



HAL
open science

Contribution à la compréhension de l'évolution des propriétés multiéchelles des émulsions

Natacha Guyader

► **To cite this version:**

Natacha Guyader. Contribution à la compréhension de l'évolution des propriétés multiéchelles des émulsions. Chimie théorique et/ou physique. CY Cergy Paris Université, 2022. Français. NNT : . tel-03935764

HAL Id: tel-03935764

<https://hal.science/tel-03935764v1>

Submitted on 12 Jan 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat

à

CY Cergy Paris Université

Ecole doctorale Science et Ingénierie – ED n°417

**CONTRIBUTION A LA COMPREHENSION DE
L'EVOLUTION DES PROPRIETES MULTIEHELLES DES
EMULSIONS**

Discipline : Physico-chimie

Présentée et soutenue le 16/12/2022 par

Natacha Guyader

Comité :

Mme. Orange Nicole,

**Professeur des Universités à l'université de
Rouen, Présidente**

Mme. Pensé-Lhéritier Anne Marie,

**Docteur HDR, Présidente de FRM GaleSens,
Rapporteur**

M. Joubert Pierre Yves,

**Professeur des Universités à l'université Paris
Saclay, Rapporteur**

M. Serfaty Stéphane,

**Professeur des Universités à l'université CYU
Paris, Directeur de thèse**

Mme. Michiel Magalie,

**Maitre de Conférence à l'université CYU
Paris, Co-encadrante**

Remerciements

Durant mes trois ans (et quelques mois) de thèse, j'ai compris ce que certains appellent l'aventure humaine et scientifique vécue par les doctorants. Je suis passée par une palette entière d'émotions, de la tristesse avec la disparition de Jean Yves Le Huérou, mon premier directeur de thèse pour qui j'ai une pensée émue, à l'inquiétude avec la COVID et les confinements, à la joie de pouvoir reprendre une vie de laboratoire avec mes collègues, au plaisir de découvrir les petits secrets des émulsions en analysant mes résultats, au stress de l'écriture de ce manuscrit et de sa présentation jusqu'à, je l'espère, la sérénité post-soutenance.

A travers toutes ces émotions, j'ai été épaulée, soutenue et accompagnée par des personnes que je souhaiterais remercier ici.

Tout d'abord, je remercie mes encadrants pour le suivi de la thèse, Magalie Michiel, co-encadrante, et Stéphane Serfaty, directeur de thèse. Je suis reconnaissante envers ce dernier d'avoir accepté cette fonction, de m'avoir montré la voie lorsque j'étais incertaine, et d'avoir supporté tout ce rose dans les graphiques et présentations. Son aide m'a été précieuse pour le traitement des données et la gestion de la rédaction de ce manuscrit.

Merci également aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail ; Madame Orange en tant que présidente, et Monsieur Joubert et Madame Pensé-Lhéritier en tant que rapporteurs.

Lors de la première partie de mon travail, il a fallu réaliser des balayages fortement dépendant de statistiques mathématiques. J'ai pu compter sur l'aide de Vincent Cobut du LERMA, qui a eu la gentillesse de m'accompagner et de prendre régulièrement de mes nouvelles au fil de la thèse. J'ai également conçu une cuve pour laquelle mes schémas ne semblaient pas forcément « parlants ». Merci à Yohan Le Diraison, autrement appelé l'expert de Blender®, de m'avoir aidé pour les visuels. J'ai également bénéficié des précieux conseils d'Aldo Pizzino de L'Oréal, au début de ma thèse, afin de m'aiguiller sur les verrous rencontrés lors de l'étude des émulsions.

Je suis reconnaissante envers Vincent Gauthier sur qui j'ai pu compter à de nombreuses reprises, lorsque j'avais des interrogations sur les techniques qu'il avait développées, mais également pour sa prévenance et son support.

Cette thèse étant multitechnique et multiphysique, il a été nécessaire que je me forme aux techniques du SATIE et à celles présentes dans d'autres laboratoires. Merci à Rémi Agniel et Séverine Alfonsi pour le temps et l'aide qu'ils m'ont accordés. Merci également à Roger Akoa de l'entreprise Cloups® pour son écoute lors du développement de la cuve de fabrication, et pour avoir permis la fabrication de cet outil dont j'avais tant besoin.

J'ai également pu compter sur le soutien et les conseils de Nicolas Wilkie Chancelier, le responsable scientifique du SATIE, dans les bons moments comme dans les instants difficiles. Merci à tous les membres du laboratoire pour les rires du midi : Lahoucine, Pascal, Sami, Jennifer, Loïc, Salah, Andres, Emmanuel et tous ceux que je n'ai pas cités. Pendant ces trois ans, j'ai eu l'occasion de réaliser un service d'enseignement dans différents départements. Ce fut un plaisir de rencontrer Laurette, Youssef, Sofiane et les autres équipes.

Enfin, je ne peux pas terminer ces remerciements sans une pensée pour mes proches : mes parents Patricia et Didier, ma sœur Charlotte, mon beau-frère Yann, mon neveu Maël, mes amis, Etienne, Mathis, les membres de l'Aéroclub de Bellegarde et tous ceux qui m'entourent mais que je n'ai pas la place de citer, et celui qui partage mes peurs, mes joies, mes doutes, mes rires, mes ambitions, et qui a subi la relecture de ce manuscrit : Julien. Vous êtes présents à chaque étape de ma vie, et même si parfois la marche est un peu trop haute à franchir, vous êtes à mes côtés pour avancer chaque jour. Vous avez forgé celle que je suis aujourd'hui et ce manuscrit vous est dédié.

Sommaire

REMERCIEMENTS	i
SOMMAIRE	iii
LISTE DES ABREVIATIONS	vii
LISTE DES UNITES	x
LISTE DES SYMBOLES	xi
INTRODUCTION	xiv

CHAPITRE I LES EMULSIONS COSMETIQUES ET LEUR STABILITE ... 1

I.1 Définition et description structurale des émulsions	2
I.1.1 Les émulsions : un système polyphasé	2
I.1.2 Stabilité des émulsions et processus de démixtion	8
I.2 Interactions interphases et impact structurel	12
I.2.1 Point de vue microscopique des forces en jeu	12
I.2.2 Impact structurel mésoscopique de la fraction volumique	14
I.2.3 Impact de la concentration de tensioactif	16
I.2.4 Effets thermiques et PIT	17
I.2.5 Effets des forces hydrodynamiques : viscoélasticité apparente ou effective. 18	
I.2.6 Effets électriques, électromagnétiques et polarisabilité	24
I.2.7 Effets environnementaux et externes	27
I.3 Techniques de caractérisation des émulsions et de leur stabilité	28
I.3.1 Caractérisation des matières premières	29
I.3.2 Techniques de caractérisation de la structure	32
I.3.3 Techniques d'analyse des charges et des potentiels dans les émulsions	35
I.3.4 Suivi des propriétés mésoscopiques de la structure	38
I.4 Conclusions	42
I.5 Bibliographie du Chapitre I	45

CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES : DES MATIERES PREMIERES A LA CARACTERISATION MULTIECHELLE DE L'EMULSION. 56

II.1 Mise en œuvre des formulations	57
II.1.1 Matières premières utilisées	57
II.1.2 Émulsion de référence	64
II.2 Études des matières premières	65
II.2.1 Gammes de gels Carbopol®	65
II.2.2 Concentration Micellaire Critique (CMC)	66
II.3 Protocoles de formulation des émulsions pour le suivi de stabilité	67

II.3.1	Étude de l'effet de l'ordre d'insertion des phases	67
II.3.2	Plan d'expérience et diagrammes ternaires à l'aide d'une Fast Screening Method (FSM) dédiée	68
II.3.3	Réalisation de diagrammes de Winsor associés	70
II.3.4	Protocoles de formulation des émulsions en tubes à essai	70
II.3.5	Effets de la montée en échelle de la formulation : émulsification en cuve. ..	71
II.4	Conditions de stockage pour le suivi de stabilité	72
II.5	Techniques de caractérisation	72
II.5.1	Caractérisation de la matière première (MP)	73
II.5.2	Caractérisation de la structure des émulsions	75
II.5.3	Caractérisation des charges des émulsions	76
II.5.4	Suivi de l'évolution des émulsions	77
II.5.5	Suivi de la Température d'Inversion de Phase (PIT)	79
II.6	Conclusion	80
II.7	Bibliographie du Chapitre II	82
CHAPITRE III	CARACTERISATION PRELIMINAIRE DES EMULSIONS	
POUR ETUDIER LEUR STABILITE		86
III.1	Caractérisation des matières premières	87
III.1.1	Caractéristiques macroscopiques	87
III.1.2	Caractéristiques à l'échelle moléculaire des tensioactifs	88
III.1.3	Impact sur la structure de l'émulsion des tensioactifs à l'échelle mésoscopique	91
III.1.4	Conclusion sur les matières premières	94
III.2	Caractérisation des phases des émulsions	94
III.2.1	Caractérisation de la Concentration Micellaire Critique (CMC)	94
III.2.2	Caractérisation de l'effet de la gélification de la phase aqueuse	103
III.3	Étude préliminaire de la stabilité en tube : première étape d'optimisation de la formulation	107
III.3.1	Prise en compte des contractions de volumes	107
III.3.2	Répétabilité et reproductibilité d'une émulsion formulée en tube	108
III.3.3	Ordre d'insertion de phases	110
III.3.4	Études ternaires macroscopiques par balayage rapide par FSM des compositions	113
III.3.5	Impact sur l'apparence de l'émulsion	125
III.4	Conclusion	128
III.5	Bibliographie du Chapitre III	131

CHAPITRE IV	MONTEE EN ECHELLE DU SUIVI DE STABILITE	136
IV.1	Enjeux liés aux procédés d'émulsification	136
IV.2	Dimensionnement de la cuve d'émulsification développée	140
IV.3	Étude des émulsions conçues dans la cuve	144
IV.3.1	Formulations réalisées et caractéristiques macroscopiques organoleptiques	144
IV.3.2	Analyse de la reproductibilité des émulsions	146
IV.3.3	Caractérisation de l'effet de la phase aqueuse gélifiée de l'émulsion	149
IV.3.4	Ordre d'insertion de phases	152
IV.3.5	Effet du gélifiant sur la fraction volumique optimale : diagramme A	153
IV.3.6	Effets du type d'huile et des tensioactifs sur la fraction volumique optimale : diagramme A, C et I	155
IV.4	Effets de la température sur les émulsions en vue d'une étude de la stabilité long terme	157
IV.4.1	Impact de la fraction volumique sur la PIT (macroémulsions)	157
IV.5	Conclusion	164
IV.6	Bibliographie du Chapitre IV	166
CHAPITRE V	STABILITE DES EMULSIONS	169
V.1	Conditions de suivi de la stabilité des émulsions	169
V.2	Première caractérisation de la stabilité des émulsions après centrifugation	171
V.3	Étude de la cinétique de stabilité long-terme à 25 °C	174
V.3.1	Analyses au microscope	174
V.3.2	Effets de la fraction volumique (Φ) à l'échelle mésoscopique	176
V.4	Étude de la cinétique de stabilité en fonction des conditions de stockage	181
V.4.1	Cinétique de stabilité des émulsions en fonction de la température de stockage	181
V.4.2	Impact des variations de température sur la stabilité des émulsions	187
V.5	Conclusion	194
V.6	Bibliographie du Chapitre V	197
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		200
ANNEXE A. Grandeurs descriptives de l'émulsion		203
ANNEXE B. Autres tests obligatoires		210
ANNEXE C. Mesures de la PIT par deux méthodes mésoscopique		212
ANNEXE D. Innovations et brevets pour l'émulsification		215
ANNEXE E. Bibliographie des Annexes		217

PUBLICATIONS	220
LISTE DE FIGURES	221
LISTE DE TABLEAUX	229

Liste des abréviations

ACP : Analyse en Composante Principale

AFM : Atomic Force Microscopy soit Microscope à Force Atomique (en français)

AFNOR : Association Française de NORmalisation

AFSSAPS : Agence Française de Sécurité Sanitaire des Produits de Santé

ANSM : Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des Produits de Santé

ATG : Analyse Thermogravimétrique

ATR : Attenuated Total Reflection soit Réflectance Totale Atténuée (en français)

B : Brij®93

BC : Bain à Circulation

BM : Bain Marie

C : Cutina® GMS V

CAS : Chemical Abstract Service

CETD® : Carbopol Easy To Disperse

CLSM : Confocal Laser Scanning Microscope soit Microscpe Confocale (en français)

CMC : Concentration Micellaire Critique

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

CPP : Critical Packing Parameter soit Paramètre d'Empilement Critique (en français)

CVP : Potentiel de Vibration des Colloïdes

DIP : Dossier Information Produit

DLS : Dynamic Light Scattering soit Diffusion Dynamique de la Lumière (en français)

DLVO : Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (Théorie)

DN : Diamètre Nominal

DSC : Differential Scanning Calorimetry soit Calorimétrie Différentielle par Balayage (en français)

E : Eumulgin® SMO 20 / Ordre E/H/TA

EACN : Equivalent Alkane Carbon Number

EBI : Ecole de Biologie Industrielle

EDTA : Acide Ethylene Diamine Tetra-acétique

ELS : Electrophoretic Light Scattering soit Electrophorèse Laser Doppler en français

FSM : Fast Screening Method

FTIR : Fourier-Transform Infrared spectroscopy soit Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (en français)

GL : Filetage utilise suivi du diamètre

GMS ou G : Glyceryl stearate

H : Ordre H/TA/E

HET CAM : Hen's Egg Test on Chorioallantoic Membrane

HLB : Hydrophilic Lipophilic Balance soit Equilibre Hydrophile/Lipophile (en français)

HLD : Hydrophilic Lipophilic Deviation

HM : Huile Minérale

HRIPT ou RIPT : (Human) Repeat Insult Patch Test soit Test Clinique Final de Sécurité (TCFS en français)

HT ou T : Huile de Tournesol

IFSCC : International Federation of Societies of Cosmetic Chemists

INCI : International Nomenclature of Cosmetic Ingredients soit Nomenclature Internationale des Ingrédients Cosmétiques (en français)

I ou IPP : Isopropyl Palmitate (huile)

IR : Infrarouge

IRM : Imagerie par Résonance Magnétique

ISO : Organisation Internationale de Normalisation

ISP : Integrated Surfactant Potency

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry soit Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (en français)

LERMA : Laboratoire d'Etude du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphère

LVER : Linear ViscoElastic Region soit Région ViscoElastique Linéaire (en français)

MCR : Rhéomètre Compact Modulaire

MP : Matières Premières

NF : Norme Française

O : Oil soit huile (H, en français)

P80 ou P : Polysorbate 80

pH : Potentiel Hydrogène

PIT : Phase Inversion Température soit Température d'Inversion de Phase (en français)

pKa : Constante d'Equilibre Acide

PPS : Poly(Sulfure de Phényle)

PTFE : Poly(TetraFluoroEthylene)

q.s. ou q.s.p. : Quantum Satis ou Quantité Suffisante (en français)

REACH : Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals soit Système d'Enregistrement, d'Evaluation et d'Autorisation des Substances Chimiques (en français)

RI : Refractive Index soit Indice de réfraction (en français)

RF : Radiofréquence

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RPM : Round Per Minute soit Tour Par Minute (en français)

S : Surfactant soit émulsifiant (TA en français)

SATIE : Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Energie

SEM : Scanning Electron Microscopy soit Microscope Electronique à Balyage (en français)

SLS : Static Light Scattering soit Diffusion Statique de la Lumière (en français)

SMO : Sorbitan MonoOleate

TEA : Triéthanolamine

TEM : Transmission Electron Microscopy soit Microscope Electronique en Transmission (en français)

UV : Ultraviolets

UFC : Unité Formant Colonie

W : Water soit eau (E, en français)

Liste des unités

% : Pourcentage

°C : Degrés Celsius

Da : Dalton

g : Gramme

F : Faraday

H : Henry

J : Joule

K : Kelvin

L : Litres

μ : micro

m : Mètre

Hz : Hertz

mol : Mole

nD : Indice de réfraction

N : Newton

Ω : Ohm

Pa : Pascal

Rad.s⁻¹ ou s⁻¹ : Fréquence

s : seconds

S : Siemens

V : Volts

Liste des symboles

- A : Pourcentage pondéral d'alcool ajouté (HLD) / Aire de la tête du tensioactif
- α : Coefficient de structure ou ordre de dérivation fractionnaire sans unité (en microrhéologie) / coefficient de dispersion liée à la polarisation contre-ions et ionique (impédancemètre RF)
- ah : Surface transversale du groupe de tête hydrophile
- al : Surface transversale du groupe de queue lipophile
- ACN : Nombre d'atomes de carbones de la molécule de n-alcane (ou son équivalent EACN)
- ASH : Interaction moléculaire par unité d'aire interfaciale entre les phases surfactant et huile
- ASE : Interaction moléculaire par unité d'aire interfaciale entre les phases surfactant et aqueuse
- $\square(B \vec{})$: Induction magnétique
- β : coefficient associé à la polarisation interfaciale
- C : Concentration (mol.L⁻¹ ou g.L⁻¹)
- CO : Concentration en huile en mol.L⁻¹ ou g.L⁻¹
- CW : Concentration en eau en mol.L⁻¹ ou g.L⁻¹
- CBF : Détachement des chicanes
- Ci : Hauteur de l'agitateur dans la cuve en cm
- d : Distance entre objet en cm (DLVO)
- D : Induction électrique
- D_c^α : Opérateur de dérivation fractionnaire d'ordre α
- DT : Diamètre de la cuve en cm
- Di : Diamètre de l'agitateur en cm
- δ : Déphasage ou angle de perte entre la contrainte et la déformation
- ΔT : Différence de température en °C
- E : Champ électrique en V.m⁻²
- EON : Nombre de groupes oxydes d'éthylène sur les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés
- ϵ : Permittivité en F.m⁻¹
- ϵ^* : Permittivité complexe
- ϵ' : Permittivité liée au stockage de l'énergie en F.m⁻¹
- ϵ'' : Permittivité liée à la perte de l'énergie en F.m⁻¹
- ϵ_0 : Permittivité du vide (8,854.10⁻¹² F.m⁻¹)
- ϵ_r : Permittivité relative du milieu en F.m⁻¹
- η : Viscosité dynamique en Pa.s ou kg.m⁻¹.s⁻¹ par rhéomètre basse fréquence

η_{eff} : Viscosité effective en Pa.s ou $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ par rhéomètre ultrasonore
 f : Fréquence en Hz
 G^* : Module complexe de cisaillement en Pa
 G' : Module élastique de conservation ou de stockage en Pa
 G'' : Module visqueux de perte ou de dissipation en Pa
 g : Accélération due à la gravité ($9,806 \text{ m.s}^{-2}$)
 $g(t)$: Distribution du temps de relaxation
 Γ : Quantité d'émulsifiant adsorbée à l'interface en mol.m^{-2}
 $\bar{\gamma}$: Tenseur des déformations en fonction des déplacements relatifs
 γ_c : Déformation critique (sans unité)
 γ_m : Déformation (sans unité)
 $(\dot{\gamma}_m)$: Taux de cisaillement (s^{-1})
 h : hauteur du contenant en mètre
HCl : Acide chlorhydrique
HL : Hauteur de la Cuve en cm
 ^1H : Hydrogène
 I : Courant électrique en ampère
 j : Nombre complexe
 J_0+ : Nombre de jours
 k : Coefficient de partage / Constante de Boltzmann ($1.380649 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
 k_N : Constante de capacité intrinsèque en phase normale
 k_R : Constante de capacité intrinsèque en phase inverse
 κ : Longueur de Debye
 λ : Longueur d'onde (nm)
LB : Largeur de pale en cm
 L_h : Longueur de la queue hydrophile du tensioactif
 L_i : Inductance induite en Henry
MH : Masse molaire du pôle hydrophile en g
MT : Masse molaire totale de tensioactif en g
 n : Indice de réfraction, sans dimension
NaCl : Chlorure de sodium (sel)
 n_L : Nombre de groupes lipophiles

ω : Pulsation en rad.s^{-1}
 p : Critical Packing Parameter aussi appelé CPP
 Φ : Fraction volumique en % ou sans dimension
 Ψ : Potentiel électrostatique en Volts
 Ψ_S : Potentiel de Stern en Volts
 Q : Coefficient de qualité
 R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) / Rapport de Winsor
 R^2 : Coefficient de corrélation d'une équation
 R_f : Rapport frontal de la chromatographie sur couche mince
 R_i : Résistance induite en Ohm
 r : Rayon de la gouttelette en m
 S : Salinité en % massique de NaCl dans la phase aqueuse (HLD)
 ρ : Masse volumique en kg.m^{-3}
 σ : Conductivité en mS.cm^{-1}
 σ_m : Contrainte en Pa ou N.m^{-2}
 t : temps en s
 T : Température en $^{\circ}\text{C}$
 τ : Temps de relaxation en s
 UL : Energie de transfert d'un groupe lipophile
 V : Volume en mL
 v : Vitesse de crémage en m.s^{-1}
 v_e : Vitesse électrophorétique en cm.s^{-1}
 V_h : Volume molaire partiel de la queue hydrophobe du tensioactif
 WB : Hauteur de pales en cm
 WBF : Largeur de chicanes/contre-pales en cm
 ζ : Potentiel zêta en mV
 Z_i : Impédance induite liée aux pertes en Ohm
 Z_m : Impédance caractéristique mécanique en Ohm

Introduction

Les émulsions (crèmes, beurres, ou encore laits) sont des fluides complexes naturellement instables composés de dispersions de fines gouttelettes d'un liquide non miscible dans un autre liquide. Sous forme de systèmes colloïdaux complexes très malléables aux propriétés uniques, elles sont généralement conçues pour intégrer, encapsuler ou libérer des ingrédients fonctionnels ou des actifs (pigments, arômes, nutriments, ou principes actifs biologiques). Elles sont de ce fait omniprésentes dans notre quotidien. On les retrouve aussi bien dans l'agroalimentaire, dans l'industrie pétrolière et chimique, que dans la bio-industrie [1]–[3].

Dans le domaine des cosmétiques, comme le suggère leur étymologie grecque (*kosmetikos*, décoratif et *kosmetês*, arrangeur), les émulsions ont pour but d'améliorer le bien-être et l'esthétique en traitant de manière superficielle des organes sains. Même si l'on peut remonter à la préhistoire avec l'application de peintures corporelles [4], de nombreux écrits à travers l'histoire décrivent les pratiques de beauté ancestrales et leurs vertus [5], [6], [7].

Aujourd'hui, toutes les formules associées visent à obtenir des produits naturels ou de synthèse, adaptés aux fonctions et usages visés (sensoriels, hygiéniques, décoratifs et réparateurs) [8]. Face aux exigences sociétales d'innocuité et d'efficacité, les produits proposés sont de plus en plus complexes. Ils doivent être conformes à des réglementations strictes de santé publique et de qualité (Règlement (CE) 1223/2009) [9], [10]. La nécessité d'avoir des produits plus en phase avec la nature, utilisant des ingrédients d'origine naturelle et non toxiques, limite également la liste des ingrédients et des substances chimiques utilisables, au-delà de la réglementation REACH [10]. Enfin, pour qu'un produit soit considéré de qualité et commercialisable, il doit conserver ses propriétés une fois acheté par le consommateur, très souvent pendant plus d'un an. La législation prévoit de ce fait, plusieurs tests obligatoires avant la mise sur le marché d'un produit cosmétique, certifiant la qualité requise et sa stabilité.

L'ensemble de ces contraintes impose aux industriels de revoir sans cesse leur stratégie d'innovation. Cette stratégie nécessite une réflexion globale de l'ensemble de la chaîne : du « sourcing » (l'approvisionnement) à la formulation et la distribution des produits. Elle exige, d'une part de comprendre l'impact des facteurs de reformulation sur la texture des émulsions, et d'autre part, d'identifier les grandeurs d'influence clés

garantissant leur stabilité à différentes échelles d'observation (de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique). C'est pourquoi, le suivi précis de la stabilité des émulsions reste un enjeu scientifique et technique. Les avancées technologiques récentes d'amélioration des mesures de caractérisation aux différentes échelles ne suffisent pas à elles seules pour répondre à ces enjeux. Elles doivent s'accompagner d'une approche systémique de caractérisation multiéchelle et multiphysique, non seulement pour mesurer l'impact des ingrédients sur la structure multiphasique des émulsions, mais également pour suivre leurs interactions aux échelles intermédiaires, en particulier aux interfaces séparant les phases. C'est précisément l'un des domaines de recherche de l'équipe du laboratoire SATIE dans lequel j'ai réalisé ma thèse.

