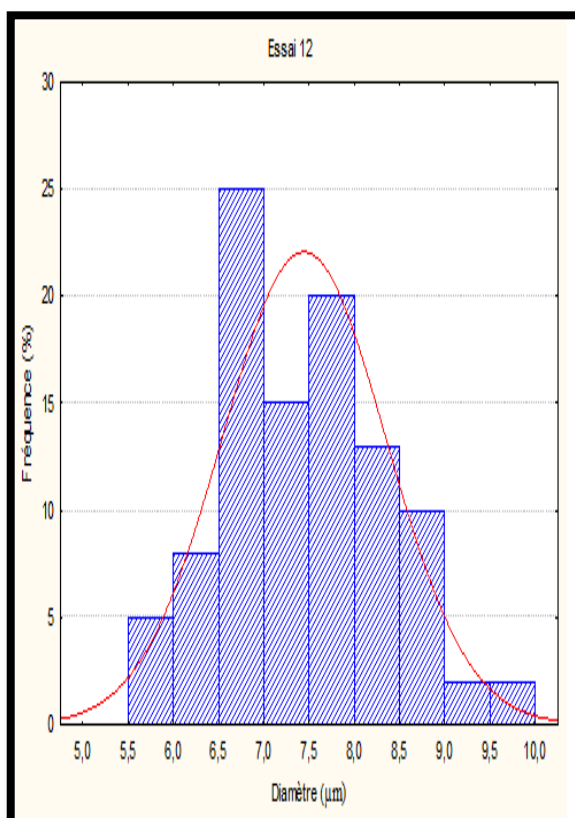
Essai10



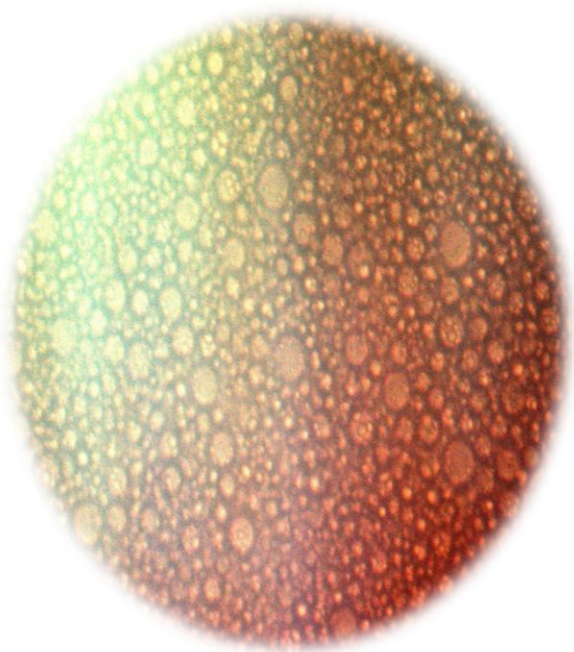
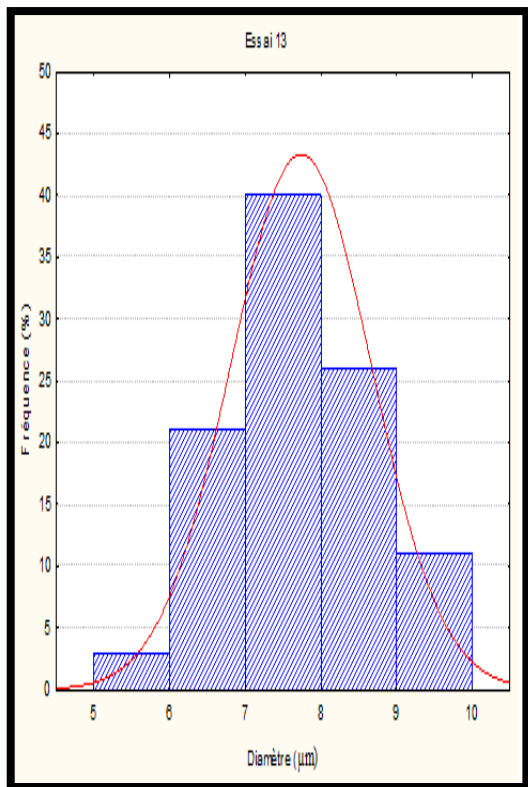
Essai11



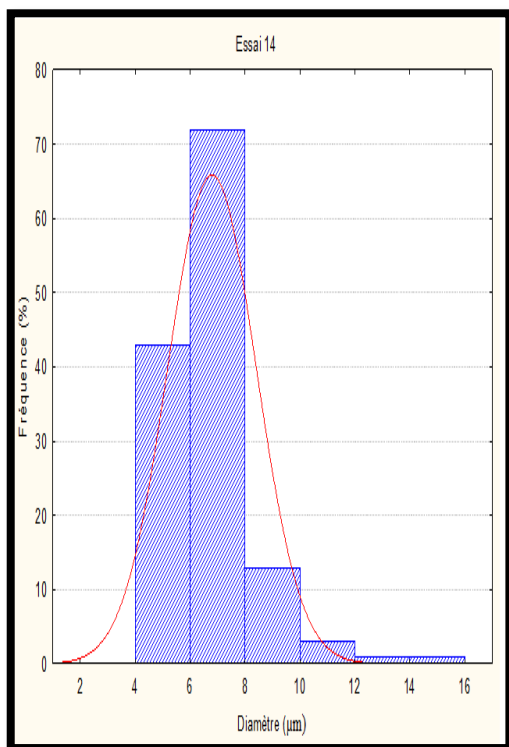
Essai 12



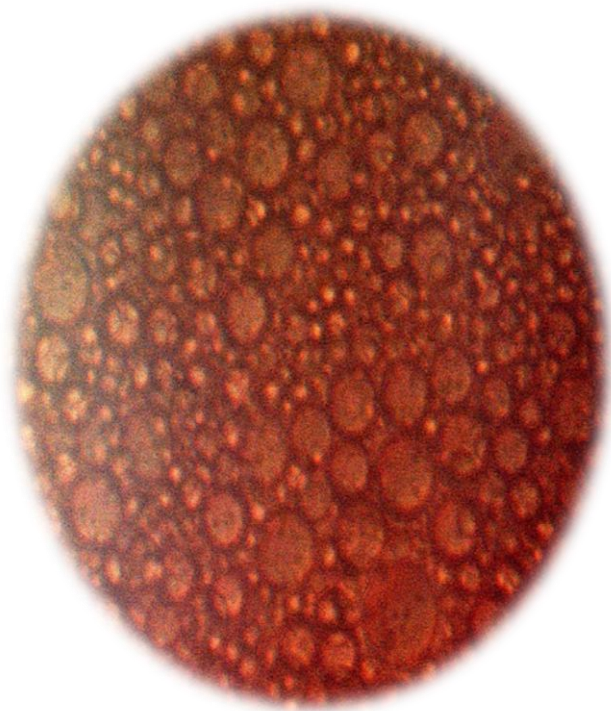
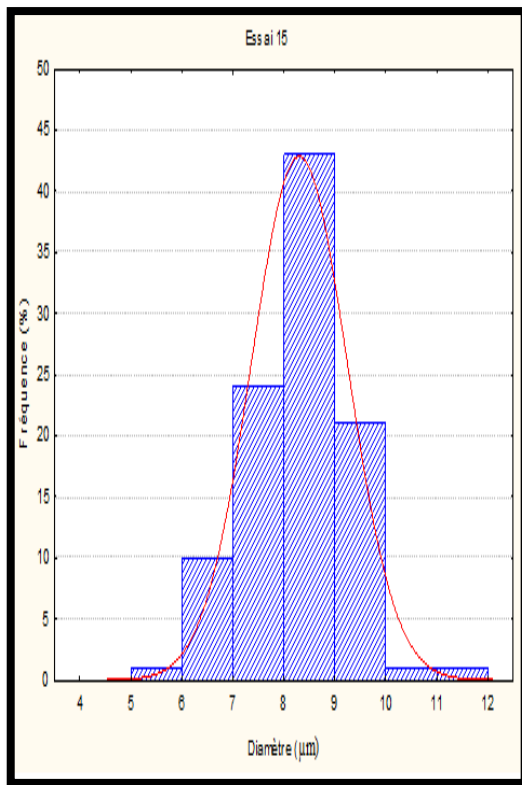
Essai 13