Cette thèse a donc pour but de comprendre les facteurs liés à l'(in)stabilité des émulsions en utilisant une approche multimodale et multiéchelle. Grâce à l'utilisation méthodique de techniques de caractérisation physico-chimiques optiques, mécaniques, ou encore électriques, cette thèse tente de proposer une nouvelle méthode d'optimisation de la stabilité des émulsions en laboratoire. Elle s'appuie sur deux approches originales et complémentaires : une stratégie de balayage rapide d'analyse et d'identification des compositions critiques ; et l'utilisation de deux techniques de mesure des propriétés viscoélastiques et diélectriques à l'échelle mésoscopique pour caractériser le vieillissement prématuré des émulsions.

Cinq chapitres permettent de décliner les différentes étapes nécessaires à l'optimisation de la stabilité des émulsions. Chaque étape s'accompagne d'une justification des orientations prises pour aborder la problématique de la stabilité cinétique intrinsèque des émulsions dans leur phase de conception.

Le premier chapitre traite d'abord des forces et interactions intrinsèques à l'équilibre thermodynamique des émulsions. Il décrit ensuite le contexte scientifique et les enjeux justifiant l'importance d'une approche multiéchelle dans l'optimisation de la stabilité des émulsions. Outre la description des techniques classiquement utilisées, la nécessité d'utiliser de nouveaux systèmes de caractérisation complémentaires, à l'échelle mésoscopique, y est en particulier justifiée. Associés à une approche théorique complexe dédiée à la caractérisation des milieux hétérogènes, ces systèmes donnent accès à de nouvelles grandeurs caractéristiques pertinentes, représentatives de la structure fractale apparente des émulsions en évolution. L'enjeu est alors de remonter à ces grandeurs grâce au suivi de la distribution des temps de relaxation caractéristiques des interactions interfaciales multiples.

Le deuxième chapitre décrit les matériels et les méthodes privilégiés pour cette étude. Y sont introduits les matières premières et les techniques et appareils utilisés pour formuler les émulsions et les caractériser. En raison des processus thermodynamiques aléatoires mis en jeu et du caractère hétérogène des milieux considérés, une attention particulière est portée à la reproductibilité des formules réalisées. Les protocoles de formulation et de caractérisation y sont donc décrits. C'est dans ce chapitre que sont présentés les deux nouveaux systèmes de caractérisation développés au laboratoire SATIE. L'un utilise les ondes ultrasonores pour suivre les propriétés viscoélastiques des émulsions à l'échelle mésoscopique. L'autre utilise les phénomènes d'induction magnétique radiofréquence pour suivre sans contact les propriétés diélectriques aux interfaces.

Les trois chapitres suivants décrivent le cœur du travail d'analyse et la nouvelle approche d'optimisation des émulsions proposée.

Le troisième chapitre détaille dans un premier temps les résultats expérimentaux concernant l'analyse des matières premières et des phases composant les macroémulsions considérées. Une méthode simplifiée et innovante de détermination de la concentration micellaire critique est par ailleurs extraite de cette analyse. Pour bien comprendre les effets des différents ingrédients sur les phases Huile/Phase aqueuse (gélifiée ou non)/Tensioactifs, plus de 1500 formulations ont été réalisées et analysées à différentes échelles d'investigation. Ces formules ont été choisies grâce à une approche de balayage rapide de composition et ont dans un premier temps été réalisées en petites quantités (en tubes). Une synthèse rapide des diagrammes de stabilité d'ensemble reliant l'impact individuel des matières premières aux grandeurs d'influence associées a donc été possible.

L'objectif final étant d'optimiser la stabilité des émulsions dans des conditions préindustrielles, une montée en échelle de la formulation (en cuve) est nécessaire. Le chapitre 4 étudie donc les effets de cette montée en échelle et du protocole d'émulsification associé sur les caractéristiques des émulsions et le diagramme de stabilité. Une cuve de 600 mL spécialement conçue pour cette étude a été nécessaire. Outre l'étape de validation de la reproductibilité des protocoles de formulation, la mise en parallèle des caractéristiques et des analyses est présentée. Le protocole de formulation a ainsi été optimisé, introduisant par exemple l'importance de l'ordre d'introduction des phases ou encore l'impact de la fraction volumique dans la stabilité des émulsions. Un suivi original de la Température d'Inversion de Phase (PIT) à différentes échelles est enfin décrit dans ce chapitre, pour déterminer le lien entre une variation rapide et importante de la température et la stabilité des émulsions.

C'est précisément l'effet de la température sur la stabilité cinétique qui est finalement présenté dans le dernier chapitre. En effet, la température de stockage des émulsions peut conduire à accélérer le processus de déstabilisation des crèmes. Dans le même temps, le vieillissement des crèmes limite la résilience aux variations de température environnementale. L'étude de suivi sur six mois des grandeurs caractéristiques pertinentes introduites dans les chapitres précédents est donc synthétisée dans ce chapitre. L'impact caractéristique des variations de températures à court terme et de stockage après six mois sur ces nouvelles grandeurs est mis en exergue. En guise de conclusion, leurs variations à différents instants de vieillissement, nous permettent de finaliser la démarche proposée pour optimiser la stabilité des émulsions.

Les résultats préliminaires et originaux obtenus sont bien évidemment à mettre en perspective d'une utilisation en industrie. Les conclusions et perspectives de ce travail proposées s'inscrivent donc dans cette démarche.

Bibliographie

- [1] J. Israelachvili, "The science and applications of emulsions — An overview," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 91, pp. 1–8, 1994.
- [2] G. Marti-Mestres and F. Nielloud, "Emulsions in health care applications — An overview," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 1–3, pp. 419–439, Jan. 2002, doi: 10.1080/01932690208984214.
- [3] D. J. McClements, *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*. CRC Press, 2004.
- [4] P. Walter, "Dermo cosmétique et beauté à travers les ages," in *Chimie, dermo-cosmétique et beauté*, Fondation Maison de la Chimie and EDP Science, Eds. 2017, pp. 17–33.
- [5] A.-L. Vincent and M.-H. Marganne, "Édition, traduction et commentaire des fragments grecs du Kosmètikon attribué à Cléopâtre," Université de Liège, 2011.
- [6] F. Resche, *Papyrus medical Edwin Smith, Chirurgie et magie en Egypte antique*. 2016.
- [7] P. Koemoth and M. H. Marganne, "Pharmacopoea Aegyptia Et Graeco-Aegyptia," 2016.
- [8] M. Bouarfa, "Développer un produit cosmétique conforme à l'environnement réglementaire," in *Conception des produits cosmétiques, La formulation*, Lavoisier, Ed. 2016, pp. 6–25.
- [9] Législation Française, "Article 2 et L.51311 : Définition d'un produit cosmétique," *Code la Santé Publique*, p. Article 2 et L.51311.
- [10] Le Parlement Européen et le Conseil De L'Union Européenne, "Règlement (CE) N°1223-2009 du Parlement Européen et du Conseil du 30 Novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques," *J. Off. l'Union Eur.*, vol. L 342, pp. 59–209, 2009.

Chapitre I Les émulsions cosmétiques et leur stabilité

Les émulsions sont des fluides complexes métastables multiphasiques, dont le maintien des propriétés dans le temps reste aujourd'hui un enjeu scientifique et industriel.

L'efficacité des émulsions dépend non seulement de leur structure interne, mais également de leurs interactions avec leur environnement (peau, cheveu, conditions de stockage, etc.), auquel elles sont très sensibles. Optimiser les émulsions suppose donc que les nombreux paramètres caractéristiques régissant l'équilibre précaire de ces produits soient identifiés et maîtrisés. Des efforts scientifiques et d'innovation considérables sont mis en œuvre à cette fin pour comprendre et caractériser de manière objective les formulations et les propriétés des produits finaux.

La première partie de ce chapitre présente donc les ingrédients de base, permettant la formation de la structure multiphasique des émulsions, et les grandeurs physiques macroscopiques sous-jacentes à la notion de stabilité et d'instabilité d'une émulsion.

Le processus de démixtion des émulsions est essentiellement lié aux évolutions des forces interfaciales séparant les phases. Malgré la connaissance théorique des forces intrinsèques exercées d'un point de vue physico-chimique, la dynamique des comportements mécaniques, électriques et hydrodynamiques associés aux processus de déstabilisation à longs termes, est en fait peu maîtrisée. Celle-ci dépend de multiples cinétiques d'interactions intrinsèques dont la distribution des temps de relaxation dans le milieu hétérogène diffère en fonction des échelles d'observation considérées et des perturbations extérieures.

Une véritable stratégie de suivi des phénomènes caractéristiques de la stabilité des émulsions à différentes échelles de mesure est donc nécessaire. La deuxième partie de ce chapitre est

consacrée à l'impact des évolutions des forces aux plus petites échelles sur la structure globale. Cette partie permet d'introduire les grandeurs physiques mesurables microscopiques, mésoscopiques et macroscopiques, qui doivent être suivies pour optimiser la stabilité des émulsions.

Après une description des principales techniques de mesures utilisées à cet effet, la dernière partie tentera d'apporter un regard critique sur l'approche multiéchelle et multimodale nécessaire pour objectiver la stabilité des émulsions. Deux nouvelles techniques mésoscopiques développées au laboratoire seront d'ailleurs introduites pour répondre au mieux à une stratégie de caractérisation efficace.

I.1 Définition et description structurelle des émulsions

I.1.1 Les émulsions : un système polyphasé

Le terme d'émulsion qualifie une grande variété de fluides polyphasés, dont l'aspect macroscopique est le résultat d'interactions intrinsèques stériques, électriques et gravitationnelles entre plusieurs phases non miscibles [1]. Une émulsion se caractérise par une dispersion liquide/liquide. Sa définition officielle introduite par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en 1972, la décrit plus largement comme un système colloïdal fluide dans lequel des gouttelettes de liquide et/ou de cristaux liquides sont dispersées dans un autre liquide de phase continue. Dans sa composition la plus simple, une des phases est lipophile (hydrocarbonée), l'autre est hydrophile (aqueuse). Outre leurs propriétés texturales, les émulsions occupent une place applicative et industrielle prédominante, car chaque phase peut contenir des ingrédients actifs ou de fonctionnalisation de nature différente.

En principe, on qualifie une émulsion, selon la nature du liquide qui forme sa phase continue (voir Figure 1). Une émulsion est ainsi notée H/E (O/W en anglais), si des gouttelettes huileuses sont dispersées dans une phase continue aqueuse. A l'inverse, elle est notée E/H (W/O en anglais), si la phase aqueuse est dispersée dans une phase continue hydrophobe (huileuse).

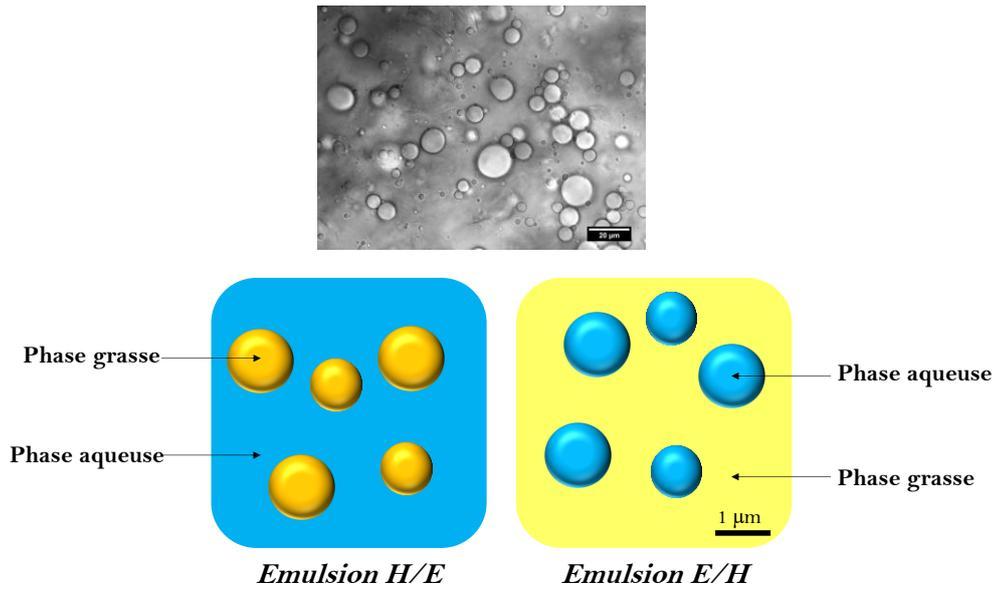


Figure 1. Au-dessus, image de microscopie optique d'une émulsion eau dans huile (E/H) en grossissement $\times 63$. Au-dessous, représentations mésoscopiques d'émulsions huile dans eau (H/E) et eau dans huile (E/H).

Des émulsions plus complexes incluant les émulsions multiples sont couramment formulées pour les doter de fonctionnalisations spécifiques [2]–[6]. Dans le cas d'émulsions doubles H/E/H (O/W/O en anglais), des gouttelettes huileuses sont contenues dans des gouttelettes aqueuses (phase intermédiaire), elles même dispersées dans une autre phase continue huileuse. Les émulsions E/H/E (W/O/W en anglais) correspondent au système inverse. Les gouttelettes de la phase intermédiaire d'une émulsion double peuvent contenir plusieurs dizaines de gouttelettes (voir Figure 2).

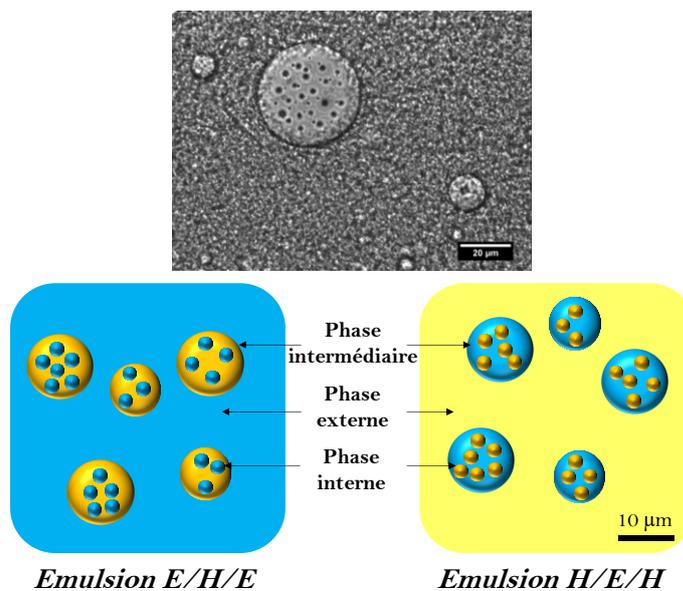


Figure 2. Au-dessus, image de microscopie optique d'une émulsion multiple en grossissement $\times 63$. Au-dessous, représentations mésoscopiques d'émulsions doubles E/H/E et H/E/H.

Selon que le diamètre moyen des gouttelettes dispersées est supérieur ou inférieur au micromètre, il est aussi d'usage de classer les émulsions en deux sous-familles. On distingue ainsi les *macroémulsions*, dont la granulométrie n'excède pas la dizaine de micromètres, des *nanoémulsions* dont la taille des gouttelettes submicrométrique est rarement plus petite que la centaine de nanomètres. Si les macroémulsions, largement étudiées depuis les années 1950, ont une apparence blanchâtre, les nanoémulsions sont reconnaissables par leur transparence.

Ces émulsions généralement obtenues après agitation (cisaillement commun des phases) sont thermodynamiquement instables par nature du fait des phases non-miscibles: les différentes phases ont donc inévitablement tendance à se séparer dans le temps à cause du déséquilibre naturel des forces intrinsèques attractives et répulsives (gravitationnelles, électriques et stériques). Si l'on mélange uniquement deux liquides non miscibles (par exemple l'huile et l'eau), les forces attractives entre deux zones proches de même nature (principalement électrostatiques et gravitationnelles) redeviennent en effet rapidement prédominantes. Les membranes qui délimitent les surfaces de deux gouttelettes proches de même nature ont par conséquent tendance à se déformer avant de fusionner. La cinétique de ce processus de démixtion dépend alors du bilan des forces et de leur champ d'action (portée des forces en jeu) dans les régions interphases (**appelée interfaces**). **La tension interfaciale caractéristique de cette déformation interfaciale est une des grandeurs déterminantes dans la stabilité des émulsions.** Notons que pour un système biphasique eau/huile sans tensioactif, la tension interfaciale typique est de l'ordre de 50 mN/m. Dans l'idéal, les émulsions seraient définitivement stables si cette tension était spatio-temporellement nulle. En pratique, il s'agit de minimiser sa valeur apparente.

Des molécules tensioactives possédant structurellement une dualité de polarité sont donc ajoutées, pour réduire cette tension interfaciale. D'un point de vue énergétique et pratique, ces molécules contribuent à diminuer l'énergie nécessaire à la cohésion entre les molécules des deux phases (typiquement de 50 mJ.m⁻² à 1 mJ.m⁻², voire 0,1 mJ.m⁻²) [1].

Dans sa forme la plus simple, un tensioactif est constitué d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe [7], dont les tailles et les caractéristiques (insaturations, état de charges, etc.) varient [8]. La partie hydrophile (la tête), polaire, est donc soluble dans l'eau. A l'inverse, la partie hydrophobe (la queue) a une meilleure solubilité dans l'huile en raison de son caractère apolaire. D'un point de vue strictement électrostatique, ces émulsifiants s'agglomèrent naturellement aux interfaces des gouttelettes pour atteindre un état

métastable (d'énergie minimale). L'orientation naturelle des pôles des molécules tensioactives, normale à l'interface, est de nature à minimiser l'énergie de surface des gouttelettes en équilibre (Figure 3). Elle explique alors leur forme naturellement sphérique.

L'habilité de ces émulsifiants à faciliter la solubilité interphase lors de l'agitation et à réduire la tension interfaciale lorsque les gouttelettes sont formées dépend néanmoins de la conformation des groupements hydrophiles et lipophiles et de leur poids moléculaire [9].

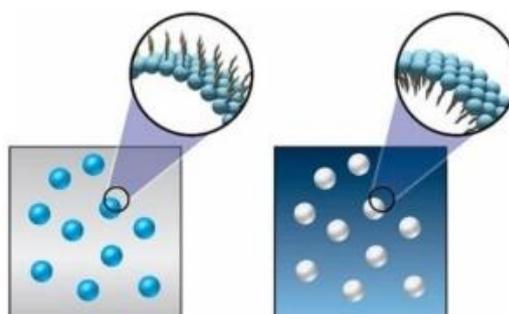


Figure 3. Emulsion simple E/H (à gauche), dite émulsion inverse, et émulsion simple H/E (à droite), dite émulsion directe, avec détail du sens des tensioactifs (issu de [10]).

Elle dépend aussi de la charge électrique de la tête (anionique - chargée négativement ; cationique - chargée positivement ; zwitterionique - portant une charge positive et une charge négative ; ou non ioniques non chargée) [11].

Les charges aux frontières externes des gouttelettes étant de même signe, la présence d'un tensioactif dans la phase continue engendre en outre des forces de répulsion électriques entre gouttelettes, ce qui accroît l'intégrité structurale du milieu résultant (Figure 4).

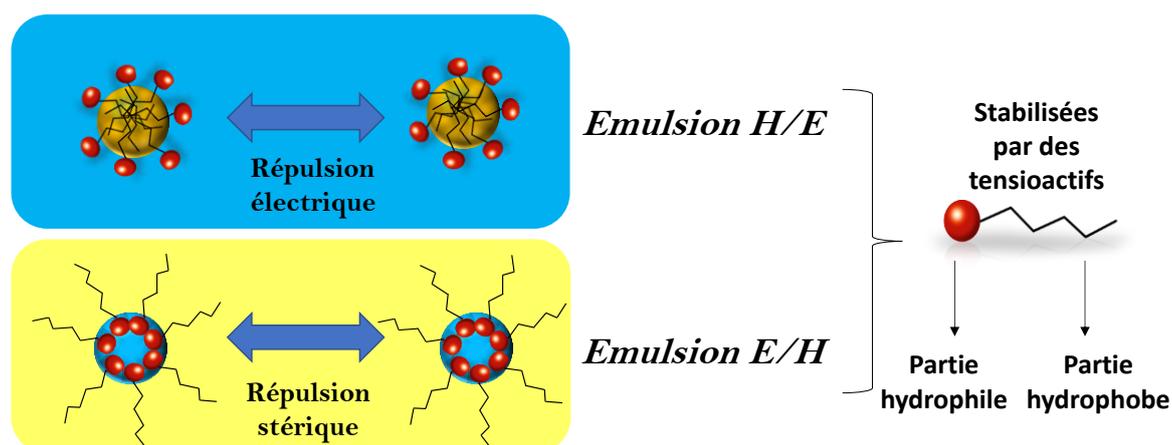


Figure 4. Effet des tensioactifs : la diminution de la tension superficielle interfaciale, régissant la forme quasi-sphérique des gouttelettes, et l'orientation naturelle des charges électriques, entraînant une répulsion supplémentaire entre gouttelettes, contribue au maintien de la stabilité des émulsions.

La relation de cause à effet vis-à-vis de la stabilité des émulsions au regard de la taille des gouttes, de leur nombre, de la nature polaire des tensioactifs et de leur structure

chimique (notamment de la longueur de la chaîne apolaire), n'est néanmoins pas si triviale. Dans la plupart des cas, l'effet d'un seul tensioactif n'est pas suffisant pour rendre convenablement stable l'émulsion cinétiquement. En raison de leur encombrement stérique, les interactions sont en réalité plus complexes remettant en cause l'intégrité structurelle de l'émulsion.

Sachant que l'énergie nécessaire à maintenir intègre la membrane interfaciale dépend directement de la tension interfaciale et de sa surface, on cherche alors à accroître la surface interfaciale grâce à des co-tensioactifs ou des molécules polymériques. Les ingrédients possédant l'ensemble des propriétés bipolaires et stériques recherchées sont plus généralement appelés *émulsifiants*. Les émulsifiants peuvent contenir des molécules de nature chimique variée : molécules amphiphiles (tensioactifs), polymères, protéines, particules solides (dans les émulsions de Pickering) [12]. En pratique, leur présence contribue à abaisser davantage la tension effective interfaciale. L'isotherme de Gibbs décrit l'interdépendance entre cette tension effective et les concentrations en tensioactif totale et à l'interface, la quantité d'émulsifiant adsorbée à l'interface, et la température [13]. L'enjeu est alors de maintenir, le plus longtemps possible (des mois, voire des années), les émulsions dans un état de métastabilité des phases dispersées et continues : c'est-à-dire de ralentir au maximum le processus de séparation des phases **grâce à un système eau/huile/émulsifiant qui accroît la surface interfaciale**.

Notons que même avec un tensioactif simple, plus les gouttelettes sont petites et nombreuses, plus l'aire interfaciale augmente et plus la tension interfaciale diminue. Les nanoémulsions, par exemple, souvent obtenues par inversion de phase (technique développée par Shinoda, en 1969), sont plus stables que les macroémulsions en raison de la fine taille de leurs gouttelettes. Elles nécessitent néanmoins l'utilisation plus importante de tensioactifs pour compenser les effets thermodynamiques [14], [15].

Si l'on prend l'exemple des émulsions incluant des co-tensioactifs, on peut atteindre des tensions interfaciales ultrabasses (quatre à cinq ordres de grandeur d'atténuation), par la constitution d'un film interfacial souple de molécules tensioactives entre les phases non miscibles. L'émulsification peut devenir spontanée [7], [16], comme dans le cas des *microémulsions*. La structure interne est alors composée de phase dispersée non sphérique, donnant des systèmes macroscopiquement monophasiques, et à l'échelle mésoscopique, plutôt biphasiques entremêlés (Figure 5). La taille caractéristique de cette structure biphasique se situe aux alentours de 10 à 50 nanomètres.

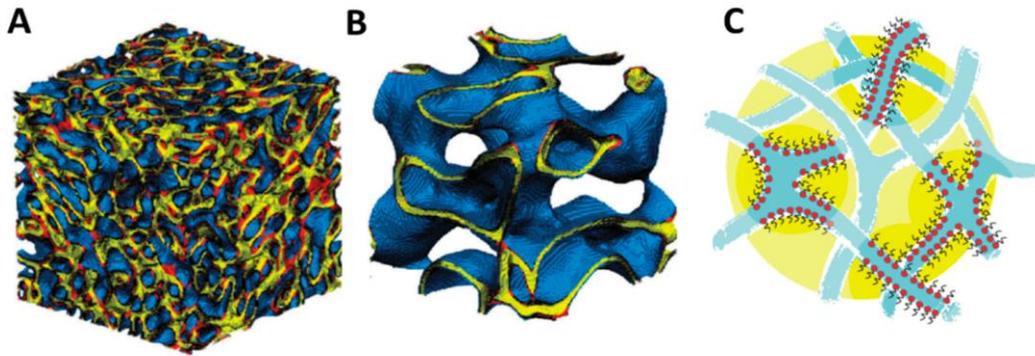


Figure 5. Structure interne des microémulsions. Simulation de microémulsions bicontinues en A) riche en huile et en B) riche en eau. En C) microémulsions bicontinues et asymétriques diluées. L'eau est représentée en bleu, l'huile en jaune et les tensioactifs en rouge (issu de [17]).

Ces systèmes récents, très prometteurs, sont généralement fortement dépendants des conditions environnementales, telles que la température ou la pression. Leur stabilité peut être compromise par les conditions de stockage et de transport. De plus, ces émulsions nécessitent l'emploi d'une forte concentration de tensioactifs, ce qui peut induire une augmentation de coût, voire engendrer des problèmes d'innocuité selon le(s) co-tensioactif(s) utilisé(s) [15].

Outre les matières premières de base constituant les différentes phases (phase grasse, phase aqueuse et le film interfacial via les tensioactifs) (Figure 6), certains adjuvants sont ajoutés à la formulation en faible quantité pour modifier les caractéristiques du produit final.

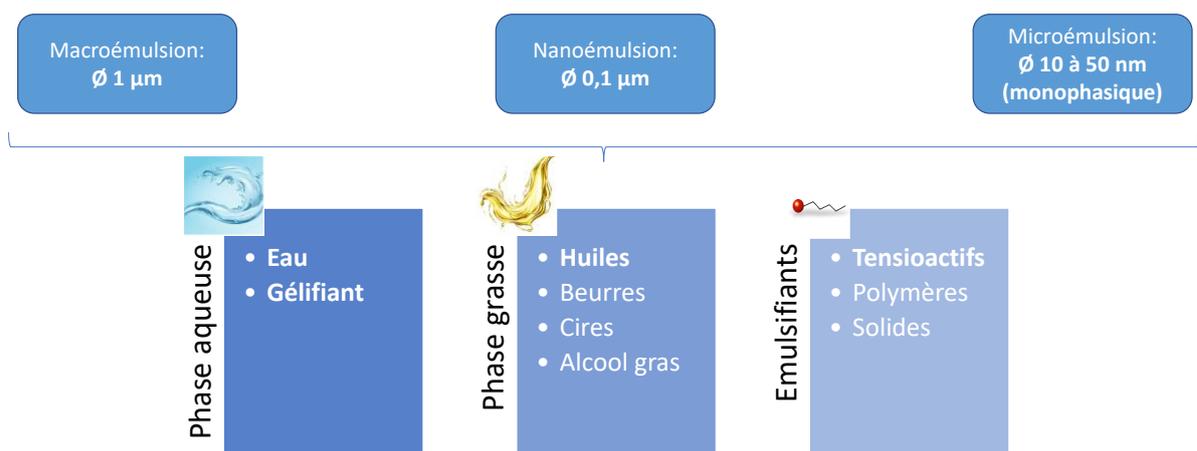


Figure 6. Résumé des types de matière première (sauf actifs) entrant dans la composition d'une émulsion cosmétique

La phase aqueuse par exemple, peut contenir des agents de texture, tels que les gélifiants, afin de contrôler les propriétés mécaniques mésoscopiques et macroscopiques des émulsions (**viscosité et élasticité**). La phase grasse (principalement constituée d'un mélange de composés hydrocarbonés de structures et d'origines différentes) joue également

un rôle important sur les propriétés structurales. La présence d'acides gras et de triglycérides, la longueur de leurs chaînes carbonées, ainsi que leur conformation, influent non seulement sur la texture interne de l'émulsion, mais également sur sa sensibilité finale aux conditions environnementales. Les beurres, ayant des plus longues chaînes que les huiles, sont, par exemple moins solides et plus filmogènes que les cires [18]. Ces dernières constituées d'esters d'acides gras et d'alcools gras, sont plus consistantes mais sont souvent solides à température ambiante. Notons que les alcools et acides gras jouent souvent un rôle d'épaississant dans les formules, mais peuvent également être utilisés en tant que conservateurs (comme l'alcool benzylique) [19]. Selon leur nature et leur propriétés physicochimiques, leur rôle est donc d'impacter les propriétés mésoscopiques et d'optimiser leur évolution macroscopique (ajout de gélifiants et de conservateurs).

Ainsi, un large panel de matières premières synthétiques et végétales est abondamment utilisé pour leurs propriétés naturelles, bénéfiques au soin de la peau et des cheveux (hydratantes comme l'huile de pépin de raisin ; anti-âges comme l'huile d'argan ou thérapeutiques comme l'huile de chanvre). D'un point de vue fonctionnel, les émoullients lipophiles sont par exemple très utilisés pour maintenir l'aspect doux, lisse et souple de la peau. Leur impact textural joue néanmoins un rôle important sur leur efficacité, voire sur la perception sensorielle de l'émulsion [20]. Dans les applications topiques par exemple, les ingrédients de l'émulsion peuvent pénétrer la couche cornée par diffusion passive. La structure de l'émulsion peut influencer la dissolution et la diffusion des principes actifs, l'hydratation de la peau, voire la cinétique de libération [21], [22]. Les adjuvants peuvent également participer à la fonctionnalisation des émulsions par l'ajout de principes actifs, de parfums, de colorants ou de pigments.

Une étude judicieuse des contraintes aux interfaces et des déformations associées en fonction des proportions d'émulsionnant et du processus d'émulsification (impactant la distribution de la taille des gouttelettes) doit permettre d'optimiser les réarrangements intrinsèques favorisant la stabilité. Quelle que soit la composition de base des émulsions et leur fonctionnalité, l'analyse de leurs interactions globales (intrinsèques et avec leur environnement), ainsi que le contrôle des conditions de leur stabilité est donc un enjeu scientifique et commercial majeur.

1.1.2 Stabilité des émulsions et processus de démixtion

Le terme de stabilité fait référence à la capacité de l'émulsion à préserver dans le temps ses propriétés physicochimiques intrinsèques face aux interactions environnementales. Compte tenu des interactions entropiques et des forces intrinsèques

classiquement dominantes dans les émulsions, ces propriétés se dégradent inévitablement dans le temps. Il convient donc d'identifier les mécanismes responsables de ce vieillissement naturel pour déterminer la stratégie la plus efficace améliorant la stabilité de l'émulsion visée et sa cinétique.

Cinq processus de démixtion sont à l'origine de l'instabilité thermodynamique des émulsions : *le crémage/la sédimentation, la floculation, la coalescence, et le mûrissement d'Ostwald.*

- Le *crémage* et la *sédimentation* sont des processus de séparation d'origine gravitationnelle. Ils sont dus à la différence de densité entre les phases conformément à la loi de Stokes. La vitesse de ces processus v (m.s⁻¹) dépend de la taille moyenne des gouttelettes r (m), de la différence entre les masses volumiques des gouttelettes $\rho_{gouttelette}$ et de la phase continue ρ_0 (kg.m⁻³), de la viscosité dynamique de la phase continue η (Pa.s ou kg.m⁻¹.s⁻¹) et de l'accélération g due à la gravité (9,806 m.s⁻²)

$$v = \frac{2 g r_{gouttelette}^2 (\rho_{gouttelette} - \rho_0)}{9\eta} \quad (\text{I-1})$$

Le signe de la vitesse indique s'il s'agit d'un processus de crémage ou de sédimentation. On distingue en effet le processus par lequel les gouttelettes se déplacent vers le haut ("le crémage" classique en cosmétique), lorsque leur densité est plus faible que celle de la phase continue, de celui par lequel les gouttelettes se déplacent vers le bas ("la sédimentation") lorsque la densité des gouttelettes est plus élevée que celle de la phase continue. La cinétique associée dépend alors des forces de frottements entre les milieux. Ce processus est momentanément réversible par agitation mécanique. En cosmétique, on note que l'ajout d'un texturant (gélifiant ou épaississant¹), dans la phase continue, permet généralement de diminuer cette cinétique [23]–[25].

- La *floculation* est le processus pour lequel deux ou plusieurs gouttelettes s'assemblent pour former un agrégat de gouttelettes conservant leur intégrité individuelle initiale. Elle dépend de la différence de pression hydrostatique entre les phases, soit de la tension surfacique et du rayon respectifs de chaque gouttelette. Comme précédemment, ce processus est réversible et peut être stoppé par une

¹ Les épaississants occupent un espace plus important en présence d'eau augmentant les interactions stériques. Les gélifiants réagissent avec le milieu aqueux pour créer un réseau tridimensionnel de viscoélasticité plus élevée changeant la texture de la phase continue.

légère agitation mécanique visant à séparer les gouttelettes. Conformément au théorème de Laplace, cette différence de pression peut déformer les gouttelettes jusqu'à une courbure surfacique limite. Au-delà de cette limite, un « pont capillaire » se forme par capillarité de nature à augmenter la surface interfaciale et donc à réduire la tension interfaciale globale. Ce processus est en fait précurseur de la fusion des deux gouttelettes.

- Si ces gouttelettes fusionnent pour former une seule gouttelette plus grande, on parle alors de *coalescence* [26]. Ce phénomène irréversible d'aspiration dû à la trop grande proximité entre deux gouttelettes ne se réalise que si le film interfacial cède sous l'effet d'une tension interfaciale trop grande. Cette fusion entraîne naturellement la formation d'une gouttelette de taille plus importante de tension interfaciale plus faible [23]–[25].
- Enfin, le *murissement d'Ostwald*, est un phénomène irréversible de diffusion et de transport de masse de la phase dispersée à travers la phase continue. Les gouttelettes de petite taille migrent vers les gouttelettes de plus grande taille par différence de granulométrie, de potentiel chimique et de surpression interne de Laplace entre les gouttes de la phase dispersée. Ce phénomène est cinétiquement négligeable devant les autres phénomènes et peu observé dans le cas des émulsions H/E. Néanmoins, il est possible de sélectionner une phase dispersée, dont la solubilité est très faible dans la phase continue, pour enrayer ce transfert [1], [23]–[25].

Pris indépendamment les uns des autres, ces phénomènes de démixtion possèdent leur propre cinétique. Il convient néanmoins de souligner que ces divers mécanismes d'instabilité physico-chimique sont souvent liés entre eux. Par exemple, une augmentation de la taille moyenne des particules due à la floculation, la coalescence ou la maturation d'Ostwald entraîne généralement une augmentation de l'instabilité des gouttelettes par gravité. La cinétique globale de séparation des phases résulte donc d'une combinaison complexe de ces processus qu'il est difficile de calculer. Le sens d'évolution possible de l'état structurel de l'émulsion peut donc être complexe et dépend de l'état initial. La Figure 7 présente les différents processus de démixtion.

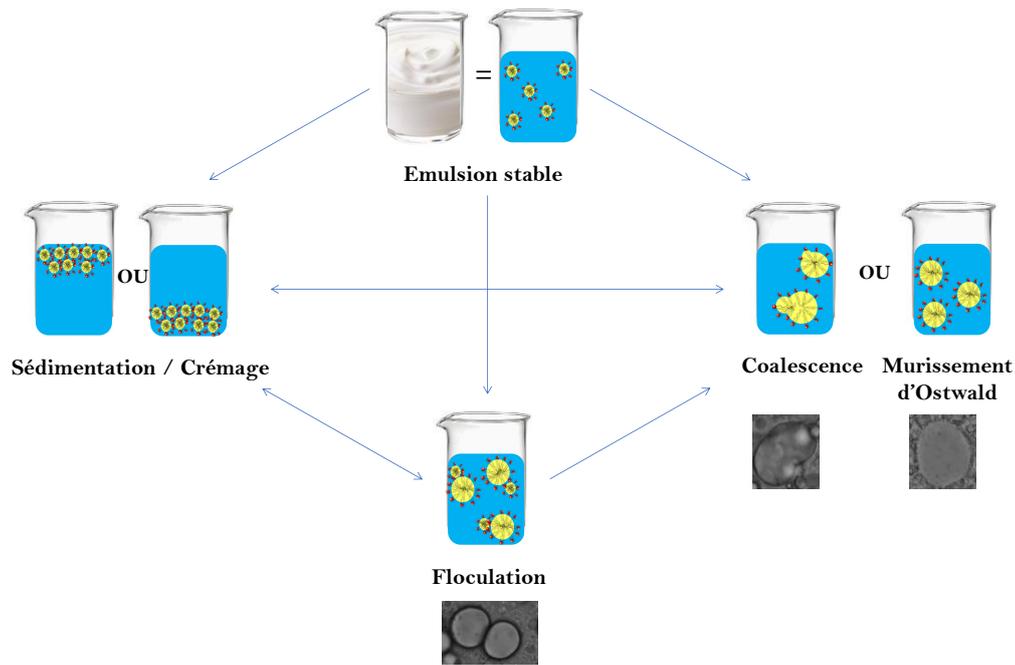


Figure 7. Schéma des instabilités possibles pouvant advenir dans une émulsion, illustré par des images de microscopie optique en grossissement X63 d'émulsions simples H/E [25], [27].

Pour éviter au maximum ces changements structuraux, la résultante des interactions locales spatio-temporelles doit donc se compenser cinématiquement. Compte tenu des énergies mises en jeu, le lien entre l'échelle microscopique et macroscopique est d'autant moins trivial que l'ensemble est très sensible aux mouvements browniens des gouttelettes et donc à la température. Il est aussi sensible aux réactions chimiques très lentes qui peuvent avoir lieu dans la région interfaciale entre phases (liées par exemple aux réactions d'oxydation) qui peuvent entraîner également un déséquilibre des interactions [28]. Enfin, la présence d'impuretés (ionisées ou non) peut également avoir un impact sur la stabilité des émulsions. Le contrôle de la qualité des ingrédients est donc important dans la pratique, y compris la qualité de l'eau en termes de présence d'ions, de résidus ou de dureté.

L'obtention d'une émulsion stable sur plusieurs années, revient à mettre au point des stratégies et dispositifs de réduction voire d'inhibition de ces déséquilibres qui tiennent compte de l'impact à l'échelle macroscopique des propriétés microscopiques [27]. On peut alors comprendre intuitivement qu'optimiser la stabilité d'une émulsion suppose une connaissance complète des interactions multiéchelles. **Le contrôle à différentes échelles des propriétés physico-chimiques de la région interfaciale et leur impact sur la structure finale macroscopique sont donc déterminants** [29]. Ceci suppose la mise au point d'une approche transversale et d'outils d'analyse multiéchelle d'aide à l'optimisation de la stabilité des émulsions. C'est l'objet de cette thèse.

I.2 Interactions interphases et impact structurel

Pour comprendre de manière détaillée les interactions interphases, il est nécessaire d'identifier l'ensemble des forces exercées, leur portée et les temps de relaxation associés. Ces forces et mécanismes sont largement débattus dans plusieurs ouvrages dont celui d'Israelachvili [30]. La description proposée ne cherche donc pas à être exhaustive mais à introduire l'impact multiéchelle des principales forces intrinsèques impliquées dans la conservation de la stabilité des émulsions.

Outre les interactions électrostatiques simples, dues aux molécules et macromolécules chargées ou dipolaires, les forces prédominantes impliquées dans le processus de stabilité sont celles qui agissent sur toutes les molécules et dont la portée d'interaction est grande (>10 nm). Connues sous différents noms (forces de London, forces de fluctuation de charge, forces électrodynamiques et forces induites), ces forces de dispersion répulsives ou attractives contribuent aux modifications des orientations et des positions mutuelles de grandes particules et des surfaces interfaciales, afin de maintenir l'intégrité cinétique et thermodynamique de la structure du milieu.

1.2.1 Point de vue microscopique des forces en jeu

Dans le cas des macroémulsions, **les forces attractives** couplées aux mouvements browniens contribuent au rapprochement des gouttelettes. Parmi elles, **les forces de Van der Waals** regroupent l'ensemble des interactions moléculaires dipolaires (Keesom, Debye, London), qui favorisent le processus de coalescence, de floculation et donc de séparation des phases. Les forces gravitationnelles augmentent de surcroît le risque de sédimentation ou de crémage.

A l'inverse, la présence de charges via les tensioactifs vise à ralentir ce rapprochement en introduisant **des répulsions électrostatiques**. Si le milieu est polaire le mécanisme de dissociation des paires d'ions permet de former une double couche électronique sur toute la surface chargée. Selon la concentration des espèces ioniques, ces répulsions entropiques peuvent atteindre une portée définie par la longueur de Debye. Il en résulte, à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann, un potentiel de répulsion électrostatique décroissant exponentiellement.

En considérant que les gouttelettes sont suffisamment petites, le bilan de ces forces attractives et répulsives, permet d'évaluer la stabilité relative de l'émulsion. Cette approche quantitative connue sous le nom de théorie DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) [31], [32] permet en l'occurrence de prévoir l'énergie prédominante résultant de la

distance inter-particules moyenne à partir de l'énergie d'interaction totale. On peut montrer qu'il existe une barrière d'énergie au-delà de laquelle les forces d'attraction de Van der Waals sont compensées par les forces de répulsions stériques à très courte distance (Figure 8). L'existence de cette barrière confirme également qu'outre la composition de l'émulsion, une distance minimale entre gouttelettes est nécessaire pour éviter leur agrégation. En tenant compte des mouvements browniens relatifs à la température ambiante, elle justifie, également en partie, la diminution du temps de stabilité lorsque le nombre de gouttelettes augmente [32].

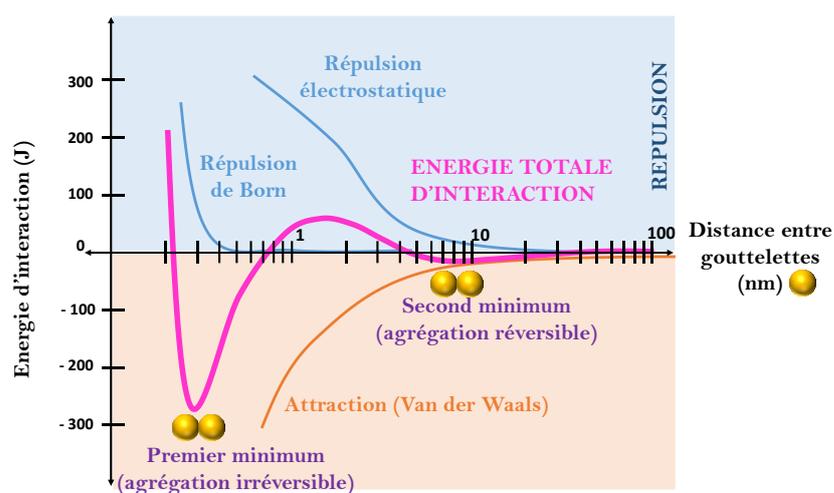


Figure 8. Théorie DLVO présentant l'énergie d'interaction en fonction de la distance entre deux gouttelettes [33]–[35].

Si les gouttelettes sont séparées d'une distance équivalente à quelques rayons, celles-ci vont très fortement se rapprocher car les forces d'attraction l'emportent sur les forces de répulsion donnant lieu au mieux à une floculation [27]. En complément de l'ajout de tensioactifs ioniques, il est possible de limiter les interactions entre gouttelettes (à leur surface) par l'ajout de tensioactifs non-ioniques ou de polymères dont le groupement adsorbé en surface de la gouttelette augmente la répulsion stérique. Généralement, on utilise un mélange de tensioactifs, qui combine les deux effets.

Ces interactions, leur nature, leur portée, et leur impact sont résumées dans le Tableau 1.

Force d'Interaction	Nature	Origine	Portée	Facteurs d'influence
<i>Van der Waals</i>	Attraction intrinsèque	Phase polaire et apolaire	Intermédiaire	Toujours présente
<i>Stérique</i>	Répulsion intrinsèque	Groupements lipophiles volumineux	Courte	Proximité et nombre des gouttelettes, aire interfaciale
<i>Électrostatique</i>	Répulsion intrinsèque	Charges non compensées	Longue à courte	État de charge (pH, force ionique)
<i>Liaisons Hydrogènes</i>	Attraction extrinsèque	Phase polaire	Courte	Présence d'atome de H, différence d'électronégativité et géométrie
<i>Hydrophobe</i>	Attraction extrinsèque	Gouttelettes non polaires présentent près d'un environnement polaire	Longue	Hydrophobicité de la surface et solubilité

Tableau 1. Résumé des principales interactions possibles entre gouttelettes dispersées dans une émulsion [27], [36].

Outre les grandeurs thermodynamiques en jeu (pressions locales, température, volume), la cinétique de démixtion dépend aussi de grandeurs mésoscopiques et macroscopiques : la dimension des gouttelettes (rayon équivalent), la densité des constituants, leur encombrement stérique, leur charge électrique, la viscoélasticité et la solubilité des différentes phases et des tensioactifs ainsi que leurs polarisabilités [27].

Ces forces d'interactions multiples entre les molécules de la phase continue et au sein de la surface interfaciale engendrent également des moments magnétiques locaux momentanément orientés dus aux fluctuations de champs électriques locaux. Il en résulte un large spectre de temps de relaxation locaux, selon la polarisabilité des molécules environnantes. Ces temps dépendent donc des positions entre molécules et de la nature chimique des composés.

1.2.2 Impact structurel mésoscopique de la fraction volumique

Si ces milieux peuvent être connus et caractérisés d'un point de vue macroscopique par leur texture, leur aspect organoleptique et leurs caractéristiques mécaniques, électriques et optiques globales, leur lien avec les échelles intermédiaires microscopique et mésoscopique n'est pas trivial. Ces produits, à l'apparence homogène, cachent comme nous l'avons vu des hétérogénéités évolutives à l'échelle mésoscopique. Leur description structurelle et comportementale à une échelle donnée se révèle donc incomplète. Par ailleurs, compte tenu des interactions multiphysiques microscopiques, l'état structurel des émulsions et leurs évolutions supposent une approche systémique dans laquelle on introduit des grandeurs dynamiques observables représentatives des modifications spatio-temporelles majeures.

La fraction volumique (Φ) des phases est l'une des grandeurs macroscopiques permettant d'évaluer les interactions prédominantes entre les gouttelettes selon leur encombrement statistique volumique. Pour la phase dispersée, elle est définie par :

$$\Phi = \frac{V_{dispersé}}{V_{dispersé} + V_{continu}} \quad (I-2)$$

où $V_{dispersé}$ est le volume de la phase dispersée et $V_{continu}$ est le volume de la phase continue. Notons que certaines études utilisent la fraction massique pour caractériser la proportion des phases [9].

Plusieurs régimes, en fonction de la concentration de la phase dispersée, peuvent être identifiés en première approximation. Ceux-ci correspondent en fait à des équilibres de forces significativement différents (Figure 9).

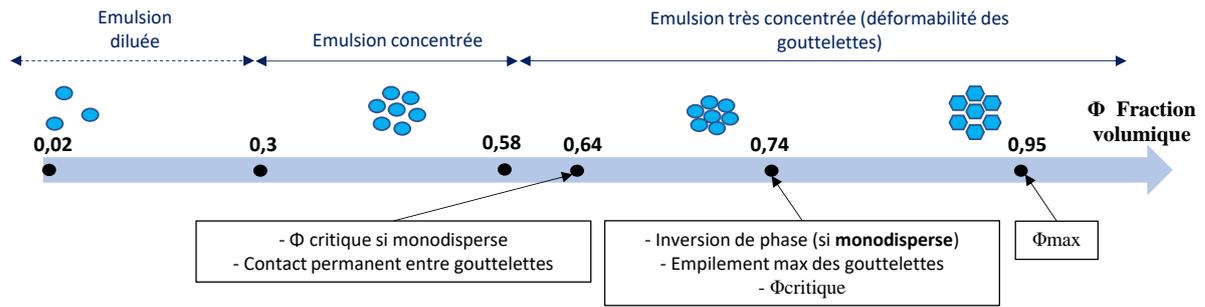


Figure 9. Évolution de l'ajustement des gouttelettes en fonction de la fraction volumique [7], [37]–[43].