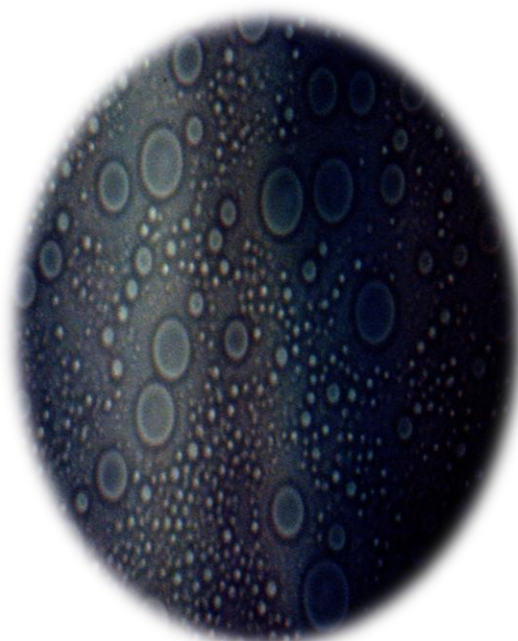
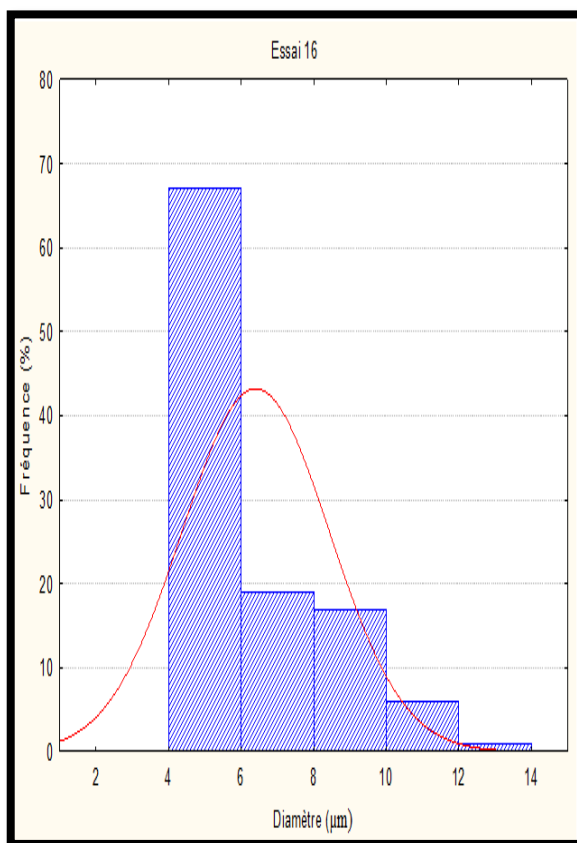
Essai14



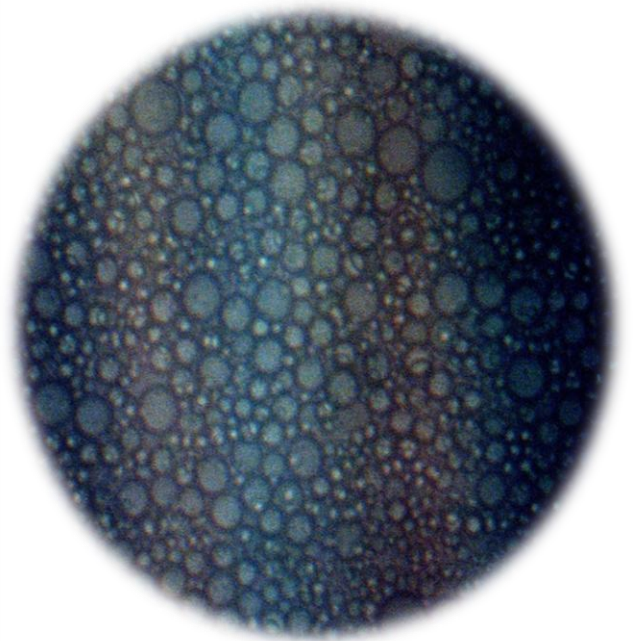
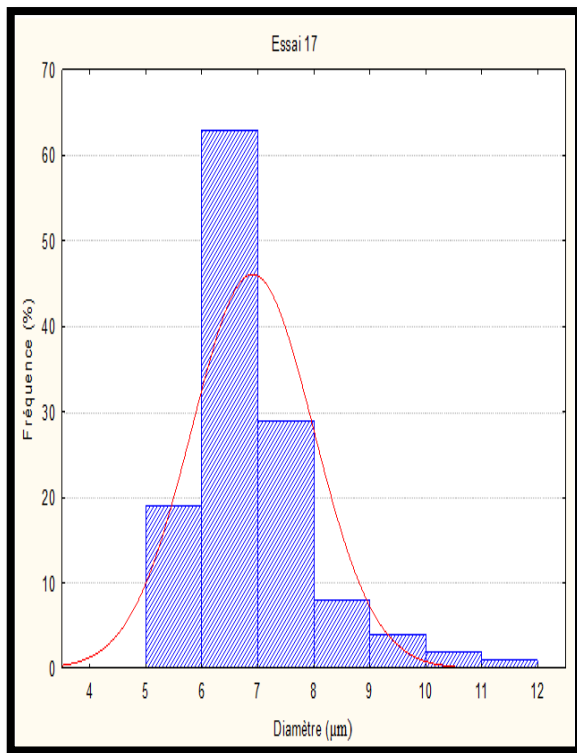
Essai 15