En régime dilué ($\phi \ll 0,3$), les gouttelettes sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que leurs formes soient sphériques en l'absence de cisaillement. Plus on augmente la fraction volumique dans ce régime, plus les gouttelettes petites s'agglomèrent avec les grandes, compte tenu des mouvements browniens et des effets gravitationnels. La valeur ($\Phi \approx 0,3$), pour laquelle la phase dispersée constitue plus de 30% du volume total, délimite **les émulsions concentrées** [7], [40]. Les interactions microscopiques présentées précédemment ne sont plus négligeables. Selon la nature des matières premières et des émulsifiants, la déformation des gouttelettes peut en pratique être observée au-delà de cette valeur mais sans pour autant détruire l'intégrité des gouttelettes. Le choix des huiles a, par exemple, un rôle important sur cette valeur critique de concentration et donc sur la cinétique de stabilité [44]. Les huiles jouent en effet un rôle important sur les conditions d'émulsification en régime concentré. Par exemple, l'utilisation de la gomme tragacante, tend à déstabiliser l'émulsion H/E si l'on augmente la fraction volumique au-delà de 0,3 [45].

En général, à partir de $\phi \approx 0,58$, on peut montrer que les sphères des gouttelettes sont emprisonnées par les sphères voisines imposant des tensions superficielles répulsives fortes tendant à augmenter leur rigidité apparente **c'est le régime fortement concentré**. Au fur et à mesure que ϕ augmente dans ce régime, une réorganisation des gouttelettes a lieu, due à leur compression mutuelle aux interfaces. Les gouttelettes deviennent presque polyédriques et peuvent engendrer un processus de coalescence², voire former un mélange biphasique. L'élasticité apparente, qui augmente au fur et à mesure de la concentration des gouttes, résulte du travail mécanique effectif (au sens énergétique du terme) cherchant à s'opposer aux tensions interfaciales. En présence d'un cisaillement imposé, il en résulte une

² La coalescence conduit à une diminution du nombre de gouttelettes par unité de volume, ce qui conduit inévitablement à une évolution des propriétés rhéologiques de l'émulsion [149].

augmentation de la surface interfaciale déformant les gouttelettes déjà comprimées par les forces stériques et répulsives [37], [41], [42].

D'un point de vue purement géométrique, le risque de précipiter la démixtion ou de provoquer une inversion de phase (c'est-à-dire de passer d'une émulsion H/E à E/H ou réciproquement) devient alors généralement important à partir de 74% de fraction volumique. Selon le tensioactif utilisé, il est possible de moduler cette valeur afin d'obtenir des émulsions très concentrées sans inversion de phase. La valeur maximale de fraction volumique retrouvée dans la littérature correspond à 0,95 [39]. Les gouttelettes possèdent ainsi des tailles polydisperses et peuvent être alors sous forme hexagonales (Figure 9) [24], [46].

Le processus énergétique d'autoassemblage des gouttelettes, tant dans leur forme que leurs interactions d'agrégation, décrit les conditions de stabilité structurelles macroscopiques des émulsions. D'autres grandeurs mesurables à l'échelle mésoscopique sont néanmoins à prendre en compte car elles jouent un rôle déterminant dans la cinétique de stabilité.

1.2.3 Impact de la concentration de tensioactif

La concentration de tensioactifs dans la phase continue a également son importance. Pour que leur rôle de réduction de la tension interfaciale des gouttelettes, décrit en début de ce chapitre, soit maximal, il faut que cette concentration soit suffisante. Les concentrations diluées d'émulsifiants dans la phase continue agissent en effet principalement comme des électrolytes normaux (impactant les propriétés électriques de la phase continue). Cet impact est d'autant plus important que les tensioactifs sont ioniques [47]. Si cette concentration augmente, le comportement structurel est très différent non seulement par la formation potentielle d'agrégats micellaires, mais également par leur agrégation à la surface des gouttelettes. **La concentration à laquelle la formation de micelles devient significative est appelée Concentration Micellaire Critique (CMC).** Elle correspond à la concentration à partir de laquelle la tension superficielle apparente d'une solution tend à rester constante avec l'ajout de tensioactif supplémentaire. En d'autres termes, cette valeur critique correspond souvent à la concentration de tensioactif en solution à partir de laquelle l'adsorption est maximale. Cette valeur est souvent donnée par le fournisseur de matières premières. Ce phénomène dépend d'un grand nombre de facteurs dont la température, ou encore, la nature chimique des tensioactifs. Il est donc très difficile de la calculer a priori rigoureusement. Néanmoins, en fonction du tensioactif, il est possible de l'estimer théoriquement par l'expression suivante :

$$CMC = V^{-1} \exp\left(-\frac{n_L U_L}{2kT}\right) \quad (I-3)$$

Avec V le volume par chaîne de tensioactifs, U_L l'énergie de transfert d'un groupe lipophile, n_L le nombre de groupes lipophiles et k la constante de Boltzmann ($1,380649 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$). Lors de la formulation d'une émulsion, il est nécessaire d'avoir une concentration de tensioactifs toujours supérieure à la CMC, afin de réduire les phénomènes de déstabilisation [1], [48], [49].

1.2.4 Effets thermiques et PIT

Les mouvements browniens liés à la température favorisent, par exemple, les mouvements moléculaires et macromoléculaires, qui compte tenu des faibles niveaux d'énergie en jeu, entraînent des mouvements aléatoires permanents des gouttelettes. De nombreuses équations (notamment les équations de Langevin [50] et d'Einstein [51]) permettent de mieux appréhender ces mouvements et les forces liées. De plus, conformément à la loi d'Arrhenius, la cinétique de démixtion croît avec la température. Elle dépend de la nature des liaisons entre les matières premières, de leur composition chimique, de leur conformation, de leur concentration et de leur sensibilité à la température.

1.2.4.a. Températures critiques liées aux tensioactifs

Concernant les tensioactifs immergés dans un milieu aqueux, leur conformation et leur composition chimique influent sur leur solubilité dans l'eau. Suivant leur nature ionique ou non ionique, l'impact de la température est différent. Il existe une température critique de formation des micelles pour laquelle la solubilité de la plupart des tensioactifs ioniques augmente brusquement dans l'eau [52]. Ce point critique s'appelle *le point de Kraft*.

Pour les tensioactifs non ioniques, couramment utilisés en cosmétiques (souvent des tensioactifs polyéthoxylés [9]), ceux-ci ne deviennent plus solubles dans l'eau au-dessus d'une température critique à cause de leur désolvation. Dans ce cas critique, il y a même séparation de phases, au point de provoquer une précipitation en phase aqueuse [52]. Cette température critique, pour laquelle ces tensioactifs précipitent, en phase aqueuse uniquement, s'appelle le *point de trouble ou cloud point*.

1.2.4.b. Température d'Inversion de Phase (PIT)

En présence d'une phase huileuse, le processus de désolvation progressif des groupements polyéthoxylés impacte leur affinité chimique à la surface interfaciale [53], [54]. Le clivage des liaisons hydrogènes entre l'eau et la tête polaire des tensioactifs a en fait tendance à les rendre lipophiles (changeant la solubilité de ceux-ci) [55], [56]. La

conformation des tensioactifs est progressivement modifiée en fonction de la température, justifiant le changement d'affinité chimique jusqu'à l'inversion de phase [57].

Le point critique pour lequel cette transition est effective dépend du rapport entre le volume molaire partiel de la queue hydrophobe du tensioactif V_h et l'aire de la tête du tensioactif A , ainsi que la longueur de la queue hydrophile L_h . Ce rapport critique lié à la conformation du tensioactif est nommé *Critical Packing Parameter (CPP)* et s'écrit [58] :

$$p = \frac{V_h}{A \cdot L_h} = \frac{a_l}{a_h} \quad (\text{I-4})$$

Il peut en fait s'écrire comme un rapport de surfaces intrinsèque au tensioactif, qui évolue en fonction de la température : où a_l la surface transversale (cross sectional area) du groupe de queue lipophile et a_h la surface transversale du groupe de tête hydrophile.

Si p est inférieur à 1, le tensioactif est plus soluble dans l'eau et sera de forme convexe (courbure positive) et favorisera une émulsion H/E. Si p est supérieur à 1, le tensioactif est plus soluble dans l'huile et sera de forme concave (courbure négative), ce qui favorise une émulsion E/H [55], [59].

Si p est égal à 1, les gouttelettes coalescent et un système de phases lamellaires apparait. La température à partir de laquelle l'affinité chimique d'un tensioactif non ionique devient moins importante dans une phase par rapport à l'autre est la température d'inversion de phase (en anglais *Phase Inversion Temperature ou PIT*). D'un point de vue mésoscopique, cette température critique implique une tension interfaciale suffisamment basse pour que les gouttelettes (alors très fines) soient en déséquilibre thermodynamique permanent (de destruction et reformation aléatoire des gouttelettes) [60].

Ce processus d'inversion de phase modifie de fait la structure de l'émulsion et donc les propriétés endothermiques, viscoélastiques et de conductivités, aux échelles mésoscopiques et macroscopiques [61], [62].

1.2.5 Effets des forces hydrodynamiques : viscoélasticité apparente ou effective

1.2.5.a. Notion de viscosité apparente ou effective

Que ce soit pour les raisons thermodynamiques précédentes ou sous contraintes mécaniques faibles, les *forces hydrodynamiques* tendent à déformer les gouttelettes et à engendrer un déséquilibre mésoscopique local non négligeable [63]. Si les contraintes et

les déformations locales ne sont pas destructrices³, **les forces de rappel** aux interfaces, d'origine microscopique, tendent à ramener les gouttelettes à leur état d'équilibre initial [64]. Ce déséquilibre entraîne également un gradient de tensioactif local qui engendre un mouvement du liquide au sein de la gouttelette visant à réduire de nouveau la tension interfaciale [65]. Les propriétés d'écoulement des différentes phases ont donc un impact non négligeable sur la cinétique de retour à l'équilibre local, par effet élastique. En d'autres termes, les propriétés élastiques de l'émulsion dépendent non seulement de la surface interfaciale effective et de la longueur de chaîne des groupements lipophiles des tensioactifs, mais également des propriétés d'écoulement locales des phases continue et dispersée, ainsi que des pressions internes des gouttelettes (voir Figure 10).

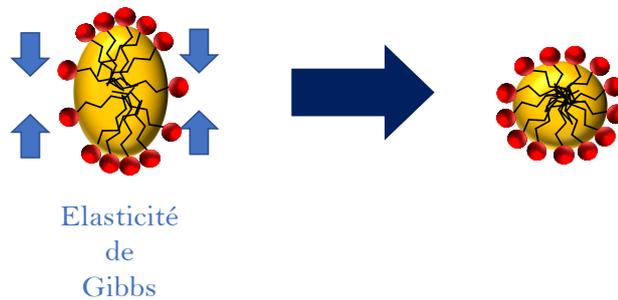


Figure 10. Élasticité de Gibbs : Lorsqu'une zone est appauvrie en tensioactif, une force de rappel nommée élasticité de Gibbs tend à réhomogénéiser cette zone, afin de réduire la tension interfaciale à cette endroit [24]

Le retour à l'équilibre n'est alors effectif qu'au bout **d'un temps caractéristique représentatif de l'ensemble des propriétés locales élastiques et visqueuses**.

A l'échelle mésoscopique, la distribution de déformation des gouttelettes entraîne donc une distribution de temps de relaxation mécanique, qu'il convient d'étudier lors de l'analyse de la stabilité. Les **propriétés viscoélastiques apparentes ou effectives** (mésoscopiques) sont représentatives de ces grandeurs physiques spatiotemporelles mises en jeu. **Une étude multiéchelle de ces propriétés rhéologiques se justifie pleinement lorsqu'il s'agit d'optimiser la stabilité des émulsions.**

1.2.5.b. Caractérisation mécanique mésoscopique et macroscopique des émulsions

Pour optimiser la stabilité des émulsions, les grandeurs rhéologiques doivent tenir compte de leur variation spatiale et temporelle puisque le milieu est hétérogène. Ces grandeurs doivent donc relier les contraintes mécaniques locales instantanées σ_m ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ ou Pa), aux déformations associées γ_m résultant des déplacements dans l'espace et dans le temps de l'ensemble des éléments de volume. La réponse à une contrainte n'étant pas

³ Si le rayon de courbure aux interfaces des gouttelettes ne diminue pas en dessous du rayon critique pour lequel l'intégrité de la région interfaciale n'est plus assurée.

instantanée, la déformation d'un élément de volume à tout instant t est donc la résultante des transformations des éléments de volume et s'écrit :

$$\gamma_m(t) = \int_{-\infty}^t \frac{\partial \bar{\gamma}(t')}{\partial t'} dt', \quad (I-5)$$

où $\bar{\gamma}$ est le tenseur des déformations en fonction des déplacements relatifs dans toutes les directions de l'espace. Cette équation fait donc référence à un effet mémoire qui suppose l'existence d'un temps de réponse du milieu représentatif de l'historique des contraintes-déformations localisées.

Plus l'émulsion est diluée, plus son comportement est proche de celui d'un fluide peu compressible aux temps de réponse élevés, et plus l'effet mémoire des déformations est important. La contrainte est alors d'autant plus sensible aux effets de cisaillement (relatifs à l'écoulement du fluide). Énergétiquement, cet écoulement implique des pertes associées dépendantes de la vitesse de déplacement, qui décroît de proche en proche, en fonction de la distance au plan de contrainte. Il en résulte un gradient de vitesse, qui reflète la variation des déformations successives dans l'espace. Ramené à un élément de volume, le lien spatio-temporel entre gradient de vitesse et vitesse de déformation est alors donné par le *taux de cisaillement ou vitesse de cisaillement*, noté $\frac{\partial \gamma_m(t)}{\partial t}$ (s^{-1}) [66], [67].

Dans le cas extrême d'un fluide homogène newtonien⁴ (et seulement dans ce cas), une grandeur rhéologique relie directement la contrainte au taux de déformation (loi de Newton). **C'est la viscosité dynamique η (en Pa.s). Elle caractérise la difficulté de la phase continue à s'écouler.**

Au contraire si l'émulsion est très concentrée, le temps de réponse à une sollicitation mécanique est rapide et la déformation locale est alors directement reliée à la contrainte par la **constante de rigidité G** (conformément à la loi de Hooke).

Compte tenu de la distribution spatiale de déformation des gouttelettes, les temps de relaxation mécanique locaux dépendent donc à la fois de la distribution des taux de cisaillement et des déformations spatiales. Si l'on considère qu'en tout point de l'espace, la

⁴ Pour les **liquides newtoniens**, la viscosité n'est pas affectée par la variation du taux de cisaillement, c'est à dire que **la viscosité reste constante en fonction du gradient de vitesse**. Par conséquent les contraintes normales en cisaillement sont nulles, quelle que soit la vitesse de cisaillement. A titre indicatif la viscosité, à la température ambiante, de l'eau est de 10^{-3} Pa.s, alors que certaines huiles de silicone atteignent des valeurs égales ou supérieures à 10^5 Pa.s.

distribution de temps de relaxation $g(t)$ est un continuum qui intègre l'ensemble des temps de relaxation τ , celui-ci peut être défini par :

$$g(t) = \int_0^{\infty} G(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \quad (\text{I-6})$$

Cette distribution de temps de relaxation tenant compte des rigidités et viscosités apparentes à toutes les échelles, cette fonction est donc représentative du comportement viscoélastique de l'émulsion. Puisque l'émulsion peut être considérée comme un fluide complexe, il est donc possible de relier les contraintes globales aux taux de cisaillement relatifs par son produit de convolution avec la distribution de temps de relaxation [66]–[68].

$$\sigma_m(t) = \int_{-\infty}^t g(t-t') \frac{\partial \gamma_m(t')}{\partial t'} dt' = g(t) * \frac{\partial \gamma_m(t)}{\partial t} \quad (\text{I-7})$$

$g(t)$ tient compte de l'ensemble des interactions microscopiques thermodynamiques et leur portée à toutes les échelles. L'émulsion peut donc être représentée mécaniquement par un système pour lequel $g(t)$ est la fonction de transformation caractéristique du fluide viscoélastique soumise à un taux de cisaillement quelconque.

Dans la pratique, on peut donc réaliser des mesures macroscopiques voire mésoscopiques permettant d'intégrer dans un grand volume et dans un temps suffisamment long, l'énergie mécanique mise en jeu pour en déduire les grandeurs viscoélastiques significatives. Expérimentalement, la résolution obtenue dépend alors du compromis entre échelle d'investigation et temps d'intégration.

Ce formalisme suppose néanmoins que les taux de déformation sont homogènes dans le volume étudié, ce qui n'est pas réaliste compte tenu de la structure multiphasique des émulsions. Pour tenir compte du gradient de taux de déformation proche entre gouttelettes et dans les gouttelettes, il est possible de faire apparaître une dérivée fractionnaire au sens de Caputo [69] ayant pour effet de moyenner les taux de déformation à l'échelle d'investigation. L'équation (I-7) peut alors s'écrire comme suit :

$$\sigma_m(t) = G\tau^\alpha D_C^\alpha \{\gamma_m(t)\} \quad (\text{I-8})$$

où D_C^α est l'opérateur de dérivation fractionnaire et α est l'ordre de dérivation fractionnaire compris entre zéro et un [67]. Cette équation permet en outre de généraliser la loi de

Hooke : Si α est nul, on retrouve d'un point de vue mathématique le lien direct entre la contrainte et la déformation des solides parfaits, alors que si α vaut 1, c'est le taux de déformation qui est relié à la contrainte conformément à la loi de Newton des liquides parfaits. **Pour les émulsions (qui peuvent être considérées comme des fluides complexes), α sera d'autant inférieur à 1 que la structure formée par les interactions interphasiques sera rigide. α est donc un coefficient représentatif de la structure instantanée du matériau.**

En rhéologie, ce formalisme permet d'introduire un nouveau composant élémentaire représentatif du comportement viscoélastique de toute matière molle nommé *spring-pot*⁵ [70]–[74]. Ce formalisme a notamment été utilisé pour l'étude des polymères [75], [76] et des tissus biologiques [77], [78] (voir Figure 11).

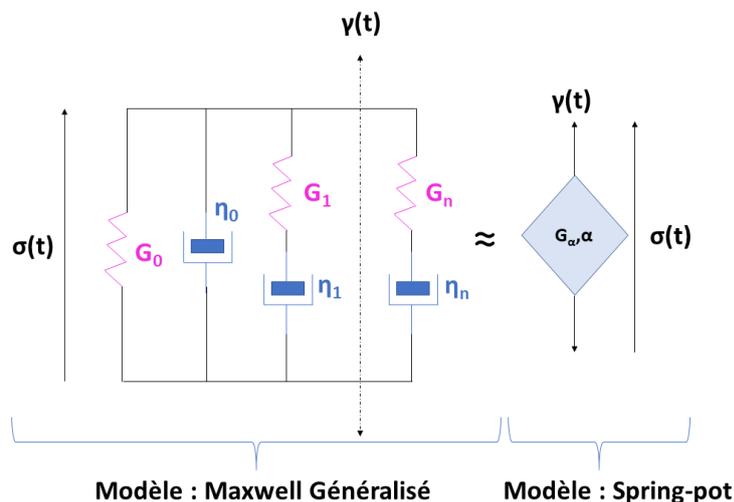


Figure 11. Modélisation du comportement mécanique des émulsions en une infinité de ressorts de rigidité G_i et pistons de viscosité η_i . Le modèle représenté (à gauche) est le modèle de Maxwell. Avec le formalisme fractionnaire (à droite), l'ensemble des ressorts pistons peut être ramené à un élément mécanique viscoélastique (le *spring-pot*) ayant une rigidité apparente G_α et un coefficient de structure apparent α .

I.2.5.c. Approche temps-fréquence pour une analyse multiéchelle

En pratique et du point de vue de la mesure, il est important de noter que, quel que soit le formalisme utilisé, l'hypothèse d'homogénéisation à l'échelle d'investigation reste implicite. L'échelle caractéristique de mesure dans l'espace et dans le temps est, de fait, limitée par la longueur d'onde interagissant avec le milieu pour la mesure. Plus le milieu est dense, plus les interactions multiphasiques sont prédominantes dans un espace confiné, et plus cette longueur d'onde doit être petite.

⁵ Mot condensé représentatif d'un ressort apparent (spring) et d'un amortisseur apparent (dash-pot).

Dans une approche multiéchelle, il devient alors intéressant d'étudier le milieu viscoélastique en régime harmonique linéaire. C'est-à-dire d'étudier l'émulsion lorsqu'elle est soumise à un couple contrainte/déformation sinusoïdal de pulsation ω (rad/s) (rappelons que la fréquence est donnée par $f = \frac{\omega}{2\pi}$) et d'amplitude suffisamment petite pour ne pas perturber le phénomène mesuré.

Par transformée de Fourier (passage d'une représentation de la répartition de l'énergie dans l'espace temporel vers un espace fréquentiel), l'équation (I-8) devient en notation complexe :

$$\sigma_m(\omega) = (j\omega)^\alpha G_0(\tau) \gamma_m(\omega) = G^*(\omega, \tau) \gamma_m(\omega) \quad (\text{I-9})$$

où $G_0(\tau)$ correspond à la viscosité apparente tenant compte du temps moyen de relaxation significatif τ mesurable à la fréquence d'investigation, et j le nombre complexe. $\sigma_m(\omega)$ et $\gamma_m(\omega)$ sont alors les contraintes et déformations sinusoïdales en jeu. On note dans cette équation que le rapport contrainte/déformation évolue en fonction de la pulsation selon une loi de puissance. Ce comportement en puissance est bien connu dans la littérature et a d'abord été introduit pour étudier les polymères [79]–[81]. Le coefficient de puissance des polymères varie d'ailleurs entre 0,5 et 0,75 selon la densité des polymères et les interactions prises en compte.

Le module complexe de cisaillement $G^*(\omega, \tau)$ est représentatif de ce rapport en régime sinusoïdal. Il se décompose également en notation complexe comme $G^* = G' + jG''$, où la partie réelle G' est liée à la conservation de l'énergie dans l'émulsion (module élastique) et la partie imaginaire G'' est liée à la dissipation mécanique engendrée (module visqueux).

D'après les équations (I-8) et (I-9), pour que $G_0(\tau)$ soit homogène à une viscosité apparente ou effective, il faut que ce terme corresponde à un rapport entre la contrainte et le taux de déformation, ce qui explique l'ordre de taux correspondant à $\alpha - 1$ dans l'égalité suivante :

$$G_0(\tau) = \eta_0 \tau^{\alpha-1} = \eta_{eff}(\tau) \quad (\text{I-10})$$

Il en résulte que :

$$G^*(\omega, \tau) = \eta_0 \tau^{\alpha-1} \omega^\alpha e^{j\frac{\pi}{2}\alpha} \quad (\text{I-11})$$

Le module de G^* , est donc donnée par $|G^*| = \eta_{eff}(\tau) \omega^\alpha$ et l'argument de G^* , représentatif de l'angle de perte en rhéologie, est donné par :

$$\arg(G) = \frac{\pi}{2}\alpha = \arctan\left(\frac{G''}{G'}\right) \quad (\text{I-12})$$

On peut ainsi montrer que l'angle de perte mécanique est directement lié au coefficient de structure à l'échelle d'investigation considérée, puisque $\frac{G''}{G'} = \tan(\alpha \frac{\pi}{2})$.

1.2.6 Effets électriques, électromagnétiques et polarisabilité

1.2.6.a. Notion de permittivité diélectrique et approche multiéchelle associée

D'un point de vue électrique, l'interdépendance ionique, macromoléculaire et multipolaire du milieu dispersé contribue également à déstabiliser structurellement l'émulsion par les variations de champs électromagnétiques. Ces particules ont tendance, en effet, à acquérir un mouvement de rotation autour d'un axe identifié par son moment magnétique dipolaire. Que les constituants de l'émulsion possèdent ou non des moments dipolaires naturels, ceux-ci varient sous l'influence du champ électromagnétique proche. La polarisation locale associée dépend donc de la capacité des macromolécules et ions à se déplacer, sous l'influence du champ, dans les zones interfaciales et au sein des différentes phases. Plus le milieu multiphasique est polarisable globalement, plus cette sensibilité structurelle est forte.

Plusieurs modèles permettent de prédire la polarisabilité globale pour une faible concentration de gouttelettes [82]. D'un point de vue macroscopique, celle-ci dépend principalement **de la permittivité diélectrique de chaque phase**, ainsi que de leur volume apparent. Les molécules polaires aux interfaces et la grande différence de permittivité relative entre les phases (80 pour l'eau contre une dizaine pour l'huile) impliquent en revanche une variation non négligeable de la polarisation interfaciale (engendrant une dispersion diélectrique due aux mouvements de charges aux interfaces). Les charges libres des additifs augmentent également leur mobilité potentielle et donc **la conductivité des phases**. Ceci accroît la dispersion diélectrique à l'échelle mésoscopique. Les variations de propriété diélectrique apparente des émulsions dépendent donc de la distribution de polarisabilité et de la loi de dispersion associée [83]. Il en résulte une distribution de temps de relaxation représentatifs de l'émulsion.

Une analogie entre analyse multiéchelle des propriétés viscoélastiques et analyse multiéchelle de la polarisabilité, est par conséquent envisageable, pour étudier la stabilité des émulsions. Un lien entre relaxation diélectrique et mécanique est d'ailleurs connu de longue date pour la matière molle [84]. Le comportement classique diélectrique d'un milieu

en présence d'un champ électrique harmonique de pulsation ω , peut donc être caractérisé par la permittivité complexe ε^* définie par [85] :

$$\varepsilon^* = \frac{D(\omega)}{E(\omega)} \quad (\text{I-13})$$

Où $D(\omega)$ est l'induction électrique locale due au champ électrique harmonique $E(\omega)$.

En fonction des propriétés dispersives du milieu multiphasique, une loi de puissance analogue à celle détaillée précédemment, décrit le large spectre de temps de retour à l'équilibre des dispersions [86]–[88]. Notons que l'on peut retrouver par la théorie ce comportement en puissance en utilisant le formalisme des dérivées fractionnaires et les équations de Maxwell [89]. Si l'on considère un milieu fortement entremêlé (par exemple, les polymères), il a été montré empiriquement et par la mesure que la relaxation diélectrique suit une loi de puissance de type [90] :

$$\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = (1 + (j \omega \tau)^\alpha)^{-\beta} \quad (\text{I-14})$$

ε_0 est la permittivité dans le vide ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m). La permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon''$ dépend de la fréquence du champ électromagnétique considéré, c'est-à-dire de la vitesse de variation des forces électromagnétiques locales, et de l'ensemble des phénomènes de relaxation relatifs à la structure du milieu à l'échelle considérée. ε' est liée à la polarisabilité et ε'' à la dispersion associée [91], [92]. Le temps de relaxation moyen τ et les coefficients α et β ($\in [0,1]$) sont représentatifs de phénomènes et de la structure. Pour les émulsions, la dispersion α , est significative de la polarisation, liée aux contre-ions, et ionique [93], alors que β est associée à la polarisation interfaciale [94], [95] et varie d'autant plus que les gouttelettes sont nombreuses. En fonction de la fraction volumique, on peut s'attendre à ce que ce modèle se simplifie. En régime dilué, on peut s'attendre à ce que $\beta \approx 1$ (modèle de Cole-Cole) [82], si en plus, l'émulsion contient des tensioactifs peu ionisés, le phénomène de relaxation unique à considérer est plus lent et α et $\beta = 1$ (modèle de Debye).

Compte tenu de l'ensemble des interactions électriques et des propriétés chimiques des émulsions, les phénomènes de polarisation existent, quelle que soit l'échelle d'investigation. La Figure 12 détaille le type d'interaction concerné selon la fréquence d'investigation.

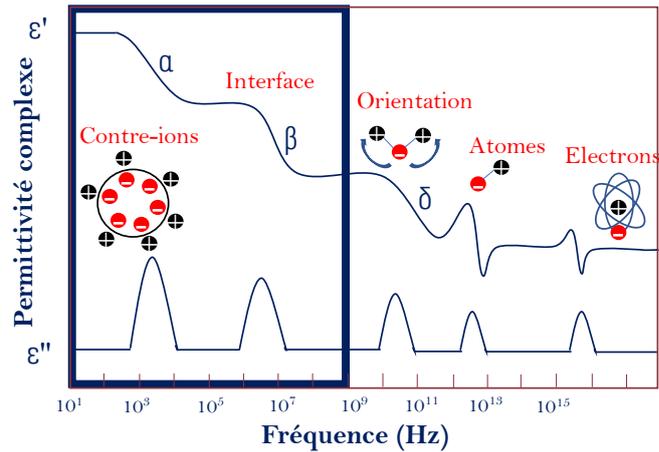


Figure 12. Echelle d'observation et évolution de la permittivité complexe selon la fréquence [92].

Pour analyser la stabilité, il semble donc important de pouvoir suivre **des propriétés diélectriques complexes** non seulement à des basses fréquences (mesure de conductivité et du pH) mais également à des fréquences proches d'une centaine de MHz pour suivre les évolutions interfaciales. Une technique appropriée, développée au laboratoire sera utilisée à cet effet [96].

I.2.6.b. Potentiel zêta : lien entre permittivité et viscosité

La distribution des charges, à l'origine des phénomènes de répulsion électrostatique entre gouttelettes, implique des mouvements locaux orientés des charges dans la phase continue, notamment aux interfaces. Plusieurs modèles (modèle de Gouy Chapman, modèle de Stern) tendent à montrer l'existence d'une double couche interfaciale, dont le contour inter-couches constitue un plan de cisaillement [97] (Figure 13). La première est adsorbée à la surface et peu déformable (couche dense). La seconde est beaucoup plus diffuse au sein de la phase continue, et d'autant plus malléable que les charges mobiles sont petites, que la phase continue est peu visqueuse et que la polarisabilité de la double couche est forte.

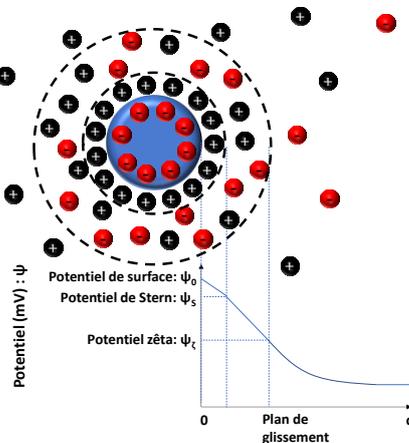


Figure 13. Modèle de répartition de charges sur une particule (de charge initiale par unité de surface négative), avec Ψ le potentiel électrostatique (modèle de Stern) [97]. Le modèle de Stern, présenté ici, combine les modèles de Helmholtz qui décrit

L'existence d'une couche de charges opposées en surface sur quelques Ångström et de Gouy Chapman, qui stipule que les charges situées autour de la particule sont plus diffuses grâce à l'agitation thermique. Dans le modèle présenté, il y a une première couche adsorbée à la surface, et une deuxième plus diffuse et déformable.

L'équation de Helmholtz-Smoluchowski relie précisément le potentiel zêta ζ au rapport entre la viscosité de la phase continue et de sa polarisabilité, le tout pondéré par la mobilité des charges libres. Ce potentiel est donc inversement proportionnel à cette malléabilité interfaciale. Il est défini comme étant la différence de potentiel entre le plan de cisaillement et la solution. Plus cette différence de potentiel est élevée ($|\zeta| > 30$ mV), plus l'émulsion devrait être, électrostatiquement, insensible aux perturbations thermodynamiques [98].

D'un point de vue cinétique, une valeur du potentiel zêta élevée ne conduit pas nécessairement à la stabilité de l'émulsion. En effet, c'est plutôt la vitesse à laquelle la désorption du film interfacial a lieu pendant le vieillissement, qui est en lien avec la cinétique de démixtion. C'est donc la vitesse de décroissance du potentiel zêta qui est représentative de la stabilité de l'émulsion [99]. Plus le film interfacial reste électrostatiquement stable dans le temps, plus le taux de décroissance du potentiel zêta est faible et plus la stabilité de l'émulsion est élevée.

1.2.7 Effets environnementaux et externes

Les conditions de stockage et d'utilisation par le consommateur des émulsions cosmétiques sont également des processus d'altération long terme qu'il convient de prendre en compte lors de la formulation d'un produit stable. Outre l'évaporation des substances volatiles dues aux conditions environnementales de stockage (température, humidité, qualité d'étanchéité du packaging), les effets de la lumière, l'apport de sels ou d'autres contaminants, par le contact régulier du doigt du consommateur avec l'émulsion, peuvent faire évoluer prématurément la structure interne du produit.

En effet, les acides gras libres présents dans les huiles (entre 0,05 et 0,70 % pour les huiles commerciales) ont une tendance plus forte à l'auto-oxydation contrairement aux acides gras estérifiés. Cette oxydation peut modifier les caractéristiques physico-chimiques de l'émulsion. Les phénomènes d'oxydation peuvent, en effet, engendrer une rupture des doubles liaisons présentes dans les huiles en contact avec l'oxygène.

Outre l'effet de l'oxygène, les lipides peuvent s'oxyder non seulement en présence de la lumière (effets des rayonnements du soleil), mais également des variations de température ou de la présence d'enzymes [100]. Les émulsions, contrairement aux huiles seules, contiennent, par exemple, des éléments pro-oxydants (métaux de transition) et

antioxydants (chélatant comme l'Acide Ethylène Diamine Tetraacétique l'EDTA) [101]. De plus, lors du stockage de l'émulsion (post-formulation) ou des matières premières huileuses (pré-formulation), il est important de limiter la présence et le développement de peroxydes lipidiques. Ceux-ci peuvent réagir en présence de lumière UV ou de métaux pour devenir des radicaux libres et oxyder l'émulsion ou la matière première. Les gouttelettes d'huile ont tendance à s'oxyder de manière plus importante par un processus d'attraction des métaux de transition affectant la répulsion électrique entre gouttelettes.

Ainsi, la qualité de l'huile et l'encombrement stérique des acides gras jouent un rôle clé sur leur pouvoir oxydant [102].

L'ajout de sels induit également une baisse de la répulsion électrostatique (liées aux charges ajoutées) ou stérique (par dégradation du gélifiant). Selon le type ou la concentration de sels ajoutés (même très faible : 1% en masse), le degré d'ionisation des groupes présents dans l'émulsion peut fortement augmenter. Il peut conduire à la coalescence des gouttelettes d'huile [60]. L'utilisation de chlorure de sodium (NaCl) dans des émulsions a de surcroît un impact sur l'oxydation par l'augmentation de l'activité des métaux pro-oxydants [103]. Enfin, les impuretés présentes dans l'émulsion peuvent accélérer d'autant ce processus d'oxydation.

En conclusion, ces processus d'oxydation ont une incidence sur le potentiel zêta, les propriétés de micellisation et la concentration micellaire critique [104]. Le suivi de leur évolution par des systèmes de mesure adaptés permet d'anticiper ce phénomène lors de la formulation et pendant le stockage avant la vente du produit. Après la vente du produit, il est préconisé de le stocker au réfrigérateur, avec une faible exposition à l'oxygène et à la lumière pour le prémunir au mieux de ces phénomènes d'oxydation [28].

I.3 Techniques de caractérisation des émulsions et de leur stabilité

Afin de garantir la qualité d'une émulsion, la caractérisation de l'ensemble des composants et le suivi de leurs interactions à différentes échelles est donc cruciale dès les premiers instants de leur élaboration. Comme nous l'avons vu précédemment, optimiser la formulation en terme de stabilité revient à contrôler de nombreux phénomènes, de portée et de nature physique, chimique et thermodynamique très différentes. On peut comprendre alors qu'il puisse exister de nombreuses techniques de caractérisation pour suivre partiellement un ou plusieurs des processus exposés précédemment. Même si ces techniques se perfectionnent d'un point de vue de la résolution et de la rapidité d'acquisition, il n'existe pas de système unique permettant le suivi de stabilité des

émulsions. Une stratégie de suivi multiéchelle et multiphysique dédiée à l'analyse de la stabilité des émulsions doit donc accompagner les mesures qui sont nécessairement sélectives du point de vue des propriétés physico-chimiques et des échelles spatiotemporelles investiguées.

En cosmétique, la Norme ISO 13097 préconise, d'ailleurs, une liste de techniques à utiliser classiquement lors de la caractérisation de la stabilité : observations organoleptiques, optiques, rayons X, électriques, mécaniques, thermiques, ainsi que la liste des standards utilisés pour la caractérisation de produits particuliers [105], [25].

Une présentation succincte et non exhaustive des principales techniques **non destructives**, leurs avantages et leurs inconvénients est faite dans cette partie. Au regard de l'enjeu de stabilité des émulsions, ces techniques seront déclinées en fonction de leur pertinence d'analyse et des échelles d'investigation privilégiées.

1.3.1 Caractérisation des matières premières

La reproductibilité des émulsions passe d'abord par le choix des matières premières de composition connue judicieusement dosées. L'analyse fine de la composition chimique de l'émulsion, des liaisons moléculaires et la détection des impuretés éventuelles permettent en effet d'anticiper sur les conditions initiales d'une bonne stabilité.

A l'échelle moléculaire, les techniques spectroscopiques photoniques sont celles classiquement utilisées à cet effet. Elles reposent sur l'interaction onde lumineuse - matière pour caractériser une émulsion. Suivant la longueur d'onde λ utilisée, il est possible non seulement de déduire la composition moléculaire, mais également la nature des liaisons.

Ainsi, la spectroscopie UV-Visible ($190 < \lambda < 800$ nm) est généralement utilisée pour la qualification et la quantification de composés chimiques. Elle donne, par exemple, la possibilité de contrôler la part huileuse de l'émulsion à partir d'une gamme étalon, et informe sur les liaisons moléculaires aux interfaces eau/huile [106]. Grâce à la mesure d'absorbance de substances colorées (utilisant la loi de Beer Lambert), cette technique permet également de comparer des matières premières entre elles par superposition de spectres. Elle permet aussi de remonter à la CMC de certains tensioactifs et de suivre ainsi l'évolution de la tension interfaciale [107]. Les effets de fluorescence peuvent également être utilisés pour augmenter la sélectivité de certains composés [108].

La spectroscopie infrarouge (IR - $0,8 < \lambda < 50 \mu\text{m}$, soit un nombre d'onde⁶ compris entre 200 et 4000 cm^{-1}) permet de manière complémentaire de caractériser des liaisons chimiques. Elle utilise le fait que les molécules absorbent sélectivement le rayonnement IR à différentes longueurs d'onde. Ainsi, ce phénomène d'absorption moléculaire (quelle que soit le type de liaison : carbonée ou non) s'accompagne de vibrations moléculaires utiles pour suivre les changements de composition et vérifier les impuretés présentes dans les matières premières solides ou liquides [109], [110]. La méthode FTIR (*Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) rend possible l'analyse rapide **large bande** de plusieurs échantillons. La spectroscopie FTIR fournit ainsi un contrôle qualité de toutes les étapes d'élaboration des produits. Cette technique d'analyse qualitative et semi-quantitative permet, par exemple, de suivre les groupes fonctionnels et structurels, qui expliquent le vieillissement chimique et physique sans détruire l'équilibre interne du composé, au même titre que les techniques Raman [111]. Le suivi du vieillissement par cette seule technique reste cependant insuffisant car le lien avec les plus grandes échelles est difficile à établir [112]. Un autre inconvénient est la profondeur de pénétration de l'onde qui implique une mesure en surface de l'échantillon.

Dans le cadre de l'analyse d'émulsions par spectroscopies UV et IR, des études récentes de comparaisons de spectres pour des émulsions irradiées et non irradiées tendent à montrer un effet invasif des rayonnements laser [111]. Les dimensions des gouttelettes semblent en effet diminuer conduisant à un changement des conditions de stabilité à plus long terme.

Il est préférable alors d'utiliser d'autres techniques de spectroscopie non photonique, comme par exemple, la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN). La technique RMN permet de caractériser les échantillons à l'échelle des spins par l'interaction des isotopes avec une onde radiofréquence (de quelques centaines de MHz). Généralement utilisée pour détecter la teneur en hydrogène d'une molécule, on peut avoir recours à une différenciation des noyaux d'hydrogène dans l'eau et dans l'huile par l'analyse des temps de relaxation. L'avantage de la RMN est sa capacité à caractériser des matières premières complexes et leur dégradation éventuelle liée à l'hydrolyse ou l'oxydation par exemple. La mesure de coefficients de diffusion par technique RMN à gradient pulsé permet, en outre, de caractériser le comportement du système multiphasique incluant les

⁶ Le nombre d'onde en spectroscopie correspond au nombre d'oscillations qu'effectue une onde par unité de longueur. En spectroscopie infrarouge, ce sont les énergies vibrationnelles des molécules qui sont privilégiées. Ce nombre est relié à la constante de force des liaisons et des masses des atomes.

effets des tensioactifs et de remonter à la microstructure d'une émulsion [113], [114]. **Ce type de technique reste néanmoins cher dans une optique de contrôle systématique en milieu industriel.**

On privilégie alors des techniques plus globales et moins onéreuses, reposant sur des mesures indirectes. Il est ainsi possible de caractériser les matières premières solides en mesurant la température de changement d'état solide/liquide (*Point de fusion - Banc Kofler*) des composés chimiques utilisés avant dissolution [115]. Cette température caractéristique est propre au matériau et dépend de son niveau de pureté. **Dans le cadre du présent travail, cette technique sera utilisée pour les matières premières solides.**

De manière générale, l'analyse de l'évolution de l'émulsion en fonction de la température est en fait très importante pour la compréhension des processus de démixtion et pour le choix des conditions de stockage des produits finis. La perte en masse en fonction de la température par analyse thermogravimétrique (ATG) permet, par exemple, d'observer la (dés)hydratation ou encore la corrosion (oxydo-réduction en général) des émulsions. Par analyse des composés évaporés en fonction de la température, on caractérise surtout la séparation de phase eau-huile. On peut distinguer, en effet, l'eau émulsifiée ou liée contenue par le texturant, qui est la dernière à s'évaporer. Ceci est possible en couplant cette mesure avec la calorimétrie différentielle (DSC), grâce à un thermocouple, permettant l'évaluation de l'évolution de l'enthalpie (phénomènes exothermique, endothermique, etc.) [116].

Dans une optique d'analyse du processus de stabilité, le tensiomètre à anneau de Noüy permet d'évaluer l'impact du type de tensioactif et de la présence des impuretés sur la tension interfaciale. Ce système mesure la force maximale de traction nécessaire pour rompre la surface interfaciale. Cet anneau est ensuite retiré progressivement ; il y a formation d'un ménisque entre l'anneau et le liquide. Malgré l'approche macroscopique de la méthode, elle permet de déduire la tension interfaciale avec une bonne reproductibilité et sensibilité ($\pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$) [117]. Il est même possible d'estimer la CMC en faisant une analyse des mesures de tensiométrie en fonction de la concentration en tensioactif (cet aspect sera détaillé dans le Chapitre II). Les propriétés de mouillabilité des liquides étudiés n'impactent pas la valeur de la mesure. Cette technique ne permet néanmoins pas un suivi non destructif de l'évolution de la tension interfaciale des émulsions.

Enfin, les effets des tensioactifs (notamment la CMC) peuvent également être évalués par d'autres méthodes telles que la différence de pression osmotique [118], la

chromatographie [47], la calorimétrie [119], ou encore la diffusion dynamique de la lumière (DLS) [119]. Leurs limitations, en terme d'utilisation et de prérequis, ainsi que leur effet invasif, sont décrits dans la littérature [120], [121]. L'article de *Zdziennicka et al*, montre que la CMC trouvée peut varier en fonction de la méthode jusqu'à 20% sans qu'une corrélation entre les méthodes de mesure n'ait pour l'instant pu être déterminée [122].

1.3.2 Techniques de caractérisation de la structure

1.3.2.a. Techniques macroscopiques sensorielles (échelle macroscopique)

Le processus de démixtion aussi lent soit-il, affecte la structure initiale de l'émulsion. Dans sa phase avancée, ce processus affecte l'apparence du produit. Dans ce cas, l'instabilité de l'émulsion peut être observée directement à l'œil nu. En ce sens, l'observation visuelle est probablement la méthode la plus simple, la moins chère et la plus rapide pour constater la séparation gravitationnelle de l'émulsion sans instruments analytiques coûteux [28]. Cependant, l'observation à l'œil nu, malgré sa commodité, n'est pas adaptée à l'étude préventive des phénomènes d'instabilité. La couche de crémage n'est observée par exemple que lorsque l'étendue du crémage est considérable. Pour affiner cette évaluation, il est d'usage d'évaluer macroscopiquement l'état de l'émulsion en intégrant les autres sens humains. Une odeur modifiée, voire désagréable, ainsi qu'une couleur et une texture inadaptées peuvent être le reflet d'une instabilité à des échelles moléculaires et mésoscopiques. Ces évaluations sensorielles sont normalisées en cosmétiques (norme NF ISO 5492 [123]) et réalisées grâce à un panel d'humains décrivant l'apparence du produit. Les produits sont donc décrits avec un vocabulaire commun (ou descripteur) adapté les caractérisant. Ces descripteurs peuvent être précis et très spécifiques aux phénomènes physiques et à l'apparence auxquels ils font référence. Il est ainsi courant d'utiliser des **descripteurs relatifs à la viscoélasticité** du produit (fluide/liquide, lié (relatif à l'huile), onctueux/crémeux, visqueux/épais (relatif au miel), plastique, malléable (relatif à une pâte molle), élastique/flexible/caoutchouteux, etc.). Il est également possible de décrire les termes phénoménologiques: exsudation, relargage, déphasage, aspect granuleux, matité, aspect lait caillé, culot, collerette, prise en consistance, etc. **D'autres descriptifs relatifs à la texture**, en rapport avec l'adhérence, et à la granulosité, sont aussi assez courants. Enfin, pour les émulsions, la « lipidité » est aussi généralement décrite d'un point de vue sensoriel (huileux, gras, etc.) [124].

Tous ces descripteurs s'appuient sur des produits de référence et des méthodes bien précises pour en limiter le biais de subjectivité [125]. Le kit EBITouch s'appuie par

exemple sur 21 produits étalons de formulation contrôlée. Ces termes peuvent même être reliés aux caractéristiques physiques à des échelles mésoscopiques et macroscopiques ([67], [126]).

Outre le biais introduit par le caractère subjectif de la méthode et le choix des adjectifs, cette étape incontournable en cosmétique ne suffit pas pour optimiser a priori la stabilité des émulsions. Le suivi des émulsions dès les premières étapes de formulation nécessite l'utilisation d'autres systèmes de caractérisation et méthodes analytiques pour évaluer la structure et son évolution.

1.3.2.b. Techniques microscopiques

Si l'on veut examiner la structure interne de l'émulsion de manière suffisamment fine pour être capable d'étudier les mécanismes d'instabilité, il est nécessaire de suivre de manière mésoscopique l'évolution de gouttelettes submicrométriques. On peut ainsi observer et suivre la distribution et l'évolution des dimensions des gouttelettes, représentatives du processus d'instabilité de l'émulsion et de la structure [127]. Divers types de microscopies, dont la microscopie optique, électronique (TEM, SEM), à force atomique (AFM) et la microscopie confocale (CLSM) ou à contraste de phase, ont été développées pour caractériser la stabilité des émulsions [128]. Ces techniques sont en constante évolution et permettent des résolutions de plus en plus fines (grossissement maximum jusqu'à X1000, atteignant des résolutions nanométriques). Il est par exemple possible, avec la microscopie à force atomique, de remonter aux interactions surfaciques lorsque l'émulsion est liquide [129]. En ajoutant une platine chauffante, afin d'observer le comportement de l'émulsion en fonction de la température, on peut également observer les phénomènes cinétiques de floculation, de sédimentation ou de crémage. Il faut dans ce cas faire des mesures sur différents plans focaux.

Il ne s'agit donc pas ici de faire une étude exhaustive des avantages et inconvénients de toutes les techniques microscopiques actuelles. Un récapitulatif des récentes avancées pour caractériser les émulsions grâce à ces nouvelles techniques a d'ailleurs été récemment publié [130]. Il trace non seulement leur potentiel, mais également, détaille les conditions d'utilisation, tel un guide, afin d'étudier au mieux la stabilité des émulsions les plus fines.

Néanmoins, de manière générale, la microscopie présente plusieurs inconvénients. L'échantillon pour l'observation microscopique nécessite généralement d'être soumis à des procédures de préparation, telles que la dilution et l'étalement de la lame, qui peuvent altérer la structure initiale. L'interprétation des images dépend de la résolution,

complicant une étude systématique standard. Le caractère hétérogène de l'émulsion impose des analyses multiples sur différentes zones d'observation, voire sur plusieurs lames d'échantillon pour obtenir des données fiables. Le contraste n'est pas toujours suffisant entre les deux phases (aqueuse et grasse), d'où l'utilisation dans certains cas d'un agent de contraste ayant une affinité forte avec l'une des phases mais pouvant modifier la structure de ce qui est observé par la suite. On peut aussi avoir recours à des montages qui donnent du relief à l'image, comme des polarisateurs. Il est aussi possible d'utiliser un condenseur d'Abbe simple pour obtenir un fond clair lors de l'éclairage de l'échantillon. La source d'éclairage peut également apporter un biais, ou au contraire accroître ce contraste par polarisation de la lumière par exemple.