Essai 16



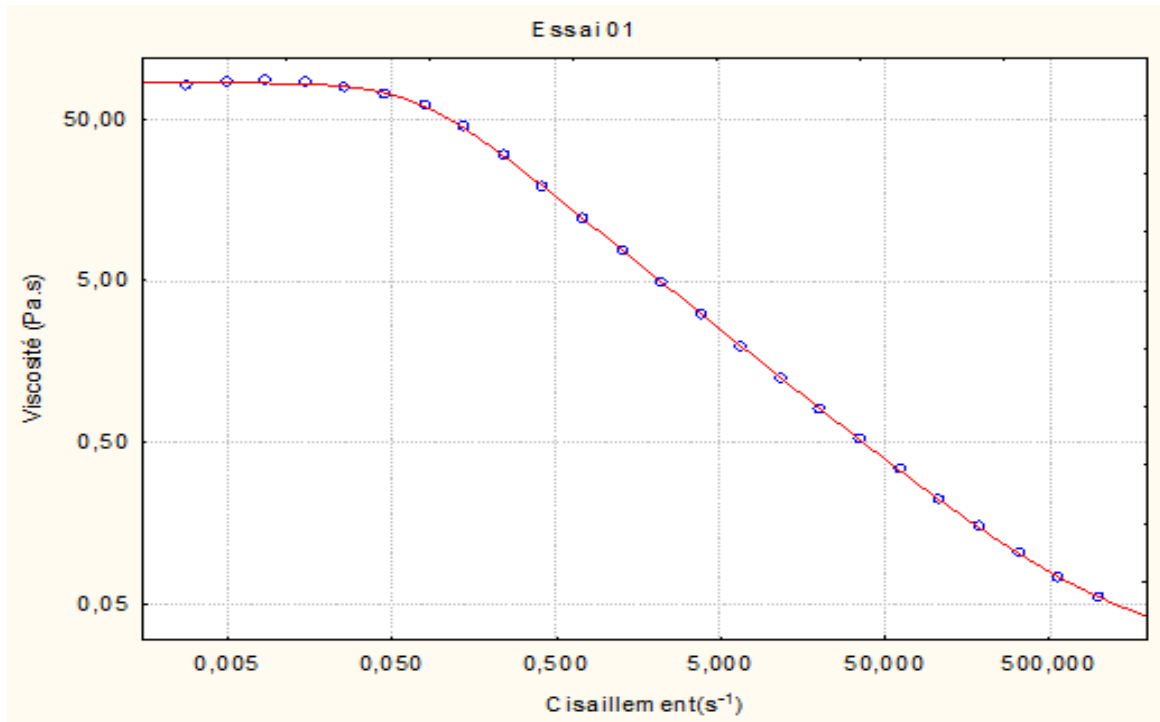
Essai 17



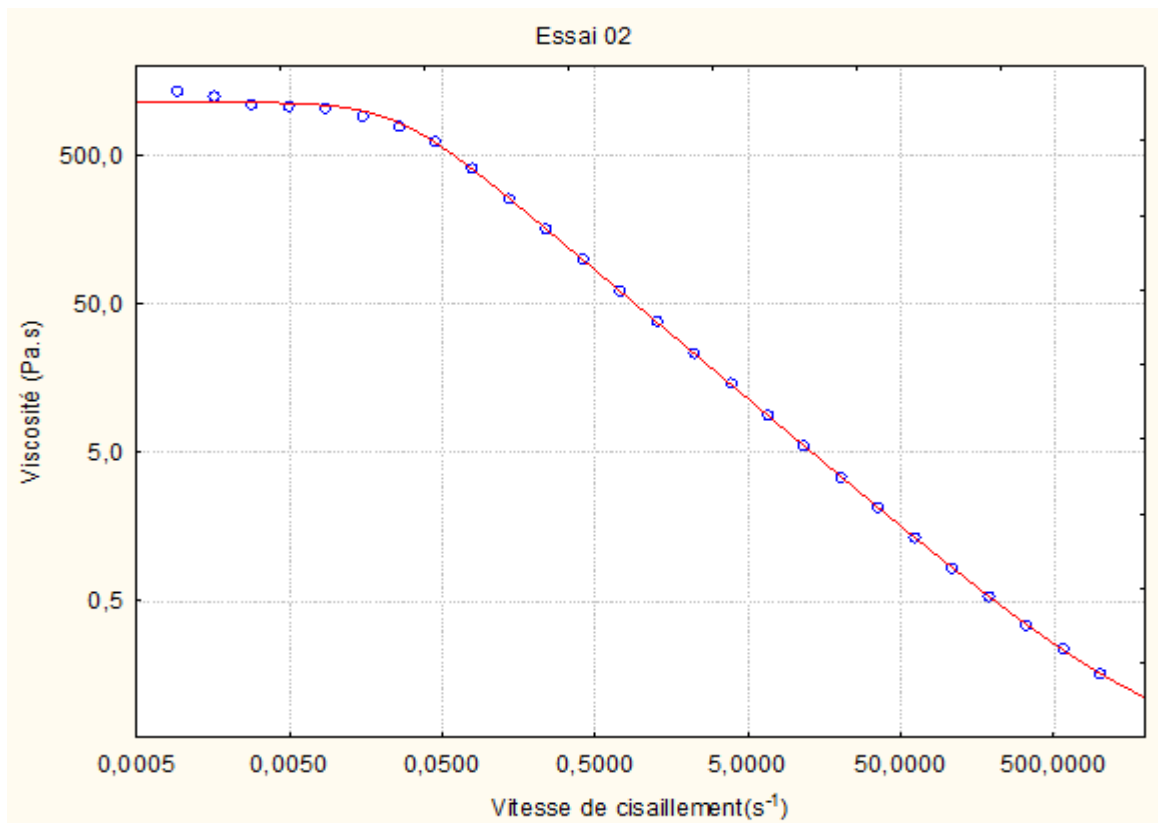
APPENDICE B

Courbe d'écoulement typique des essais ajustée par le modèle de Carreau. $T=20^{\circ}\text{C}$