Par conséquent, il est optimal de combiner les informations provenant d'autres sources analytiques, telles que la taille des particules et la charge de surface, avec l'observation microscopique pour déterminer les mécanismes d'instabilité corrects.

1.3.2.c. Techniques granulométriques par laser (échelles micro et mésoscopique)

L'une des techniques les plus utilisées pour mesurer la taille des gouttelettes d'émulsion et leur distribution se base sur la technique de diffraction laser. Il s'agit d'une méthode bien établie, qui estime la distribution de la taille des gouttelettes d'émulsion en mesurant la variation angulaire de l'intensité de la lumière diffusée, lorsque le laser traverse l'émulsion. La dépendance angulaire de l'intensité des faisceaux diffusés conduit à un schéma de diffraction, qui est ensuite détecté et analysé pour calculer la taille et la distribution des tailles des particules contenues dans l'échantillon.

La diffusion statique de la lumière (SLS) ou encore la diffusion dynamique de la lumière (DLS) reposent sur l'utilisation d'un laser monochromatique incident, souvent proche de l'IR, pour mesurer la masse moléculaire et le rayon hydrodynamique des gouttelettes supposées sphériques ou de géométrie connue, et leur degré de polydispersité [131], [132]. Par principe, c'est la quantité de lumière diffusée à différents angles qui est analysée. La SLS prend en compte la moyenne de l'intensité perçue conduisant à une estimation de la masse molaire moléculaire des particules. La DLS mesure la fluctuation d'intensité de la lumière diffusée au cours du temps, qui dépend des mouvements browniens auxquels sont soumis les particules. Plus la particule est « grosse » et plus son déplacement sera lent. Une fonction autocorrélation permet de remonter au rayon hydrodynamique des particules présentes dans l'échantillon et à leur distribution en taille, intensité ou nombre. Le vocabulaire, la théorie liée à la mesure de granulométrie et la préparation des échantillons sont détaillés dans la Norme ISO 13320 [132]. Des exemples d'usage de

granulomètres sont présents dans la thèse de M. Rossano [133] ou encore dans l'article de Binks et al [60].

En effet, en raison de la complexité de diffusion du faisceau lumineux dans les émulsions denses, la loi de Snell Descartes est corrigée pour prendre en considération les réflexions multiples, grâce à la connaissance notamment de l'indice de réfraction. Dans le cadre de l'usage du refractomètre, différentes configurations sont proposées pour remonter à l'indice de réfraction (méthode prisme simple, prisme double, refractomètre d'Abbe, Singh, etc.) [134], [135], [136]. Elles utilisent des mesures différentielles entre la solution et un cristal d'indice connu et élevé. Malgré ces approches différentielles, la présence de particules à l'interface des gouttelettes peut modifier les propriétés de diffusion de la lumière des émulsions mesurées.

L'inconvénient majeur de ces techniques est que pour avoir une mesure correcte, il est souvent nécessaire de diluer les échantillons de crème.

1.3.3 Techniques d'analyse des charges et des potentiels dans les émulsions

Comme nous avons pu le voir dans la première partie de ce chapitre, la charge électrique au sein des phases et à la surface des gouttelettes, ainsi que son évolution, impactent la structure et la stabilité des émulsions. Plusieurs particules chargées contribuent généralement au maintien de l'équilibre électrique de l'émulsion. Outre la distribution spatiale des charges et des molécules, leur mobilité et leur polarisabilité ont une importance au regard d'une optimisation de la stabilité des émulsions sur le long terme. Il est donc important de suivre l'ensemble des particules chargées présentes dans une émulsion par des techniques les excitant à l'aide de champs électromagnétiques variables. La sélectivité des particules en jeu (électrons, ions, molécules polaires, ...) et des zones d'intérêt (surface interfaciale, propriétés électriques des phases, ...), se fait alors par le choix de la fréquence d'excitation. Pour rester le moins destructif possible, le champ électrique utilisé doit rester relativement modéré [137].

1.3.3.a. Suivi des propriétés électriques interfaciales des gouttelettes

Dans un objectif d'étude de la stabilité, l'intégrité de la couche interfaciale est certainement un des premiers points investigués. Compte tenu de la distribution ionique de la couche interfaciale et des interactions inter-particulaires, la différence de potentiel aux extrémités de la couche implique une mobilité ionique proportionnelle aux champs électriques locaux. Les techniques Laser d'électrophorèse par effet doppler (ELS) exploitent cette mobilité électrophorétique sous l'effet d'un champ imposé pour en déduire le potentiel

zêta [138]. Elles mesurent les caractéristiques électrochimiques entre deux électrodes de l'émulsion soumise à un champ électrique contrôlé. La mesure de la vitesse moyenne de migration et de la direction du mouvement des gouttelettes chargées permet de remonter à l'information recherchée [139]. Cette mesure est généralement couplée à la mesure de diffusion de lumière pour estimer au mieux cette vitesse, en fonction de la distribution et de la concentration des particules chargées. L'inconvénient majeur de cette technique est le même que celui des techniques laser de diffusion : l'absence de dilution ne permet pas de mesurer nettement la valeur du potentiel zêta. Il convient donc d'être particulièrement prudent lors du choix du diluant et du rapport de dilution qui doit dépendre nécessairement de l'émulsion. La dilution de la phase aqueuse implique en effet un changement de ses propriétés électriques et de sa viscosité intervenant nécessairement sur la mobilité des particules. Classiquement, les dilutions privilégiées indiquées dans la littérature pour obtenir une mesure représentative diffèrent jusqu'à un facteur 100 : 0,01% en masse pour Binks et al [60], 0,1% en volume pour Roland [140], 0,25% pour Kaci [141], 0,5% en masse pour Hong [142] et Rossano [133] mais dans de l'eau chargée à 10^{-4} mol.L⁻¹. Il convient dans tous les cas de réaliser toujours la même dilution dans les mêmes conditions, afin de pouvoir comparer les potentiels zêta des formulations à optimiser.

On lui préfère généralement une technique électroacoustique non destructive et ne nécessitant pas de dilution. Cette technique couple les ultrasons (autour du MHz) et le champ électrique, et se décline en deux modes de fonctionnement : soit un champ électrique radiofréquence (RF) est appliqué et on mesure les variations de l'onde mécanique induite (ESA), soit la variation de mouvement des particules chargées soumises à une onde ultrasonore longitudinale induit une variation du potentiel électrique : Potentiel de vibration des colloïdes (CVP) [143]. Pour les instruments utilisant le mode ESA, un signal de radiofréquence est appliqué sur une émulsion, provoquant l'oscillation des particules et générant un signal acoustique sensible, qui est ensuite enregistré. Un modèle approprié de résolution inverse permet comme précédemment de déduire le potentiel zêta [144]. Outre le fait que ces techniques ne sont fiables que si la densité de charges ne dépasse pas 50%, il est indispensable de connaître précisément la densité de masse apparente de l'émulsion. Par ailleurs, à ces fréquences, la viscosité apparente change en fonction de l'émulsion, ce qui introduit un biais de mesure non négligeable. Enfin, le modèle ne tient pas compte des effets élastiques qui ne sont pas négligeables.

A ce jour, aucune technique dynamique de suivi des propriétés interfaciales utilisant un champs électrique externe n'est vraiment concluante. Pourtant, d'un point de vue

théorique, les lignes de champs induisant un déplacement des charges libres sont liées au nombre et à la forme des gouttelettes. De fait, au cours du vieillissement de l'émulsion, la mesure de la conductivité de la phase conductrice (plutôt aqueuse) et de la permittivité de la phase diélectrique (plutôt huileuse) devrait permettre de suivre la stabilité.

1.3.3.b. Propriétés électriques des phases continue et dispersée

Même si le lien de ces variations temporelles avec la stabilité n'est pas encore finement établi à l'échelle mésoscopique, certains résultats classiquement utilisés de suivi de conductivité de la phase continue, pour détecter des changements de structure des émulsions, sont bien connus. Ce lien est d'autant plus sensible que la différence de conductivité entre les phases est importante. Comme la phase huileuse n'est généralement pas conductrice, l'inversion de phase est, par exemple, très souvent détectable macroscopiquement par conductimétrie [56]. La conductivité liée aux charges libres les plus lourdes est généralement mesurée à basse fréquence (1 kHz).

Du point de vue du mouvement macroscopique des ions, c'est plutôt la pH-métrie qui est utilisée. On utilise dans ce cas une cellule de transfert électrochimique de l'ion hydrogène. La cellule est conçue de telle sorte à mesurer une différence de potentiel entre deux électrodes, proportionnelle au pH : une électrode de verre (en contact avec le milieu) et une électrode de référence (à l'argent). Même si cette mesure n'est valide que pour les solutions fortement diluées, il est classique de mesurer l'état des charges, mais également des interactions chimiques présentes dans le milieu [145].

Une baisse de pH importante peut être à l'origine d'une démixtion de l'émulsion. Avec l'utilisation de microgels composés notamment de silice, on observe que les émulsions sont stables de pH 2 à 8, en deçà, elles sont instables tandis qu'au-dessus, un crémage/une sédimentation sont observés. Dans l'étude de Binks *et al*, l'ajustement du pH a été réalisé par ajout d'un acide fort (acide chlorhydrique) et suivi par diffusion dynamique de la lumière. Selon cette étude, les émulsions ayant un pH inférieur à 3,3, correspondant au pKa des espèces présentes dans l'émulsion, ne sont pas stables et coalescent. Le pH impliquant une déstabilisation est directement lié aux espèces présentes dans l'émulsion [60].

Pour les émulsions denses, la viscosité et la composition peuvent être problématiques, dans la mesure où la sonde pH-métrique doit être en contact avec l'émulsion pour assurer une mesure fiable. De plus, la phase dispersée peut obstruer le diaphragme des électrodes ne permettant plus une mesure de pH correcte. Des électrodes de mesures spécifiques, dotées d'un diaphragme à manchons, sont donc utilisées dans ce cas

[146]. Il arrive parfois que des électrodes contiennent à la fois l'électrode de référence et l'électrode en verre ; c'est ce que l'on appelle des électrodes combinées.

Il faut noter que la température joue un rôle important dans la mesure de pH. Il faut donc que la température, lors de l'étalonnage, reste relativement constante pendant les mesures.

De par la nature macroscopique de ces mesures et le caractère hétérogène des émulsions, seules les variations structurelles fortes de fin de déstabilisation sont détectables. Il est donc important de pouvoir utiliser des techniques qui puissent suivre à l'échelle mésoscopique les propriétés structurales pour observer plus finement et précocement le processus de déstabilisation.

1.3.4 Suivi des propriétés mésoscopiques de la structure

1.3.4.a. Mesure des propriétés viscoélastiques

A partir du moment où l'émulsion est formée, les différentes phases sont mécaniquement solidaires grâce à l'équilibre des forces et des tensions interfaciales. Le milieu a alors, à toutes les échelles, sa propre élasticité et sa propre viscosité qui évoluent en fonction de l'état de stabilité de l'émulsion. Les conditions de sollicitation mécaniques des fluides complexes (compression ou cisaillement) permettent de privilégier le type de caractérisation recherché : l'aspect compressible s'ils sont plutôt d'apparence solide, ou les propriétés d'écoulement s'ils sont plutôt liquides.

L'analyse des grandeurs viscoélastiques des émulsions repose sur des techniques sollicitant le milieu en cisaillement, même si la contrainte imposée à l'émulsion induit une déformation limitée spatialement (surtout si celle-ci est faible, pour rester dans le régime linéaire). L'enjeu instrumental pour suivre à une échelle appropriée le processus de stabilité est alors double : quelle surface de cisaillement est nécessaire et quelle est la fréquence de sollicitation optimale.

La majorité des rhéomètres utilisés en cosmétique sont des rhéomètres basses fréquences (une à deux décades de variation autour du Hertz). Dans son principe, ces rhéomètres utilisent la mesure du couple associé à la rotation d'une surface en contact avec le milieu [147]. Afin de réaliser ces mesures, différentes géométries existent (plan-plan, cône-plan, Couette, etc.). Dans le cas des émulsions, la géométrie cône-plan permet un cisaillement plus homogène dans l'entrefer (Figure 14).

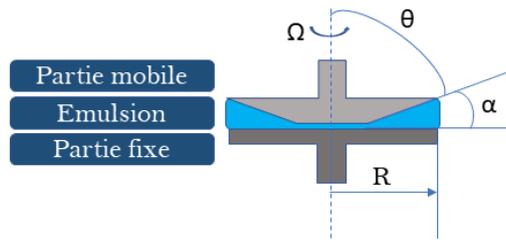


Figure 14. Schéma de la géométrie cône plan en rhéologie basse fréquence.

De nombreuses études avec ce type de système tentent d'étudier le comportement viscoélastique des émulsions, avec le souci constant de relier les propriétés mécaniques macroscopiques aux grandeurs mésoscopiques (fractions volumiques) ou microscopiques (effet des émulsifiants) [148], [149].

A ces fréquences de sollicitation, le milieu est considéré comme newtonien et est souvent décrit par un modèle de Maxwell du premier ordre (faisant intervenir la déformation et le taux de déformation) [66]. A partir de cette hypothèse, ces études ont permis d'établir des lois de dépendance entre la viscosité macroscopique et la fraction volumique pour les émulsions diluées et concentrées. Néanmoins, à cause des effets interfaciaux, des effets de thixotropie détruisent souvent la structure interne en régime concentré. De fait, le seuil de contrainte imposé doit donc rester faible pour étudier les émulsions [67], [150], [151].

En régime harmonique, le comportement en fréquence permet de mieux distinguer les comportements visqueux et élastiques en faibles contraintes et donnent surtout accès aux temps de relaxation caractéristiques de la structure à l'échelle macroscopique.

Là encore, le suivi de ces temps de relaxation mécaniques macroscopiques permet de détecter des changements structuraux importants au regard des variations structurelles lentes induites par le processus naturel de déstabilisation des émulsions. De plus, l'utilisation de ce type de rhéomètre suppose la destruction de l'émulsion et ne permet pas un suivi industriel de l'émulsion tout au long de sa vie.

Dans cette thèse, nous utiliserons une technique de rhéologie ultrasonore non destructive, développée au laboratoire, permettant l'analyse à l'échelle mésoscopique de la viscoélasticité des émulsions [66], [67]. La technique nécessite un transducteur piézoélectrique de cisaillement (de 15 mm de diamètre) comme générateur d'une onde de cisaillement (dont l'amplitude du mouvement est nanométrique et la fréquence est comprise entre 5 et 45 MHz). En contact avec le milieu, ce transducteur est capable de mesurer par réflectométrie l'évolution de l'impédance caractéristique mécanique Z_m vue par l'onde.

Celle-ci dépend du module complexe de cisaillement et de la masse volumique apparente ρ du milieu :

$$Z_m = \sqrt{\rho G^*(\omega, \tau)} \quad (\text{I-15})$$

Compte tenu de la longueur d'onde et de la profondeur de pénétration micrométrique observées à ces fréquences, cette technique est qualifiée par le laboratoire de technique microrhéologique. Elle permet de suivre l'évolution de structures de fluides complexes sur une échelle de l'ordre d'une centaine de nanomètres [152], [153].

En s'appuyant sur l'équation (I-11), il est possible d'exprimer l'impédance du matériau Z_m en fonction de la viscosité effective η_{eff} , de la pulsation ω et du coefficient de structure α .

$$Z_m = \sqrt{\rho \eta_{eff} \omega^\alpha e^{j\frac{\pi}{2}\alpha}} = \sqrt{\rho \eta_{eff} \omega^\alpha} e^{j\frac{\pi}{4}\alpha} \quad (\text{I-16})$$

Par le suivi de Z_m à cette échelle mésoscopique, on espère pouvoir suivre de manière précurseur l'évolution des interactions entre gouttes et des tensions interfaciales. Le milieu investigué est alors réduit à quelques gouttes en profondeur sur une surface suffisamment grande (dizaine de cm^2) pour que les mesures mésoscopiques soient significatives et tiennent compte de l'hétérogénéité de l'émulsion (Figure 15).

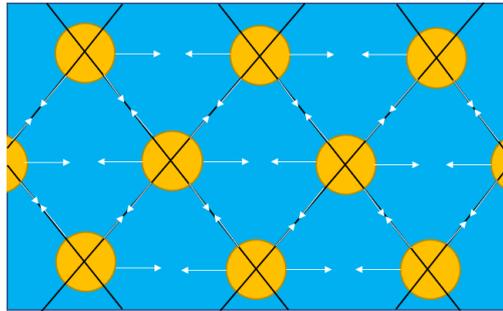


Figure 15. Schéma des interactions entre gouttelettes au sein du milieu.

Deux inconvénients majeurs à cette technique peuvent être néanmoins identifiés. Le premier est lié aux irrégularités de surface du transducteur qui introduisent un biais sur la mesure de l'impédance mécanique. Ce biais est minimisé par une opération de calibration avec un liquide Newtonien. Le second est lié à l'évaluation de la densité effective du milieu qui doit être connue a priori.

I.3.4.b. Mesure des propriétés diélectriques complexes

Afin de déterminer les grandeurs électriques de polarisabilité et de conductivité des émulsions à une échelle mésoscopique, le laboratoire SATIE a développé une technique

radiofréquence (RF) sans contact. Cette technique inductive et non destructive consiste en une mesure des variations d'un champs magnétique de très faible intensité rayonné par une sonde cylindrique et induit dans l'émulsion [91]. Par réciprocité, le champ rayonné est en effet modifié par les courants de conduction dans les différentes phases de l'émulsion et les courants de déplacements induits par la polarisabilité des zones peu conductrices de l'émulsion. On peut alors montrer que la variation d'impédance électrique de la sonde cylindrique dépend de l'impédance induite Z_i par le milieu investigué. Compte tenu des équations de Maxwell et des fonctions de Green associées, cette impédance peut s'écrire en fonction de la conductivité effective du milieu et de sa permittivité effective [91].

$$Z_i(\omega) = \omega^2 \int (\sigma + j \omega \varepsilon) \left| \frac{\vec{B}}{I} \right|^2 dv = R_i + i L_i \omega \quad (\text{I-17})$$

Avec R_i , la résistance induite (en Ω) et L_i l'inductance induite (en H), σ la conductivité (en S/m), la permittivité ε (en F/m), la fréquence ω , v le volume investigué, et enfin \vec{B} et I respectivement l'induction magnétique et le courant associé. Compte tenu de la fréquence d'investigation utilisée (139 MHz), ces grandeurs sont représentatives de déplacements à l'échelle ionique, et des mouvements moléculaires aux interfaces entre l'eau et l'huile. De plus, à cette fréquence le rapport entre partie réelle et imaginaire de Z_i est proche de 1, ce qui optimise la possibilité de mesurer simultanément les deux grandeurs électriques.

Le système est conçu de telle sorte que le rapport $\frac{\vec{B}}{I}$ soit maintenu constant dans le volume total d'investigation de rayon r , et de hauteur h . On peut alors extraire par mesure impédancemétrique les grandeurs grâce aux relations directes suivantes :

$$R_i = \sigma \omega^2 \frac{\pi r^4 h}{4} \left| \frac{\vec{B}}{I} \right|^2 \quad \text{et} \quad L_i = \varepsilon \omega^3 \frac{\pi r^4 h}{4} \left| \frac{\vec{B}}{I} \right|^2 \quad (\text{I-18})$$

On peut donc, par ces équations, mesurer les évolutions de la permittivité complexe présentée dans l'équation (I-13) et en déduire les phénomènes de relaxation structuraux. Le facteur de perte, noté dans cette thèse $\tan(\delta)$, est déduit du rapport $\frac{R_i}{L_i}$, et permet d'évaluer ces phénomènes puisque :

$$\tan(\delta) = \frac{R_i}{L_i} = \frac{\sigma}{\varepsilon \omega} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} \quad (\text{I-19})$$

Dans notre cas, il sera comparé à la conductivité « basse fréquence », afin d'évaluer la permittivité et l'évolution de conformation au sein du matériau. En observant le produit $\epsilon\omega$, on va pouvoir suivre la polarisabilité des molécules. En outre, la permittivité relative de l'huile étant égale à 4 (les chaînes carbonées sont longues et parfois repliées de telle manière que leurs mouvements s'avèrent difficiles) et celle de l'eau à 80, l'évolution volumique des phases à l'échelle mésoscopique devrait être détectable également.

I.4 Conclusions

L'un des objectifs de ce chapitre a été de mettre en exergue l'interdépendance et les interactions à différentes échelles de chacune des grandeurs qui participent à la stabilité des émulsions. Les grandeurs impliquées dans le processus de stabilité des émulsions sont fortement dépendantes des matières premières utilisées (huiles, eau, émulsifiant) mais également des conditions de stockage et d'utilisation (température, exposition à la lumière et aux champs électromagnétiques, contraintes mécaniques). Pour en simplifier la compréhension, seules les émulsions simples, huile dans eau (H/E) ou eau dans huile (E/H), contenant des gouttelettes (phase dispersées) stabilisées avec des tensioactifs au sein d'une phase continue ont été considérées dans ce chapitre. Les autres matières premières, telles que les actifs, parfums, etc., ne rentrent pas dans la composition des émulsions étudiées, bien qu'ils puissent avoir un impact sur les produits finis. Cette simplification permet de limiter les variables d'influence et le champ d'étude dans la suite de la thèse pour se focaliser uniquement sur les enjeux de stabilisation des émulsions.

Une synthèse des grandeurs qu'il convient d'analyser lors de l'optimisation d'une émulsion de ce point de vue, est présentée dans la figure ci-après. Une schématisation, des interdépendances et des valeurs critiques associées permet d'expliquer simplement les motivations classiques qui régissent les stratégies d'optimisation de la stabilité des macroémulsions. Elles s'appuient sur un ensemble de mesures pendant la formulation et après leur stockage, qui visent à caractériser l'évolution de leur état physique et structurel.

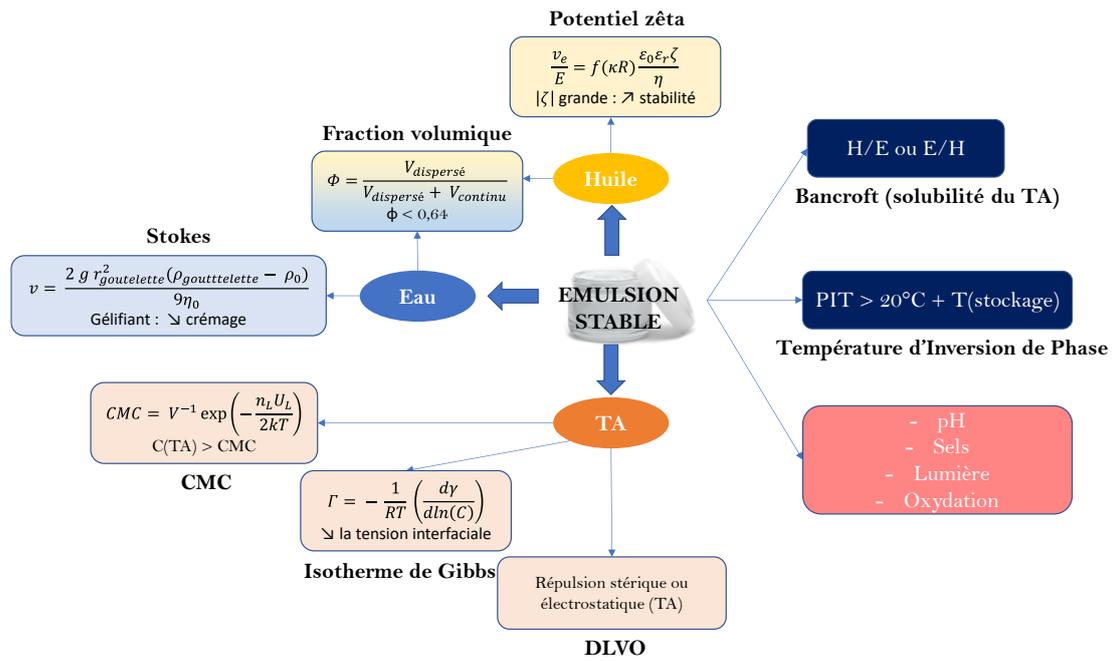


Figure 16. Chaque phase de l'émulsion (huile en jaune, eau en bleu et tensioactif en orange) est caractérisée par une ou plusieurs grandeurs. Il en est de même pour l'émulsion (bleu foncé). Ces grandeurs peuvent être modifiées, volontairement ou non, par la présence d'un des éléments du cadre rouge.

Les techniques de caractérisation associées dépendent en fait non seulement des grandeurs physico-chimiques d'influence, mais également de l'échelle d'investigation (Figure 17). De nombreuses études utilisant une ou plusieurs techniques de caractérisation des émulsions et des matières premières sont donc synthétisées dans ce chapitre. Elles tentent généralement de relier les mesures obtenues à des échelles d'investigations souvent limitées à la stabilité des émulsions.

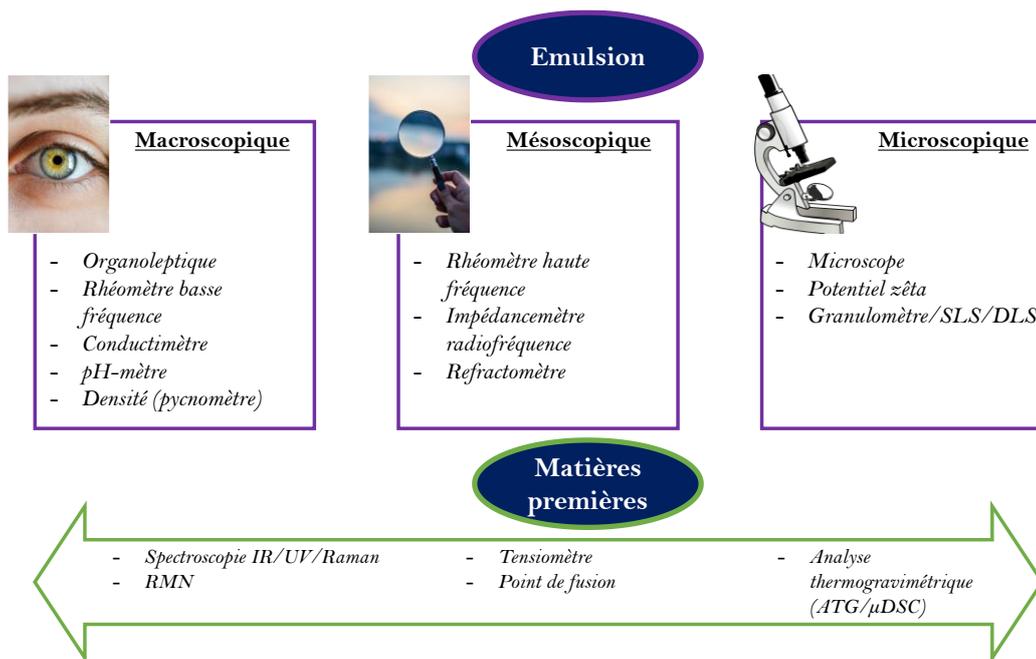


Figure 17. Techniques classiques de caractérisation des émulsions et échelle d'investigation associée

Afin d'étudier ces différentes échelles, il est nécessaire de travailler à différentes longueurs d'onde (autrement dit à différentes fréquences d'interaction). Il s'agit aussi de mesurer des phénomènes physiques de natures différentes. Tandis qu'une étude mécanique permet d'obtenir des informations structurales notamment sur l'agencement du gel, des gouttelettes ou encore sur la viscosité de l'émulsion, l'étude thermodynamique renseigne sur le réarrangement ou la rupture des liaisons suite à l'exposition à une source d'énergie. Enfin, l'étude électrique permet classiquement d'obtenir des informations sur les interactions aux interfaces.

Une véritable stratégie de caractérisation à différentes échelles et mesurant des phénomènes physiques de natures différentes est donc nécessaire pour prévoir de manière objective la stabilité des émulsions. Or, les techniques utilisées classiquement dans la littérature ne concernent généralement que des échelles microscopiques et macroscopiques. On comprend alors qu'il soit difficile de faire le lien entre ces deux échelles en l'absence de techniques de mesure mésoscopiques. Ce déficit de mesures mésoscopiques contribue certainement à l'absence de stratégie efficace pour l'optimisation de la stabilité des macroémulsions. C'est précisément l'enjeu de cette thèse.

I.5 Bibliographie du Chapitre I

- [1] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Editions B. 2005.
- [2] N. Garti and C. Bisperink, “Double emulsions: Progress and applications,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 3, no. 6, pp. 657–667, Dec. 1998, doi: 10.1016/S1359-0294(98)80096-4.
- [3] F. Heidari, S. M. Jafari, A. M. Ziaifar, and N. Malekjani, “Stability and release mechanisms of double emulsions loaded with bioactive compounds; a critical review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 299, p. 102567, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.cis.2021.102567.
- [4] C. Tan and D. J. McClements, “Application of advanced emulsion technology in the food industry: A review and critical evaluation,” *Foods*, vol. 10, no. 4, p. 812, Apr. 2021, doi: 10.3390/foods10040812.
- [5] Y. Zhou, D. Yin, W. Chen, B. Liu, and X. Zhang, “A comprehensive review of emulsion and its field application for enhanced oil recovery,” *Energy Sci. Eng.*, vol. 7, no. 4, pp. 1046–1058, Aug. 2019, doi: 10.1002/ese3.354.
- [6] F. Casanova and L. Santos, “Encapsulation of cosmetic active ingredients for topical application – a review,” *J. Microencapsul.*, vol. 33, no. 1, pp. 1–17, Jan. 2016, doi: 10.3109/02652048.2015.1115900.
- [7] O. Doumeix, “Opérations unitaires en génie biologique : Les emulsions,” in *Bio Tech*, Bio Tech., CNDP-CRDP, Ed. Scérén, 2011, pp. 1–21.
- [8] D. J. McClements and S. M. Jafari, “Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 251, pp. 55–79, 2018, doi: 10.1016/j.cis.2017.12.001.
- [9] S. Queste, J. L. Salager, R. Strey, and J. M. Aubry, “The EACN scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 312, no. 1, pp. 98–107, 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2006.07.004.
- [10] Azo Materials, “Emulsion viscosity and the effect of droplet concentration,” *Malvern Panalytical*, 2015. [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12057>. [Accessed: 05-Dec-2019].
- [11] S. Tiwari, C. Mall, and P. P. Solanki, “Surfactants and its applications: A review,” *Int. J. Eng. Res. Appl.*, vol. 8, no. 9, pp. 61–66, 2018, doi: 10.9790/9622-0809016166.
- [12] M. Boufarguine, “Etude de la déformation de gouttes à interface et rhéologie complexes,” Université du Maine, 2011.
- [13] E. Jouanny-Bouyer, “Stabilisation d’émulsions d’intérêt pharmaceutique par des protéines et des polysaccharides : exemples de la β -lactoglobuline, de la gomme arabique et de la gomme xanthane,” Université Paris Sud - Paris XI, 2011.
- [14] K. Shinoda and S. Hiroshi, “The stability of O/W type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers : The emulsification by PIT-method,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 30, no. 2, pp. 258–263, 1969.
- [15] F. Ostertag, J. Weiss, and D. J. McClements, “Low-energy formation of edible nanoemulsions: Factors influencing droplet size produced by emulsion phase

- inversion,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 388, no. 1, pp. 95–102, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.07.089.
- [16] A. D. McNaught and A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology, IUPAC recommendations*, Second ed. Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [17] G. Tartaro, H. Mateos, D. Schirone, R. Angelico, and G. Palazzo, “Microemulsion microstructure(s): A tutorial review,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 9, p. 1657, Aug. 2020, doi: 10.3390/nano10091657.
- [18] C. Cuvelier, J. F. Cabaraux, I. Dufrasne, J. L. Hornick, and L. Istasse, “Acides gras: Nomenclature et sources alimentaires,” *Ann. Med. Vet.*, vol. 148, no. 3, pp. 133–140, 2004.
- [19] J.-C. Lecerf, “Composition chimique du beurre de cacao et de graisses apparentées,” Toulouse, INPT, 1990.
- [20] L. Gilbert, C. Picard, G. Savary, and M. Grisel, “Impact of polymers on texture properties of cosmetic emulsions: A methodological approach,” *J. Sens. Stud.*, vol. 27, no. 5, pp. 392–402, Oct. 2012, doi: 10.1111/joss.12001.
- [21] I. Eros, E. Y. Abu-Eida, I. Csóka, Z. Sánta, A. Cserne, and T. Kövér, “Optimization of drug release from dermatological semisolid preparations,” *Drug Dev. Res.*, vol. 59, no. 3, pp. 316–325, Jul. 2003, doi: 10.1002/ddr.10213.
- [22] S. A. Rashid *et al.*, “Development, characterization and optimization of methotrexate-olive oil nano-emulsion for topical application,” *Pak. J. Pharm. Sci.*, vol. 34, no. 1(Supplementary), pp. 205–215, Jan. 2021, doi: 34275844.
- [23] E. Fredrick, P. Walstra, and K. Dewettinck, “Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 153, no. 1–2, pp. 30–42, 2010, doi: 10.1016/j.cis.2009.10.003.
- [24] T. F. Tadros, “A general introduction,” in *Emulsion Science and Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Ed. Weinheim, 2009, pp. 1–326.
- [25] AFNOR, “Guidelines for the characterization of dispersion stability,” Norme ISO/TR 13097, 2013.
- [26] R. P. Borwankar, L. A. Lobo, and D. T. Wasan, “Emulsion stability — kinetics of flocculation and coalescence,” *Colloids and Surfaces*, vol. 69, no. 2–3, pp. 135–146, Dec. 1992, doi: 10.1016/0166-6622(92)80224-P.
- [27] D. T. Piorkowski and D. J. McClements, “Beverage emulsions : Recent developments in formulation, production, and applications,” *Food Hydrocoll.*, vol. 42, pp. 5–41, 2014, doi: 10.1016/j.foodhyd.2013.07.009.
- [28] D. J. McClements and E. A. Decker, “Lipid oxidation in Oil-in-Water emulsions: Impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems,” *J. Food Sci.*, vol. 65, no. 8, pp. 1270–1282, Nov. 2000, doi: 10.1111/j.1365-2621.2000.tb10596.x.
- [29] L. L. Schramm, *Emulsions, Foams, and Suspensions*. Wiley, 2005.
- [30] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces, Third Edition: Revised Third Edition*. Academic Press, 2011.
- [31] T. F. Tadros, “Interaction forces between emulsion droplets,” in *Emulsions:*

Formation, Stability, Industrial Applications, Berlin., Boston: De Gruyter, 2016, pp. 15–27.

- [32] J. C. Daniel and R. Audebert, “Small volumes and large surfaces: The world of colloids,” in *Soft Matter Physics*, M. Daoud and C. E. Williams, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer, 1999, pp. 87–132.
- [33] J. H. Adair, E. Suvaci, and J. Sindel, “Surface and colloid chemistry,” in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, Second Edi., 2001, pp. 1–10.
- [34] A. Langford, M. Bruchsaler, and M. Gupta, “8 - Suspension properties and characterization of aluminum-adjuvanted vaccines,” in *Practical Aspects of Vaccine Development*, 2022, pp. 225–266.
- [35] P. Christian, F. Von der Kammer, M. Baalousha, and T. Hofman, “Nanoparticles : Structure, properties, preparation and behaviour in environmental media,” *Ecotoxicology*, vol. 17, pp. 326–343, 2008, doi: 10.1007/s10646-008-0213-1.
- [36] D. Zerrouki, “Assemblages colloïdaux organisés,” Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2007.
- [37] J. Goyon, “Materiaux amorphes : des solides qui coulent de façon collective,” Université Bordeaux I, 2008.
- [38] O. A. Alvarez Solano, “Emulsions inverses très concentrées : influence du procédé et de la formulation sur leurs propriétés rhéologiques,” Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [39] S. Caubet, “Procédés basse énergie pour la production d’émulsions très concentrées huile dans eau : caractérisation, intensification et applications,” Université de Pau et des Pays de l’Adour, 2010.
- [40] R. A. M. Ojeda, “Alternatives de rupture d’une émulsion cationique par hétérofloculation ou par changement de pH,” Université de Lorraine, 2012.
- [41] S. Arditty, “Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales,” Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004.
- [42] M. Destribats, “Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux,” Université Bordeaux 1, 2010.
- [43] K. J. Lissant, “The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 22, no. 5, pp. 462–468, 1966, doi: 10.1016/0021-9797(66)90091-9.
- [44] K. Al-Malah and M. O. J. Azzam, “Emulsifying properties of BSA in different vegetable oil emulsions using conductivity technique,” *Food Hydrocoll.*, vol. 14, no. 485–490, 2000, doi: 10.1016/S0268-005X(00)00028-X.
- [45] N. Mollakhalili Meybodi, M. A. Mohammadifar, and K. Abdolmaleki, “Effect of dispersed phase volume fraction on physical stability of Oil-in-Water emulsion in the presence of gum tragacanth,” *J. Food Qual. Hazards Control*, vol. 1, pp. 102–107, 2014.
- [46] J. Sjöblom, *Emulsions and Emulsion Stability*, Second Edi. 2006.
- [47] E. Fuguet, C. Rafols, M. Roses, and E. Bosch, “Critical micelle concentration of surfactants in aqueous buffered and unbuffered systems,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 548,

pp. 95–100, 2005, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2005.05.069>.

- [48] M. P. Aronson, “The role of free surfactant in destabilizing Oil-in-Water emulsions,” *Langmuir*, vol. 5, no. 2, pp. 494–501, 1989.
- [49] S. J. Rehfeld, “Solubility of emulsions to ultracentrifugation : Discontinuity at the Critical Micelle Concentration,” *J. Phys. Chem.*, vol. 66, pp. 1966–1968, 1962.
- [50] D. S. Lemons and A. Gythiel, “Paul Langevin’s 1908 paper ‘On the Theory of Brownian Motion’ [‘Sur la théorie du mouvement brownien,’ C. R. Acad. Sci. (Paris) 146, 530–533 (1908)],” *Am. J. Phys.*, vol. 65, p. 1079, 1997, doi: 10.1119/1.18725.
- [51] A. Einstein, “Investigations on the theory of the brownian movement/Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen,” *Ann. Phys.*, vol. 17, p. 549, 1905, doi: <https://doi.org/10.1002/andp.19053220806>.
- [52] N. Dave and T. Joshi, “A concise review on surfactants and its significance,” *Int. J. Appl. Chem.*, vol. 13, no. 3, pp. 663–672, 2017, doi: 13(03):663-672.
- [53] J.-L. Salager, “Emulsion phase inversion phenomena,” in *Emulsions and Emulsion Stability*, 2nd ed., T. and F. London, Ed. 2005, pp. 185–226.
- [54] E. S. Araujo and H. P. De Oliveira, “Phase inversions in emulsions probed by electrical impedance spectroscopy,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 32, pp. 1649–1654, 2011, doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2010.528693>.
- [55] S. L. Ee, X. Duan, J. Liew, and Q. D. Nguyen, “Droplet size and stability of nano-emulsions produced by the temperature phase inversion method,” *Chem. Eng. J.*, vol. 140, no. 1–3, pp. 626–631, 2008, doi: 10.1016/j.cej.2007.12.016.
- [56] G. Lemahieu, J. F. Ontiveros, V. Molinier, and J.-M. Aubry, “Using the dynamic Phase Inversion Temperature (PIT) as a fast and effective method to track optimum formulation for Enhanced Oil Recovery,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 557, pp. 746–756, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.050>.
- [57] L. Y. Yeo, O. K. Matar, E. S. Perez de Ortiz, and G. F. Hewitt, “A description of phase inversion behaviour in agitated liquid-liquid dispersions under the influence of the Marangoni effect,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, pp. 3505–3520, 2002, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00260-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00260-9).
- [58] Y. Wang, “Preparation of nano- and microemulsions using phase inversion and emulsion titration methods,” Massey University, 2014.
- [59] D. J. McClements and J. Rao, “Food-grade nanoemulsions : formulation, fabrication, properties, performance, biological fate and potential toxicity,” *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 51, no. 4, pp. 285–330, 2011, doi: <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.559558>.
- [60] B. P. Binks, R. Murakami, S. P. Armes, and S. Fujii, “Effects of pH and salt concentration on oil-in-water emulsions stabilized solely by nanocomposite microgel particles,” *Langmuir*, vol. 22, no. 5, pp. 2050–2057, 2006, doi: 10.1021/la053017+.
- [61] T. Mitsui, Y. Machida, and F. Harusawa, “An application of the Phase-Inversion-Temperature method to the emulsification of cosmetics. I. Factors affecting the Phase-Inversion-Temperature,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 43, pp. 3044–3048, 1970,

doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.43.3044>.

- [62] V. B. Souza, L. S. Spinelli, G. Gonzalez, and C. R. E. Mansur, “Determination of the phase inversion temperature of orange oil/water emulsions by rheology and microcalorimetry,” *Anal. Lett.*, vol. 42, no. 17, pp. 2864–2878, 2009, doi: 10.1080/00032710903137392.
- [63] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Capillarity and wetting phenomena*. 2004.
- [64] R. Muller, “L’apport des modèles d’émulsions en rhéologie des systèmes polyphasés,” *Rhéologie*, vol. 11, pp. 1–12, 2007.
- [65] S. Le Roux, “Effet Marangoni aux interfaces fluides,” Université de Rennes 1, 2015.
- [66] C. Ould Ehssein, “Système instrumental pour la rhéologie ultrasonore,” Université de Cergy Pontoise, 2006.
- [67] V. Gauthier, “La viscoélasticité des milieux complexes et leurs interactions avec la peau : Application à l’analyse sensorielle,” Université de Cergy Pontoise, 2019.
- [68] R. M. Christensen, *Theory of viscoelasticity*, Second edi. Dover Publications, 2003.
- [69] M. Caputo and F. Mainardi, “A new dissipation model based on memory mechanism,” *Pure Appl. Geophys. PAGEOPH*, 1971, doi: 10.1007/BF00879562.
- [70] A. Krasnobrizha, “Modélisation des mécanismes d’hystérésis des composites tissés à l’aide d’un modèle collaboratif élasto-plastique endommageable à dérivées fractionnaires,” Université Bretagne Loire, 2015.
- [71] R. C. Koeller, “Applications of fractional calculus to the theory of viscoelasticity,” *J. Appl. Mech.*, vol. 51, no. 2, p. 299, 1984, doi: 10.1115/1.3167616.
- [72] R. L. Bagley and P. J. Torvik, “On the fractional calculus model of viscoelastic behavior,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 30, no. 1, pp. 133–155, Feb. 1986, doi: 10.1122/1.549887.
- [73] W. Chen, S. Hu, and W. Cai, “A causal fractional derivative model for acoustic wave propagation in lossy media,” *Arch. Appl. Mech.*, vol. 86, no. 3, pp. 529–539, Mar. 2016, doi: 10.1007/s00419-015-1043-2.
- [74] L. Debnath, “Recent applications of fractional calculus to science and engineering,” *Int. J. Math. Math. Sci.*, vol. 2003, no. 54, pp. 3413–3442, 2003, doi: 10.1155/S0161171203301486.
- [75] H. Schiessel, C. Friedrich, and A. Blumen, “Applications to problems in polymer physics and rheology,” in *Applications of Fractional Calculus in Physics*, WORLD SCIENTIFIC, 2000, pp. 331–376.
- [76] A. Jaishankar and G. H. McKinley, “Power-law rheology in the bulk and at the interface: quasi-properties and fractional constitutive equations,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 469, no. 2149, pp. 20120284–20120284, Nov. 2012, doi: 10.1098/rspa.2012.0284.
- [77] R. Sinkus, K. Siegmann, T. Xydeas, M. Tanter, C. Claussen, and M. Fink, “MR elastography of breast lesions: Understanding the solid/liquid duality can improve the specificity of contrast-enhanced MR mammography,” *Magn. Reson. Med.*, vol. 58, no. 6, pp. 1135–1144, Dec. 2007, doi: 10.1002/mrm.21404.

- [78] R. L. Magin, “Fractional calculus models of complex dynamics in biological tissues,” *Comput. Math. with Appl.*, vol. 59, no. 5, pp. 1586–1593, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.camwa.2009.08.039.
- [79] P. E. Rouse, “A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers,” *J. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 7, p. 1272, 1953, doi: 10.1063/1.1699180.
- [80] R. Zwanzig, “Theoretical basis for the Rouse-Zimm model in polymer solution dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 60, no. 7, pp. 2717–2720, Apr. 1974, doi: 10.1063/1.1681433.
- [81] B. H. Zimm, “Dynamics of polymer molecules in dilute solution: Viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss,” *J. Chem. Phys.*, vol. 24, no. 2, pp. 269–278, Feb. 1956, doi: 10.1063/1.1742462.
- [82] T. Hanai, N. Koizumi, and R. Goto, “Dielectric constants of emulsions,” *Bull. Inst. Chem. Res.*, vol. 40, no. 4, pp. 240–271, 1962.
- [83] D. Caratelli, L. Mescia, P. Bia, and O. V Stukach, “Fractional-calculus-based FDTD algorithm for ultrawideband electromagnetic characterization of arbitrary dispersive dielectric materials,” *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 64, no. 8, pp. 3533–3544, 2016, doi: 10.1109/TAP.2016.2578322.
- [84] S. Havriliak and S. Negami, “A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers,” *Polymer*, vol. 8, pp. 161–210, 1967, doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(67\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(67)90021-3).
- [85] A. Ciancio and B. F. F. Flora, “A fractional complex permittivity model of media with dielectric relaxation,” *Fractal Fract.*, vol. 1, no. 4, 2017, doi: 10.3390/fractalfract1010004.
- [86] A. M. Holtzer, “The collected papers of Peter J. W. Debye,” *J. Polym. Sci.*, vol. 13, no. 72, p. 548, 1954, doi: 10.1002/pol.1954.120137203.
- [87] K. S. Cole and R. H. Cole, “Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 4, p. 341, 1941, doi: 10.1063/1.1750906.
- [88] J. J. Makosz and P. Urbanowicz, “Relaxation and resonance absorption in dielectrics,” *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.*, vol. 57, no. 3–4, pp. 119–125, 2002.
- [89] D. Baleanu, A. K. Golmankhaneh, A. K. Golmankhaneh, and M. C. Baleanu, “Fractional electromagnetic equations using fractional forms,” *Int. J. Theor. Phys.*, vol. 48, no. 11, pp. 3114–3123, 2009, doi: 10.1007/s10773-009-0109-8.
- [90] V. Raicu, “Dielectric dispersion of biological matter: Model combining Debye-type and ‘universal’ responses,” *Phys. Rev. E. Stat. Phys. Plasmas. Fluids. Relat. Interdiscip. Topics*, vol. 60, no. 4, pp. 4677–4680, 1999, doi: 10.1103/PhysRevE.60.4677.
- [91] X. Zhou, “Nouveau système de contrôle radiofréquence de micro-algues pour la santé et le bien-être,” Université de Cergy Pontoise, 2016.
- [92] A. Pasquier, “Vers une caractérisation sans contact de l’évolution des tissus organiques par des capteurs RF multifréquence,” Université Paris Saclay, 2022.
- [93] C. Polk, “Counter-ion polarization and low frequency, low electric field intensity

- biological effects,” *Bioelectrochemistry Bioenerg.*, vol. 28, no. 1–2, pp. 279–289, 1992, doi: 10.1016/0302-4598(92)80019-D.
- [94] F. Bordi, C. Cametti, and A. di Biasio, “Passive electrical properties of biological cell membranes determined from Maxwell-Wagner conductivity dispersion measurements,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 276, no. 2, pp. 135–144, 1989, doi: 10.1016/0022-0728(89)87305-X.
- [95] K. R. Foster and H. P. Schwan, “Dielectric properties of tissues and biological materials: a critical review.,” *Crit. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 17, no. 1, pp. 25–104, 1989.
- [96] G. Masilamany, P.-Y. Joubert, S. Serfaty, B. Roucaries, and P. Griesmar, “Evaluation of a high sensitivity radiofrequency inductive probe for the non-contact sensing of dielectric properties of organic media,” in *2015 IEEE Sensors Applications Symposium (SAS)*, 2015, pp. 1–5, doi: 10.1109/SAS.2015.7133632.
- [97] V. Canseco Ruiz, “Transport de colloïdes en milieu poreux : Etude expérimentale,” Université Bordeaux I, 2009.
- [98] P. Dubuisson, “Influence de la phase grasse et des polymères naturels sur les paramètres physicochimiques en lien avec la perception tactile de l’émulsion,” Université du Havre, 2017.
- [99] N. Bhatt, R. K. Prasad, K. Singh, and G. M. Panpalia, “Stability study of O/W emulsions using zeta potential,” *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 2, no. 1, pp. 512–527, 2010.
- [100] W. Dridi, “Influence de la formulation sur l’oxydation des huiles végétales en émulsion eau-dans-huile,” Université de Bordeaux, 2016.
- [101] T. Waraho and D. J. McClements, “Mechanisms of lipid oxydation in food dispersions,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 22, pp. 3–13, 2011, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2010.11.003>.
- [102] T. Waraho, D. J. McClements, and E. A. Decker, “Impact of free fatty acid concentration and structure on lipid oxidation in oil-in-water emulsions,” *Food Chem.*, vol. 129, pp. 854–859, 2011, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.034>.
- [103] L. Cui, H. T. Cho, D. J. McClements, E. A. Decker, and Y. Park, “Lipid oxidation in Oil-in-Water emulsions: Impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems,” *Food Chem.*, vol. 68, no. 8, pp. 1270–1282, 2015, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.099>.
- [104] I. B. Ivanov, R. I. Slavchov, E. S. Basheva, D. Sidzhakova, and S. I. Karakashev, “Hofmeister effect on micellization, thin films and emulsion stability,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 168, no. 1–2, pp. 93–104, 2011, doi: 10.1016/j.cis.2011.06.002.
- [105] Afnor, “Cosmétiques - Lignes directrices relatives aux essais de stabilité des produits cosmétiques - Norme FR ISO 18811,” La Plaine Saint Denis Cedex, ISO 18811, 2018.
- [106] R. Pal, “Techniques for measuring the composition (oil and water content) of emulsions — a state of the art review,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 84, no. 2–3, pp. 141–193, May 1994, doi: 10.1016/0927-7757(93)02711-M.
- [107] H. Suzuki, “Determination of critical micelle concentration of surfactant by ultraviolet absorption spectra,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 47, pp. 273–277, 1970.