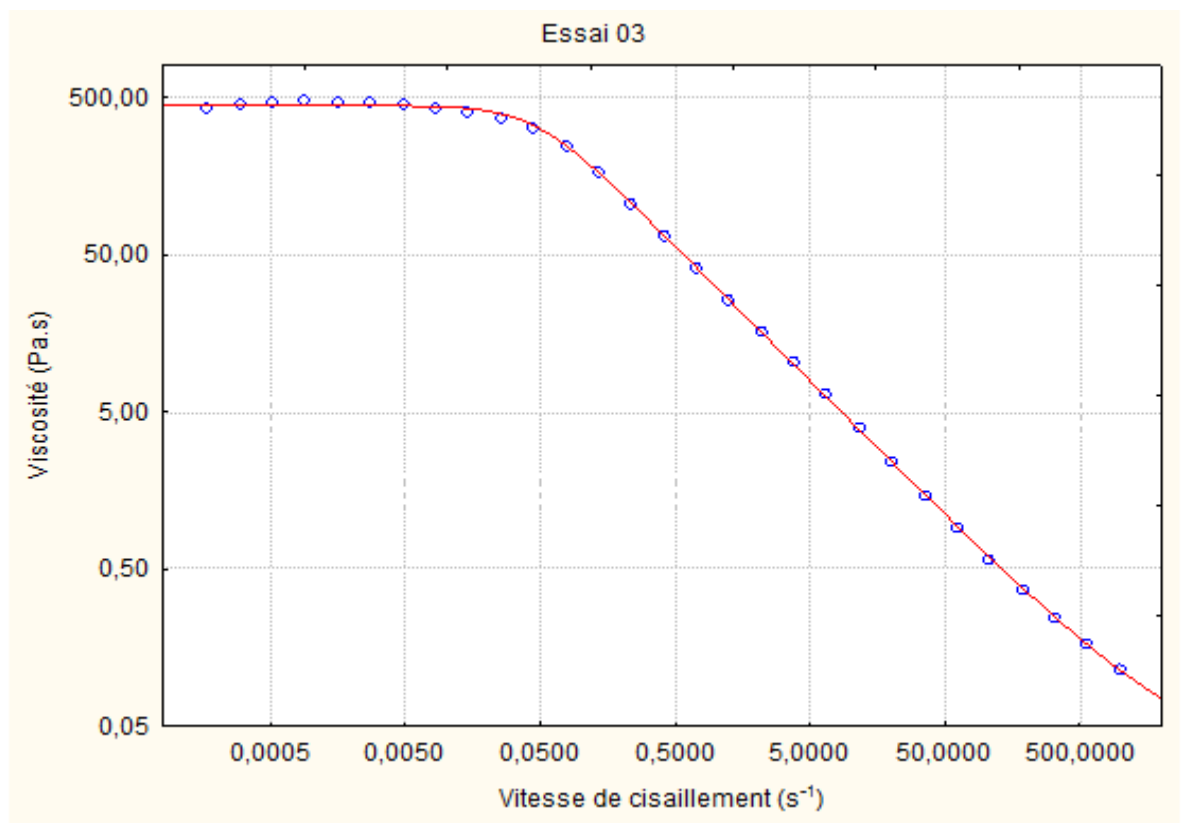
Essai 1



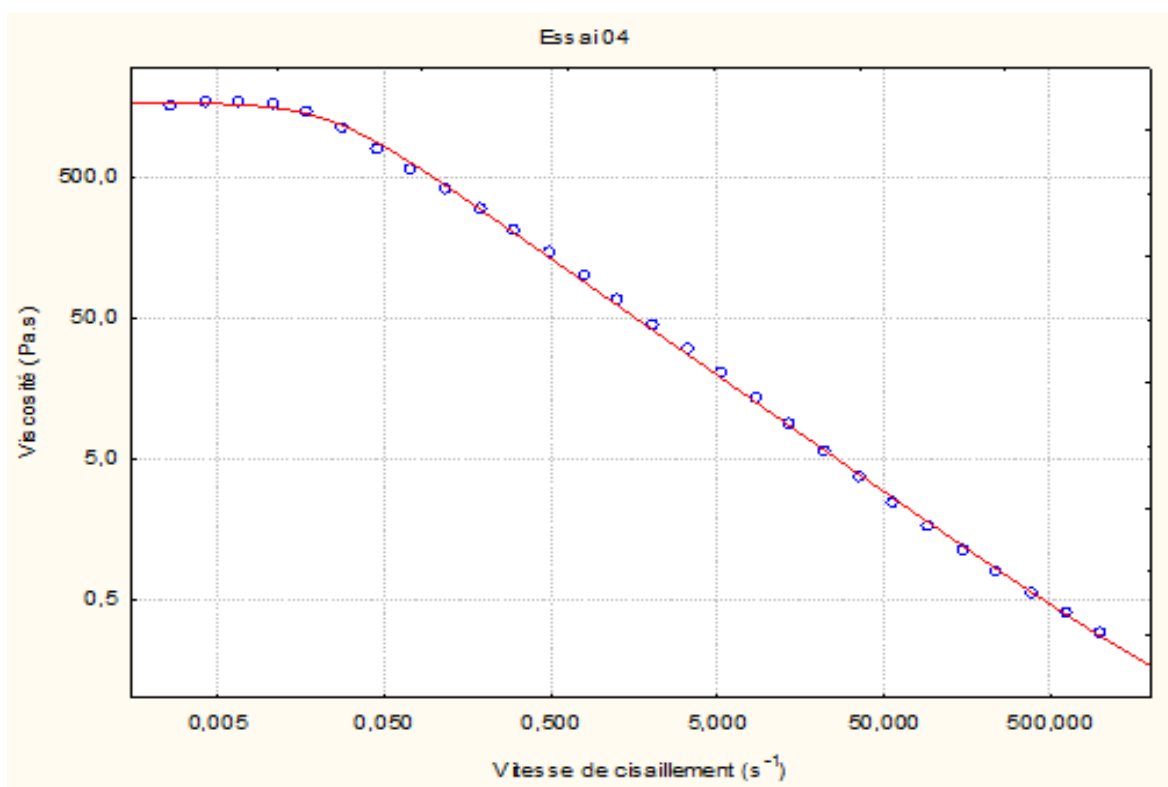
Essai 2



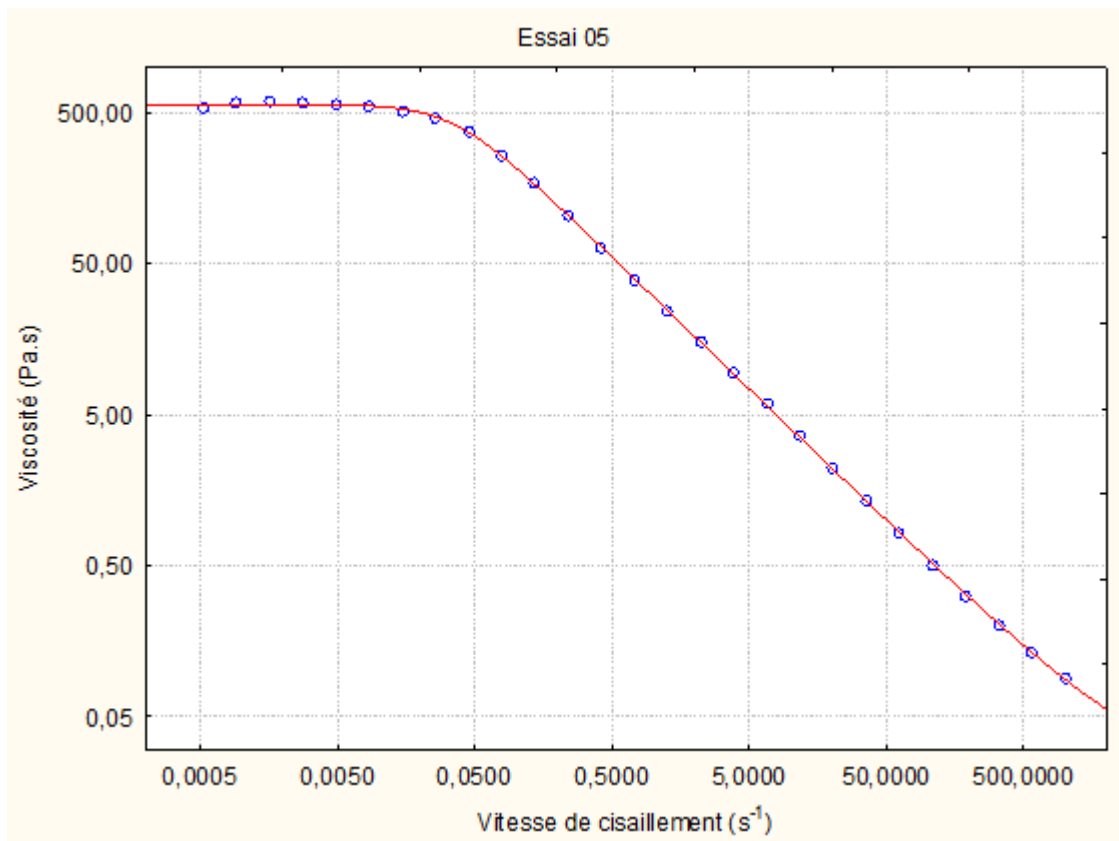
Essai 3



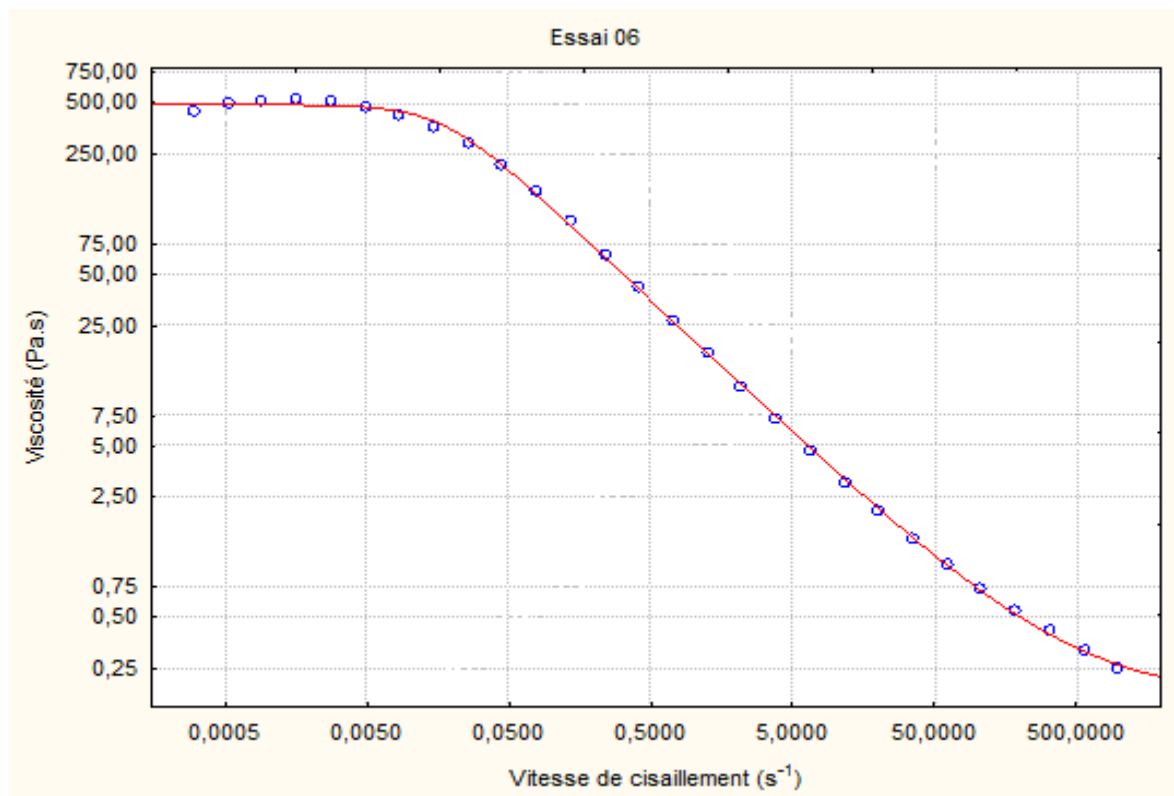
Essai 4



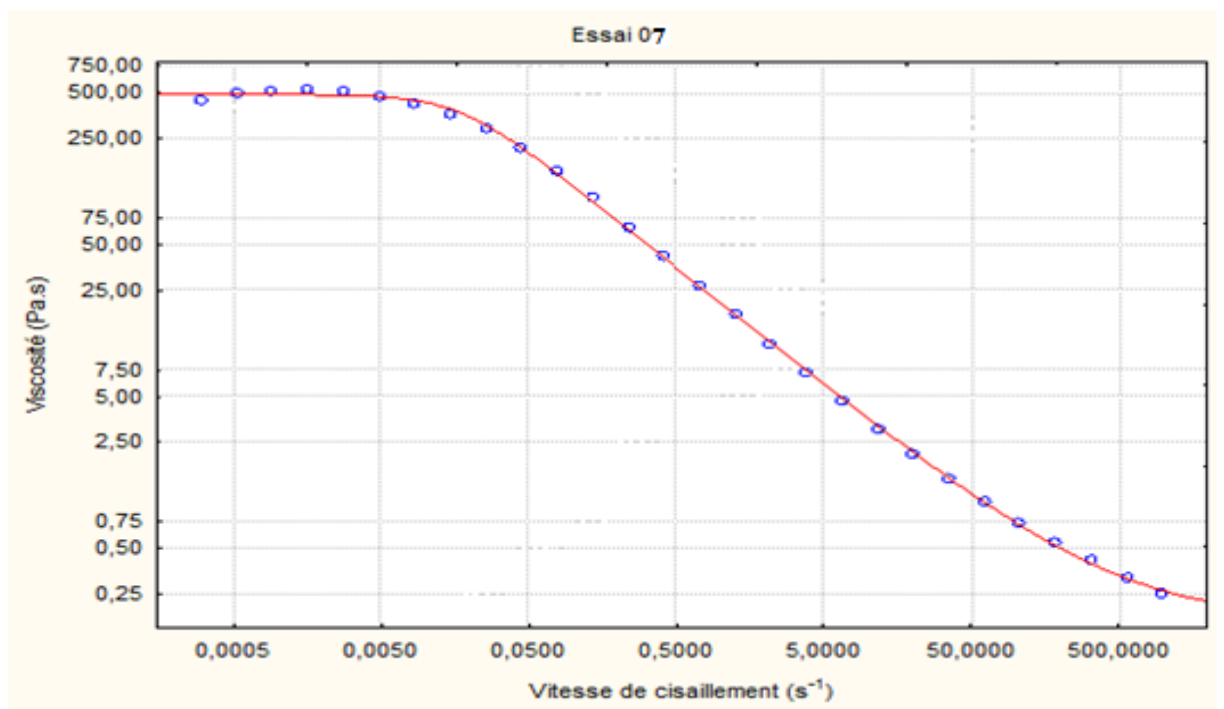
Essai 5



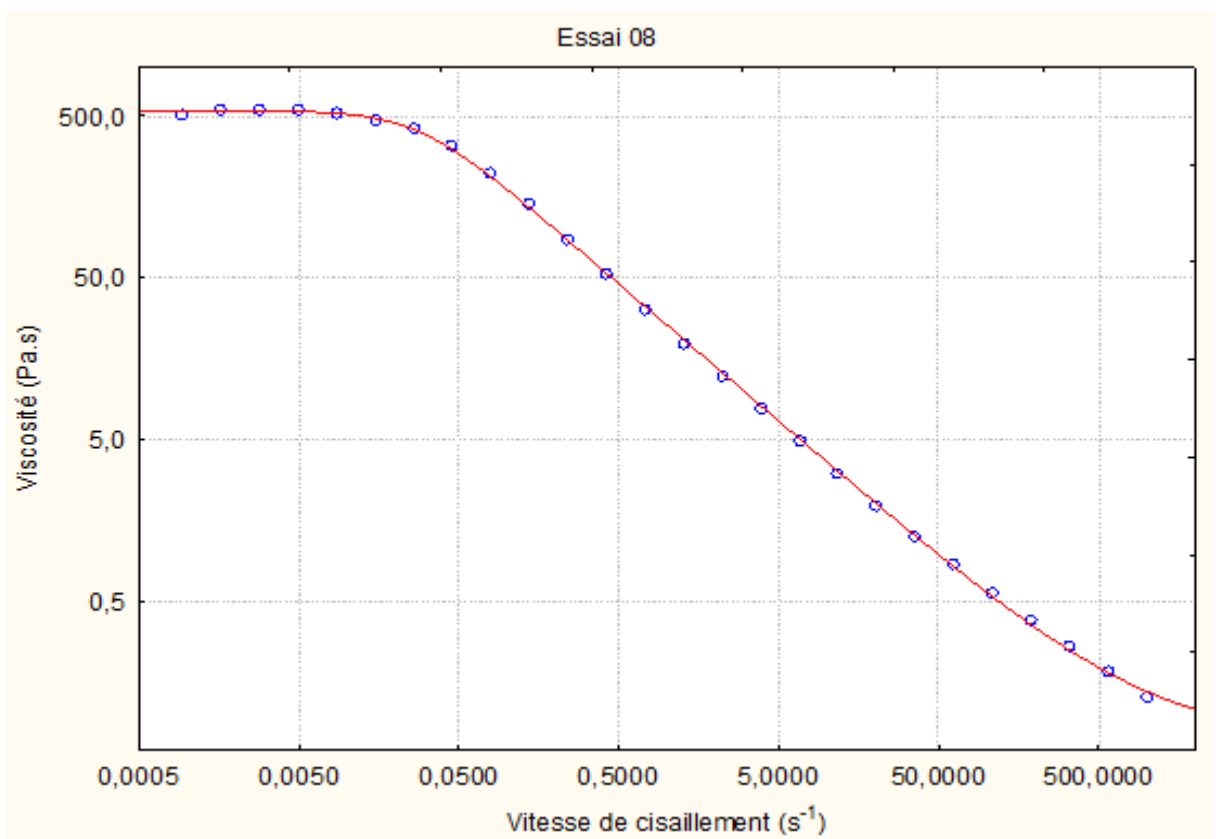
Essai 6



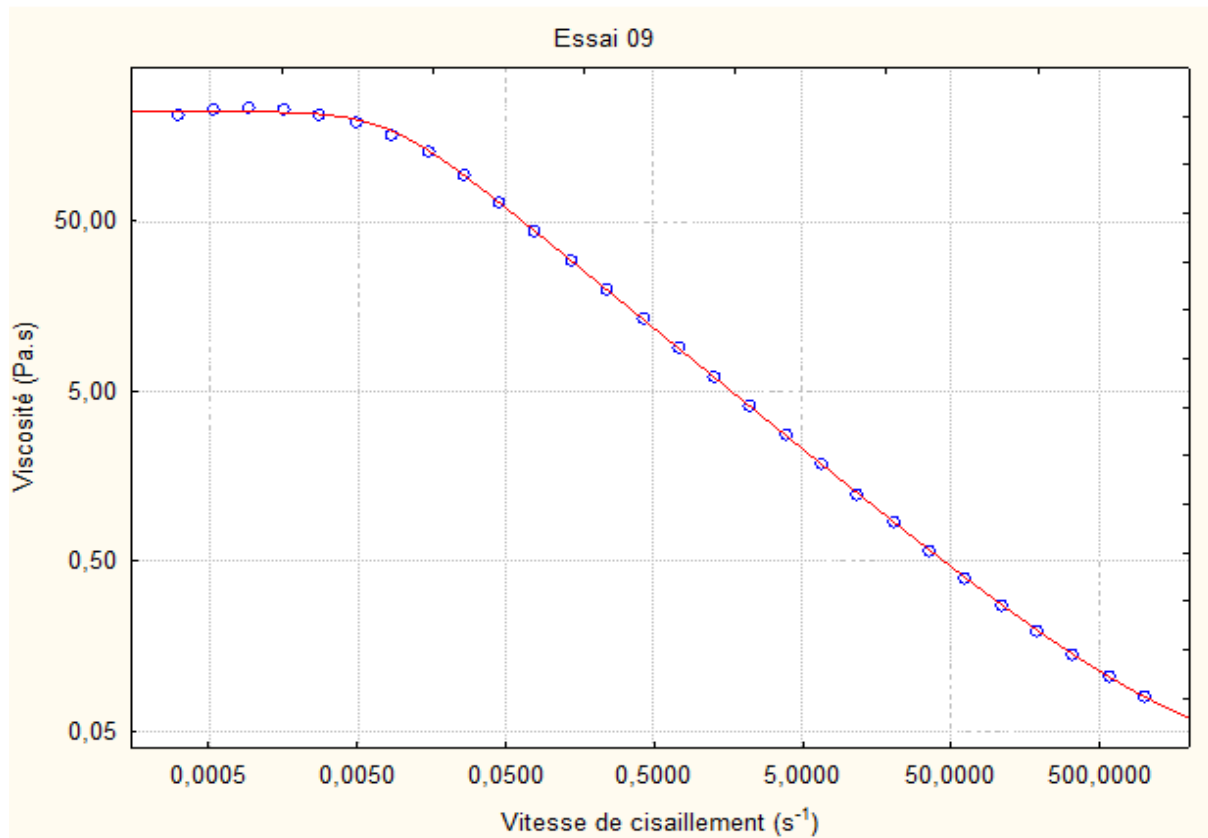
Essai 7



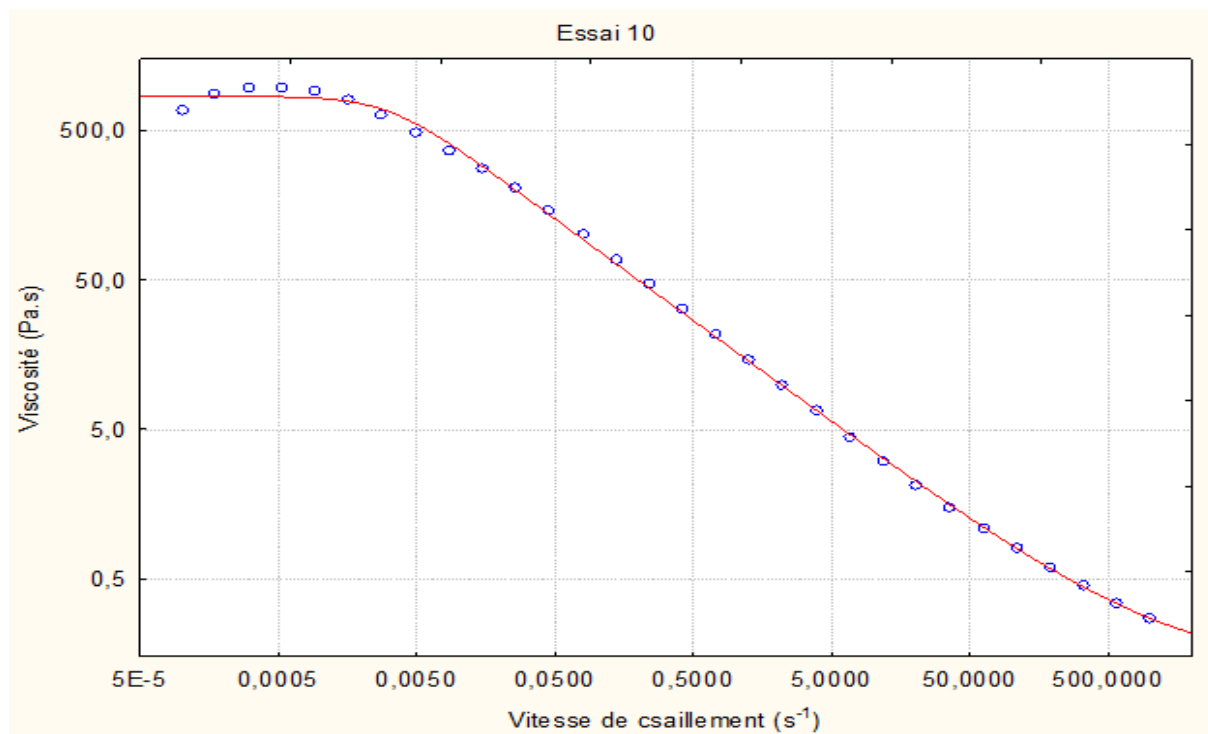
Essai 8



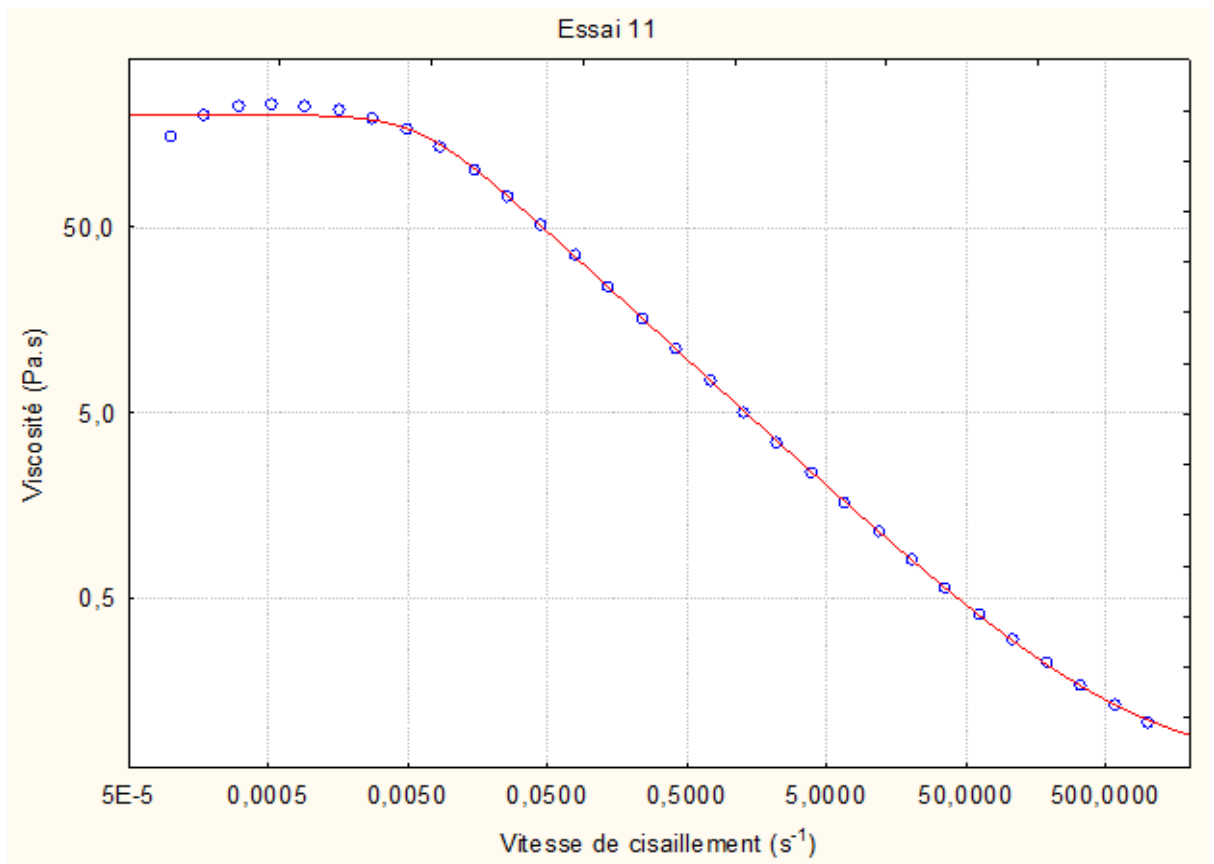
Essai 9



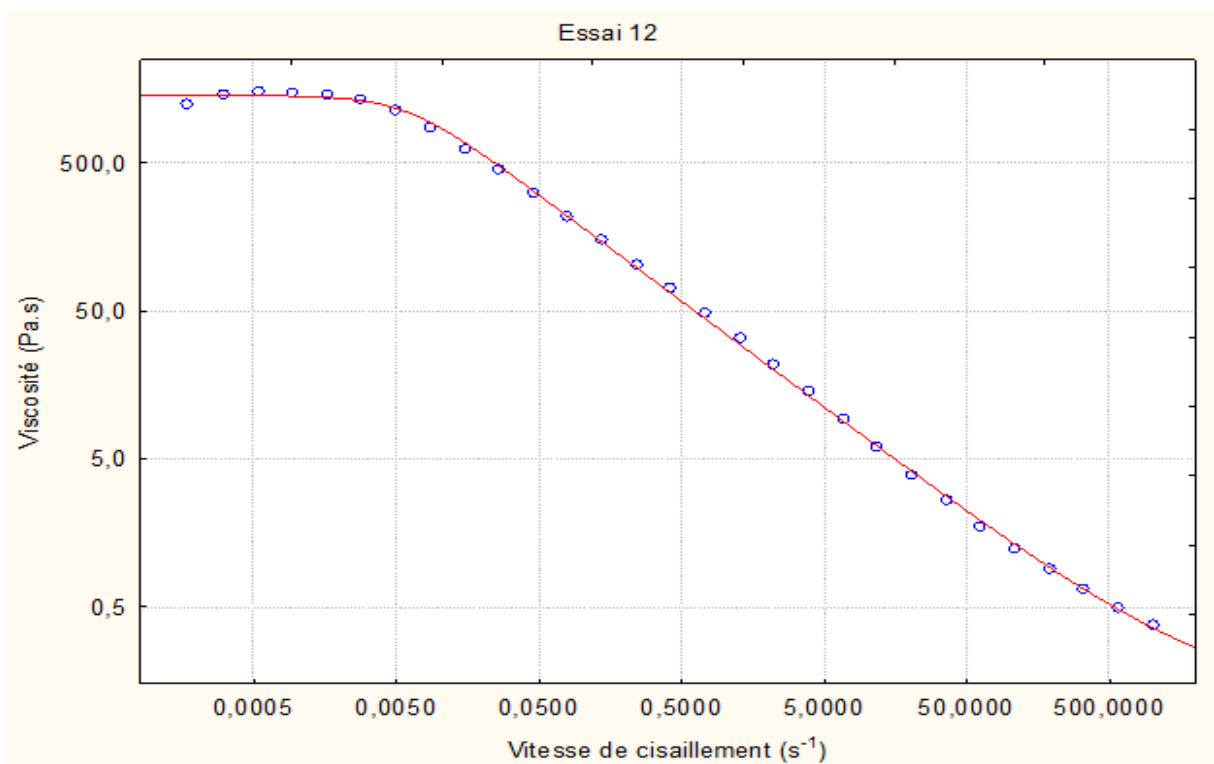
Essai 10



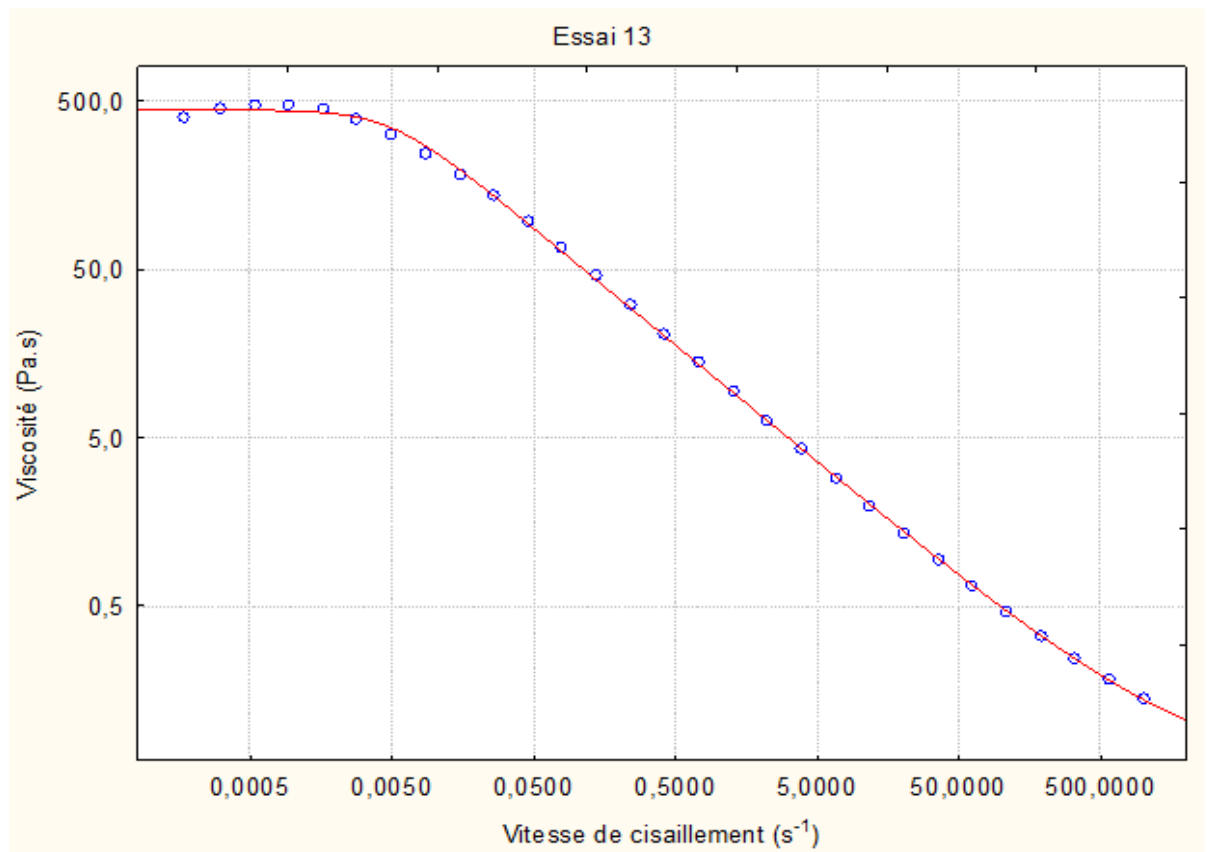
Essai 11



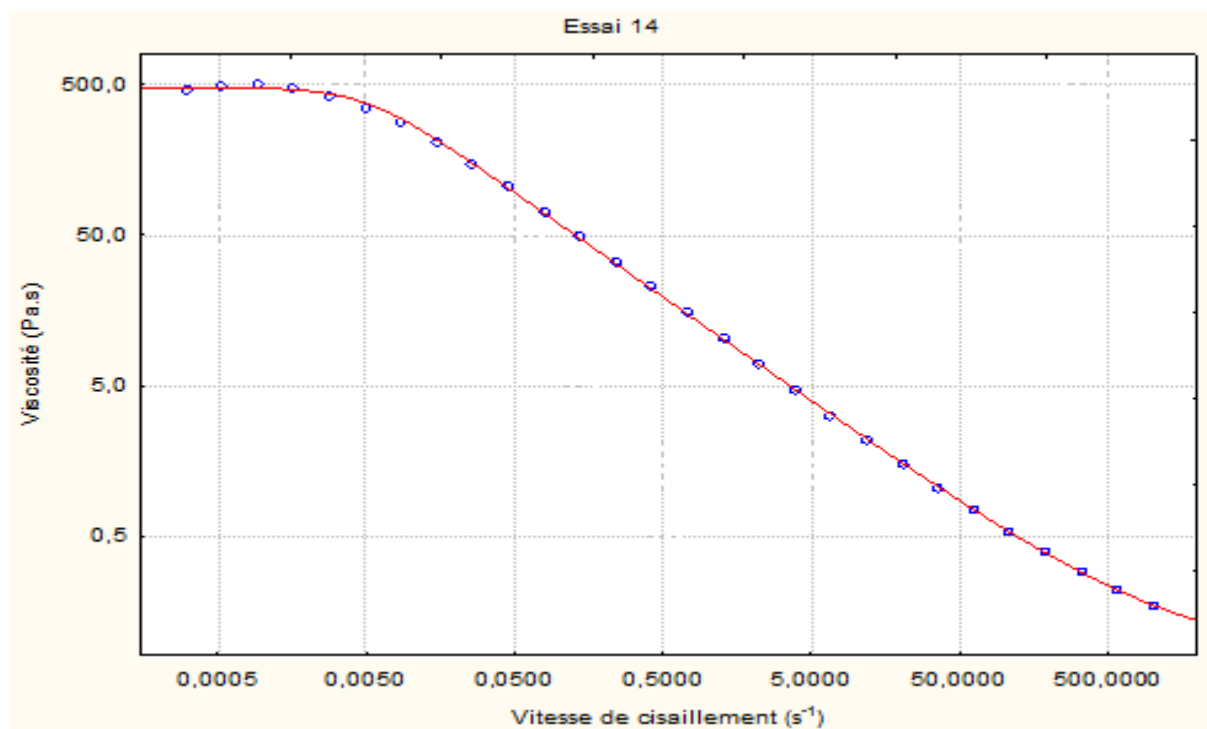
Essai 12



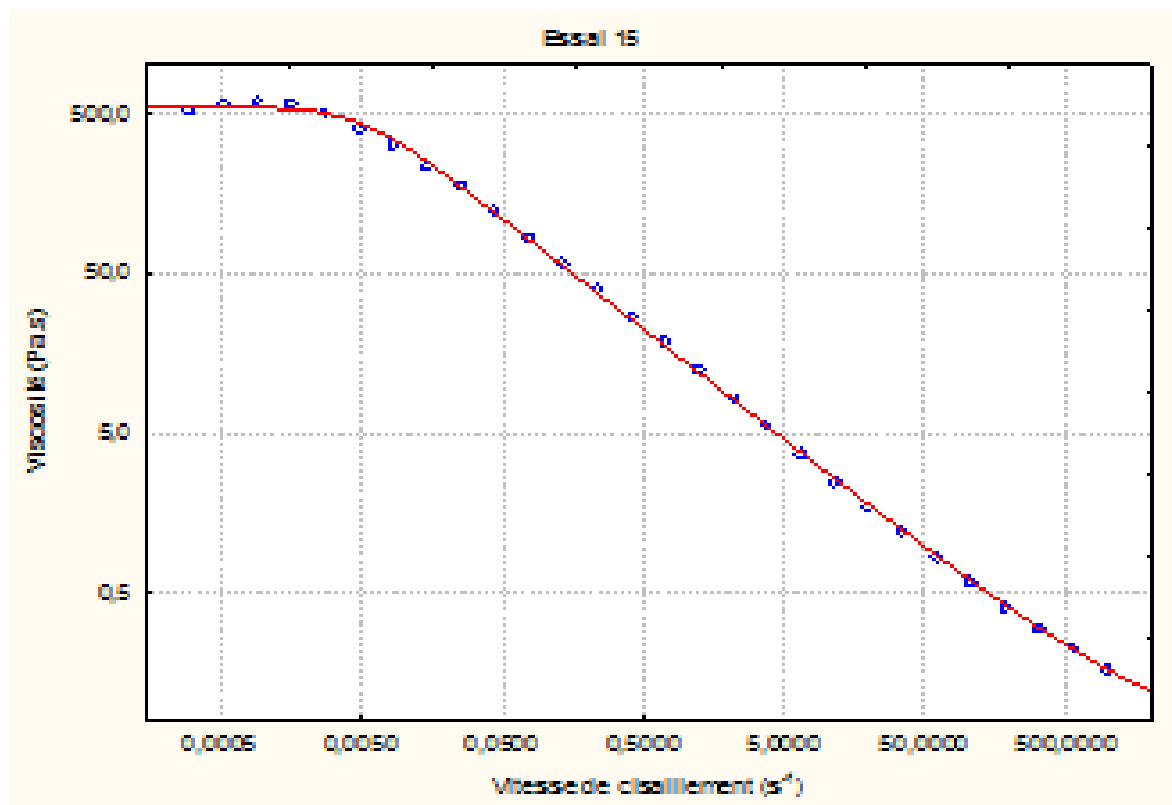
Essai 13



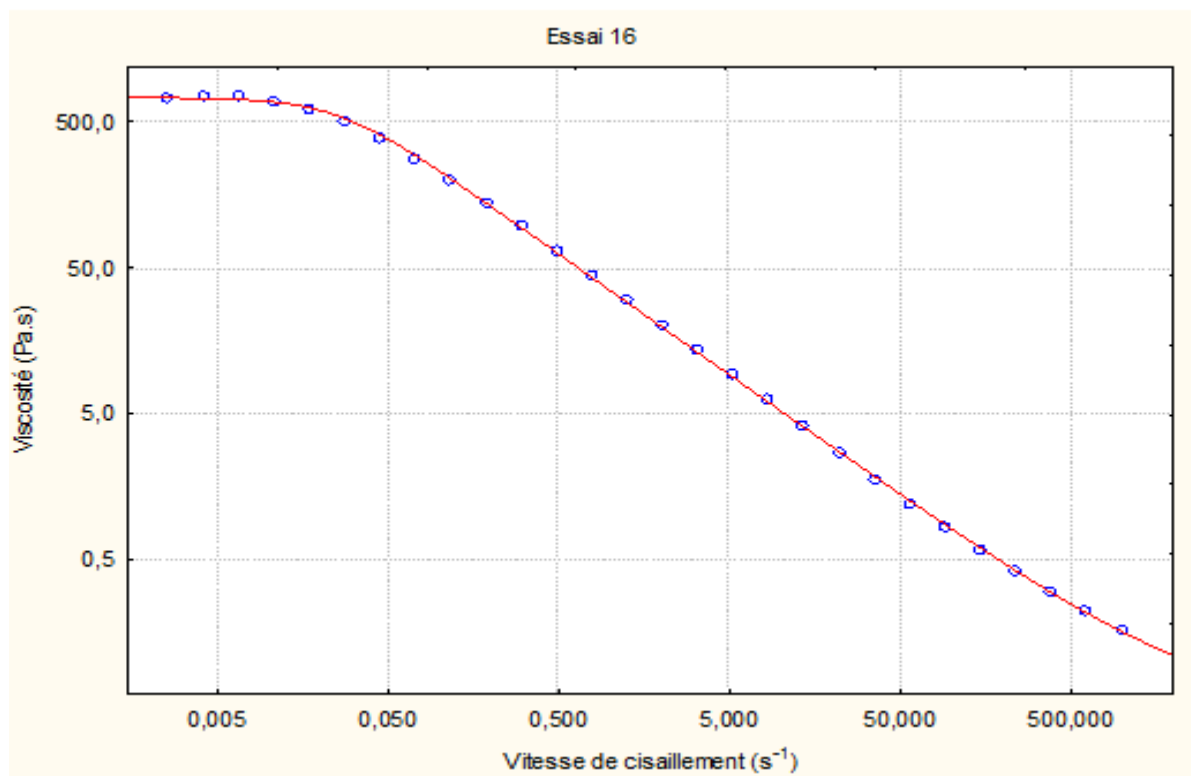
Essai 14



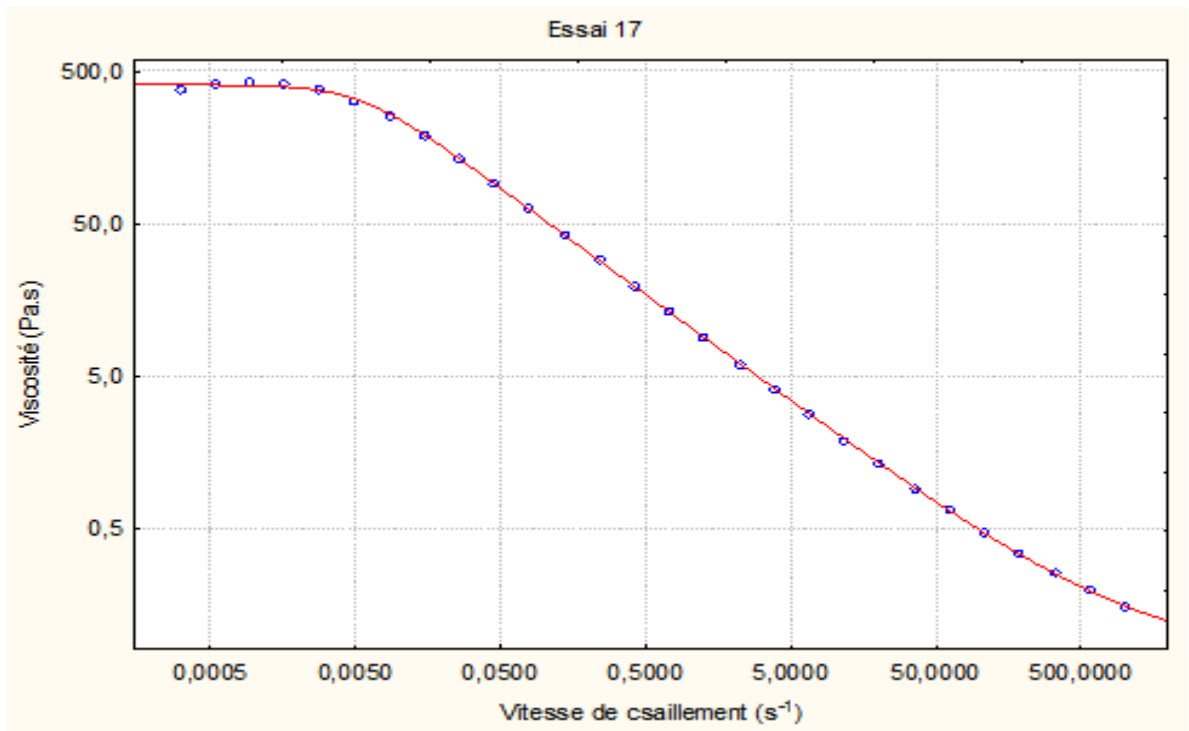
Essai 15



Essai 16



Essai 17



APPENDICE C

Les équipements utilisés pour la Caractérisation des émulsions



Figure : Rhéomètre Anton Paar Modular Compact Rhéomètre MCR 302.



Figure : Microscope optique



Figure: Centrifugeuse