- [108] J. K. Salem, I. M. El-Nahhal, and S. F. Salama, "Determination of the Critical Micelle Concentration by absorbance and fluorescence techniques using fluorescein probe," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 730, pp. 445–450, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.06.038>.
- [109] C. Bertaux, "Mise en place de la spectroscopie proche infrarouge selon les approches Quality By Design et Lean Six Sigma pour le pilotage en ligne de l'humidité d'une poudre.," Université Bordeaux 2, 2014.
- [110] M. Mutsaers, "Near infrared spectroscopy as a diagnostic tool in surveillance of arboviral vector control, predicting Wolbachia infection in post-mortem *Aedes aegypti*," Universiteit Antwerpen, 2018.
- [111] A. Dinache *et al.*, "Spectroscopic characterization of emulsions generated with a new laser-assisted device," *Molecules*, vol. 25, no. 7, p. 1729, Apr. 2020, doi: [10.3390/molecules25071729](https://doi.org/10.3390/molecules25071729).
- [112] H. Masmoudi, Y. Le Dréau, P. Piccerelle, and J. Kister, "The evaluation of cosmetic and pharmaceutical emulsions aging process using classical techniques and a new method: FTIR," *Int. J. Pharm.*, vol. 289, no. 1–2, pp. 117–131, Jan. 2005, doi: [10.1016/j.ijpharm.2004.10.020](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2004.10.020).
- [113] N. Azaroual, "Contributions des techniques de RMN avancées à la déformulation de systèmes fluides complexes," Université de Lille, 2008.
- [114] G. Colafemmina, H. Mateos, and G. Palazzo, "Diffusion NMR studies of complex liquid formulations," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 48, pp. 109–120, Aug. 2020, doi: [10.1016/j.cocis.2020.04.006](https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.04.006).
- [115] B. Lotz and A. Thierry, "Spherulite morphology of form III isotactic Poly(1-butene)," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 286–290, 2003, doi: [10.1021/ma021452u](https://doi.org/10.1021/ma021452u).
- [116] D. Terescenco, "Evaluation et compréhension de la structure de l'émulsifiant et son impact sur les propriétés physiques, physico-chimiques et sensorielles d'émulsions cosmétiques," Normandie Université, 2018.
- [117] S. Ebnesajjad and A. H. Landrock, "Chapter 2 : Surface tension and its measurement," in *Adhesives Technology Handbook*, Third Edit., 2015, pp. 19–34.
- [118] A. I. Rusanov, "Determination of micellar characteristics by measuring quantities related to the surfactant chemical potential," *Mendeleev Commun.*, vol. 6, no. 6, pp. 217–219, 1996, doi: <https://doi.org/10.1070/MC1996v006n06ABEH000731>.
- [119] X. Li, S. D. Wettig, and R. E. Verrall, "Isothermal titration calorimetry and dynamic light scattering studies of interactions between gemini surfactants of different structure and Pluronic block copolymers," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 282, pp. 466–477, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.153>.
- [120] B. A. Kerwin, "Polysorbate 20 and 80 used in the formulation of protein biotherapeutics: Structure and degradation pathways," *J. Pharm. Sci.*, vol. 97, no. 8, pp. 2924–2935, 2008, doi: [DOI 10.1002/jps](https://doi.org/10.1002/jps).
- [121] N. Sata and K. Tyuzyo, "On the relation between viscosity and Critical Micelle Concentration of detergent solutions," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 31, no. 1, pp. 117–122, 1958, doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.26.177>.
- [122] A. Zdziennick, K. Szymczyk, J. Krawczyk, and B. Janczuk, "Critical Micelle

Concentration of some surfactants and thermodynamic parameters of their micellization,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 322–323, pp. 126–134, 2012, doi: doi:10.1016/j.fluid.2012.03.018.

- [123] AFNOR, “NF-EN ISO 5492 Analyse sensorielle - Vocabulaire,” ISO-5492, 2009.
- [124] Afnor, “Analyse sensorielle - Vocabulaire - Norme ISO 5492,” La Plaine Saint Denis Cedex, 5492, 2009.
- [125] A.-M. Pensé-Lhéritier, “Recent developments in the sensorial assessment of cosmetic products: a review,” *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 37, no. 5, pp. 465–473, Oct. 2015, doi: 10.1111/ics.12223.
- [126] L. Gilbert, “Caractérisation physico-chimique et sensorielle d’ingrédients cosmétiques : Une approche méthodologique,” Université du Havre, 2012.
- [127] N. Leister and H. P. Karbstein, “Evaluating the stability of double emulsions—A review of the measurement techniques for the systematic investigation of instability mechanisms,” *Colloids and Interfaces*, vol. 4, no. 1, p. 8, Jan. 2020, doi: 10.3390/colloids4010008.
- [128] M. Kalab and K. Lapsley, “Microstructural principles of food processing and engineering,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 1, pp. 158–159, Jul. 1990, doi: 10.1016/0924-2244(90)90115-F.
- [129] N. Ishida and V. S. J. Craig, “Direct measurement of interaction forces between surfaces in liquids using Atomic Force Microscopy,” *KONA Powder Part. J.*, vol. 36, pp. 187–200, Jan. 2019, doi: 10.14356/kona.2019013.
- [130] L. E. Low, S. P. Siva, Y. K. Ho, E. S. Chan, and B. T. Tey, “Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 277, p. 102117, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.cis.2020.102117.
- [131] Beckman Coulter, “Théories de la diffraction de Mie et de Fraunhofer,” 2020. [Online]. Available: <https://www.beckman.fr/resources/technologies/laser-diffraction/mie-fraunhofer-theories>. [Accessed: 29-Nov-2019].
- [132] AFNOR, “ISO 13320 : Particle Size Analysis - Laser Diffraction Methods,” ISO 13320, 2020.
- [133] M. Rossano, “Utilisation des nanoparticules de dioxyde de titane dans les émulsions cosmétiques : Impact sur la santé humaine et l’environnement,” Université du Havre, 2014.
- [134] A. F. Rawle, “Refractive index measurements,” in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Third Edit., 2017, pp. 936–945.
- [135] R. Khan, B. Gul, S. Khan, H. Nisar, and I. Ahmad, “Refractive index of biological tissues : Review, measurement techniques, and applications,” *Photodiagnosis Photodyn. Ther.*, vol. 33, p. 102192, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2021.102192>.
- [136] S. Singh, “Refractive index measurement and its applications,” *Phys. Scr.*, vol. 65, no. 2, pp. 167–180, 2006, doi: <http://dx.doi.org/10.1238/Physica.Regular.065a00167>.
- [137] J. Sjöblom, S. Mhatre, S. Simon, R. Skartlien, and G. Sørland, “Emulsions in external

- electric fields,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 294, p. 102455, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.cis.2021.102455.
- [138] F. D’Orlyé, “Caractérisation physicochimique par électrophorèse capillaire de nanoparticules magnétiques, anioniques et cationiques: Distribution de taille, densité de charge et coefficient de diffusion collectif,” *Chimie ParisTech*, 2008.
- [139] R. Beckett and N. P. Le, “The role of organic matter and ionic composition in determining the surface charge of suspended particles in natural waters,” *Colloids and Surfaces*, vol. 44, pp. 35–49, Jan. 1990, doi: 10.1016/0166-6622(90)80185-7.
- [140] I. Roland, G. Piel, L. Delattre, and B. Evrard, “Systematic characterization of oil-in-water emulsions for formulation design,” *Int. J. Pharm.*, vol. 263, no. 1–2, pp. 85–94, 2003, doi: 10.1016/S0378-5173(03)00364-8.
- [141] M. Kaci, “Développement et caractérisation d’un nouveau procédé d’émulsification non dénaturant par transduction piézoélectrique de hautes fréquences,” Université de Lorraine, 2015.
- [142] I. K. Hong, S. I. Kim, and S. B. Lee, “Effects of HLB value on oil-in-water emulsions: Droplet size, rheological behavior, zeta-potential, and creaming index,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 67, pp. 123–131, 2018.
- [143] R. J. Flatt and C. F. Ferraris, “Acoustophoretic characterization of cement suspensions,” *Mater. Struct.*, vol. 35, no. 9, pp. 541–549, Nov. 2002, doi: 10.1007/BF02483122.
- [144] M. James, R. J. Hunter, and R. W. O’Brien, “Effect of particle size distribution and aggregation on electroacoustic measurements of zeta potential,” *Langmuir*, vol. 8, no. 2, pp. 420–423, Feb. 1992, doi: 10.1021/la00038a017.
- [145] R. P. Buck *et al.*, “Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC recommendations 2022),” *Int. Union Pure Appl. Chem.*, vol. 74, no. 11, pp. 2169–2200, 2022.
- [146] P. Upreti, L. E. Metzger, and P. Bühlmann, “Glass and polymeric membrane electrodes for the measurement of pH in milk and cheese,” *Talanta*, vol. 63, pp. 139–148, 2004, doi: 10.1016/j.talanta.2003.12.020.
- [147] ISO 3219-2:2021, “Rheology — Part 2: General principles of rotational and oscillatory rheometry,” 2021.
- [148] T. Tadros, “Viscoelastic properties of sterically stabilised emulsions and their stability,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 222, pp. 692–708, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.cis.2015.03.001.
- [149] S. R. Derkach, “Rheology of emulsions,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 151, pp. 1–23, 2009, doi: 10.1016/j.cis.2009.07.001.
- [150] G. Ovarlez, “Caractérisation rhéologique des fluides à seuil,” *Rhéologie*, vol. 20, pp. 28–43, 2011.
- [151] N. El Kissi, S. Nigen, and F. Pignon, “Glissement et rhéométrie,” *Rhéologie*, vol. 10, pp. 13–39, 2006.
- [152] C. Ould Ehssein *et al.*, “Kinetic study of silica gels by a new rheological ultrasonic investigation,” *Ultrasonics*, vol. 44, no. SUPPL., pp. 881–885, 2006, doi: 10.1016/j.ultras.2006.05.035.

- [153] V. Gauthier, E. Caplain, S. Serfaty, M. Michiel, P. Griesmar, and N. Wilkie-Chancellor, “Soft matter characterization from ultrasonic microrheology and fractional calculus,” *IEEE Sens. J.*, vol. 22, no. 1, pp. 162–173, Jan. 2022, doi: 10.1109/JSEN.2021.3130037.

Chapitre II Matériels et méthodes : des matières premières à la caractérisation multiéchelle de l'émulsion

La formulation des émulsions s'appuie sur différentes règles physico-chimiques qui régissent les conditions de stabilité initiales. L'une des variables clés est la variable de composition, c'est-à-dire l'ensemble des éléments constitutifs d'une émulsion pouvant avoir un impact sur ses propriétés et sa stabilité. Les choix de la qualité, notamment du niveau de la pureté, et de la quantité des matières premières sont donc primordiaux. Une autre variable importante est la variable de formulation. Il s'agit de l'ensemble des paramètres liés au procédé d'émulsification ayant un effet sur le comportement des émulsions. Ils font intervenir des paramètres physiques (comme la température ou la pression) et chimiques (propriétés des composants de l'émulsion : polaire, ionique, longueur des chaînes de carbones).

Ces deux variables doivent être prises en compte lors de la conception de l'émulsion. Différentes règles empiriques et de calculs permettent de prévoir et d'expliquer le comportement initial de l'émulsion. Ainsi, les règles de Bancroft et Ostwald permettent empiriquement de prédire le sens de l'émulsion (c'est-à-dire E/H ou H/E), en fonction de la solubilité du tensioactif et de la fraction volumique de la phase dispersée [1]. Selon la règle de Bancroft, la phase continue est généralement celle dans laquelle le tensioactif est le plus soluble. Cette règle ne s'applique néanmoins pas pour une phase dispersée dont la fraction volumique est sensiblement supérieure à 70%. D'après la règle d'Ostwald, une phase présente à plus de 74% est la phase externe. Il est ainsi à priori possible d'établir une carte de formulation s'appuyant sur ces règles et sur des paramètres d'ajustement des proportions plus tangibles.

Le choix de tous ces paramètres d'ajustement des proportions des constituants des phases et du tensioactif (HLB, HLD, Rapport de Winsor - détaillés dans l'Annexe A) sont décrits

dans ce chapitre. Il présente, dans une première partie, l'aspect quantitatif des matières premières choisies constituant les trois composants de base (eau-huile-tensioactifs) des émulsions utilisées durant cette thèse. Pour optimiser la stabilité des émulsions, le protocole de balayage rapide des concentrations de ces composants utilisés lors de l'étude, ainsi que leur caractérisation à différentes échelles, sont présentés dans un second temps.

II.1 Mise en œuvre des formulations

La formulation des émulsions, lors de ce travail, est réalisée en accord avec le Règlement Européen n°1223/2009 [2] et respecte les annexes traitant des matières premières autorisées et de leur proportion [3].

Les matières premières utilisées pour la formulation des émulsions sont présentées dans un premier temps. Les matières premières ont été pesées ; les pourcentages indiqués sont des pourcentages massiques.

II.1.1 Matières premières utilisées

Les émulsions que nous avons réalisées se veulent simples (deux phases), contenant à minima deux émulsifiants pour optimiser la stabilité et un agent de texture hydrosoluble, ajusté en pH. La solubilisation des différents composés chimiques dépend de leur affinité dans les phases respectives. Ceux-ci seront donc mélangés avant émulsification. Le tensioactif pouvant former sa propre phase, nous séparerons dans notre terminologie la phase grasse liée à l'huile (H) de la phase amphiphile liée aux tensioactifs (TA). En revanche, le terme de phase aqueuse (E) englobera l'eau et les agents de texture.

II.1.1.a. Composition de la phase aqueuse

Afin de limiter les impuretés, l'eau utilisée pour les émulsions est une eau déminéralisée. Elle est obtenue grâce à la centrale de déminéralisation d'eau *Aquadem Option R de Veolia®* équipée de cartouches de filtration au charbon actif. Pour limiter l'apport en ions de l'eau, la valeur de résistivité de l'eau lors de la filtration est réglée à 18 MΩ.cm.

Le comportement viscoélastique de la phase continue est également une grandeur non négligeable, contribuant à la fois aux propriétés texturales finales et à la stabilisation de l'émulsion. Pour contrôler ces propriétés, la phase continue est généralement réticulée à l'aide d'un gélifiant. L'agent de texture utilisé est un polymère hydrophile couplé à une

base faible. Le polymère est *le Carbopol® Easy To Disperse* (CETD® 2050) fourni par Lubrizol® (lot : 102255609) [4].

La base permettant la gélification du texturant est de la triéthanolamine (TEA) fournie par VWR international (lot : 19I254003) [5].

La figure 1 décrit les structures des molécules de Carbopol® et de triéthanolamine choisies.

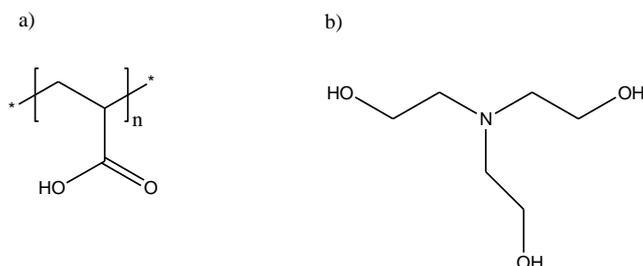


Figure 1. Structure des molécules composant la phase aqueuse : a) Carbopol® Easy To Disperse 2050 (motif acide acrylique) et b) triéthanolamine (TEA) [6].

Les principales caractéristiques concernant ces composés sont regroupées dans le tableau ci-dessous (Tableau 1).

Matières Premières	CAS / Fournisseur	INCI	Origine	Couleur	Forme	Poids moléculaire	pH théorique	Viscosité
Carbopol® ETD 2050	Lubrizol	Carbomer	Synthétique	Blanc	Poudre	> 500 000 Da	2,5 à 3 (1%)	8500 à 16500 mPa.s (à 0,5% à 25°C)
Triéthanolamine (TEA)	102-71-6 / VWR	Triethanolamine	Synthétique	Incolore	Liquide visqueux	149,19 g.mol ⁻¹	10,5 (15 g.L ⁻¹ , 20°C)	600 mPa.s (à 25°C)

Tableau 1. Informations techniques concernant le gélifiant et la base faible associée [4], [7], [8].

II.1.1.b. Composition de la phase grasse

La phase grasse n'est, dans notre terminologie, composée que de l'huile (H). Différentes huiles caractéristiques des émulsions cosmétiques sont utilisées pour étudier leur effet sur la stabilité. Elles ont été choisies en fonction de leurs origines, du type de molécule présentes dans l'huile (acides gras, alcanes) et de leurs structures (longueurs des chaînes carbonées, insaturations, etc.). Le type d'huile utilisé influence en effet les propriétés

de la phase concernée et la taille des gouttelettes¹ obtenues, s'il s'agit de la phase dispersée [9].

Trois types d'huiles ont donc été choisis :

- Une huile d'origine synthétique : l'isopropyl palmitate (IPP), fournie par Alfa Aesar®, lots : 10216059 et 10228528 [10]. Celle-ci permet d'avoir un seul type de molécule lipophile majoritaire dont la longueur de chaîne est constante égale à 16 carbones. Le niveau de pureté impacte la qualité du produit et constitue dans ce cas un critère important. Pour des raisons de coût, nous utiliserons dans notre étude une huile composée de 85% d'IPP. L'IPP est encore utilisée en cosmétique, alors que cette molécule présente une température de fusion relativement basse, proche des températures de stockage (environ 14°C), ce qui peut impacter son état lors de son stockage en dessous de cette température. Elle est maintenant souvent remplacée par une molécule analogue le myristate d'isopropyle.
- Une huile d'origine végétale : l'huile de tournesol (HT), fournie par Aldrich®, lots : BCCB4955, BCCC5827 et BCCD9039 [11]. Elle est beaucoup utilisée ces dernières années en cosmétique pour ses propriétés naturelles. Elle est constituée essentiellement d'un mélange d'acides gras de longueur de chaîne moyenne se situant autour de 18 carbones monoinsaturés et polyinsaturés.
- Une huile d'origine pétrolière : l'huile minérale (HM), fournie par Alfa Aesar®, lot : S18F047 [12]. Elle est très largement utilisée en cosmétique dans des produits de maquillage mais aussi de soin. Cette huile d'origine pétrolière est essentiellement constituée d'un mélange d'alcanes, dont la longueur des chaînes peut contenir entre 15 et 40 carbones.

Les structures chimiques des différentes molécules composant ces huiles sont présentées dans la Figure 2. En fonction du nombre d'in-saturation et de leur polarité, leur encombrement stérique ainsi que leur solubilité dans l'eau sont, de fait, différents.

¹ Des huiles contenant des triglycérides (de taille moyenne entre 6 à 12 carbones) conduiront, après émulsification, à une taille de gouttelettes inférieure à celles obtenues par une huile minérale ou encore une huile naturelle comme l'huile de pépin de raisin.

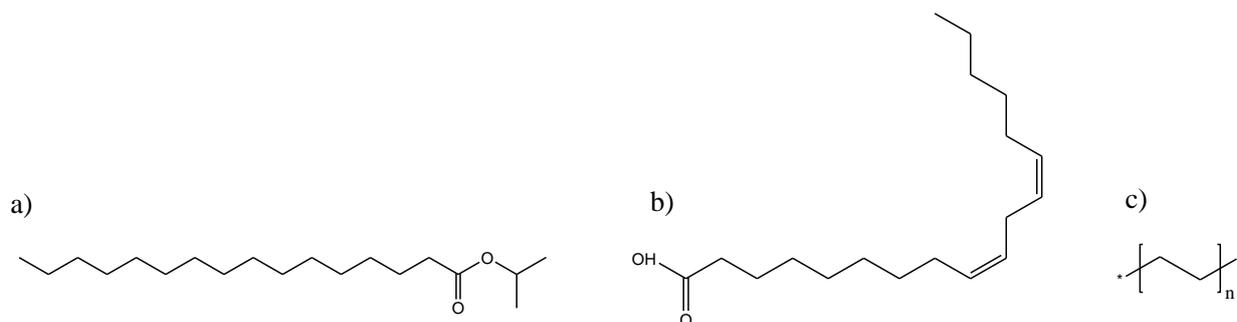


Figure 2. Structure des molécules composant la phase grasse choisies en fonction de la formulation : a) l'isopropyl palmitate (IPP), b) molécule principale de l'huile de tournesol utilisé (l'acide linoléique), c) l'huile minérale [13].

Ces huiles possèdent par ailleurs des densités plus faibles que celle de l'eau, et de viscosité environ 10 fois supérieure à celle de l'eau, ce qui contribue aux conditions d'instabilités et à l'arrangement en gouttelettes. Leurs caractéristiques principales sont présentées dans le Tableau 2.

Matières Premières	INCI	Composition	CAS / Fournisseur	Origine	Couleur	Forme	Masse volumique	HLB	Viscosité
Isopropyl palmitate	Isopropyl palmitate	85% isopropyl palmitate	142-91-6 Alfa Aesar	Synthétique	Incolore	Liquide	0,852 g/cm ³ (20°C)	11,5	7,5 mPa.s
Huile de tournesol	Sunflower Seed Oil from Helianthus Annuus	54% acide linoléique 34% acide oléique 6% acide palmitique 6% autres	8001-21-6 Sigma Aldrich	Naturelle	Jaune pâle	Liquide	0,92 g/cm ³	7	NR
Huile minérale C_nH_{2n+2} (n = 15 à 40)	Mineral oil	Alcanes	8020-83-5 Alfa Aesar	Pétrolière	Incolore	Liquide	0,8490 – 0,8650 g/cm ³ (25°C)	10	17,01 - 23,90 mPa.s (40°C)

Tableau 2. Informations techniques données par les fournisseurs concernant la phase grasse [10]–[12].

Compte tenu des huiles choisies, il convient de décrire les constituants de la phase amphiphile.

II.1.1.c. Composition de la phase amphiphile : choix des tensioactifs

Comme nous l'avons largement décrit dans le Chapitre I, les tensioactifs jouent un rôle déterminant sur la tension interfaciale des gouttelettes et leur répulsion. Plusieurs critères pratiques, conditionnant le choix des tensioactifs ajoutés, sont classiquement utilisés, afin d'optimiser la structure interne de l'émulsion.

La phase dans laquelle sont dissouts les tensioactifs impacte notamment la taille des gouttelettes obtenues [9]. Ainsi, si les tensioactifs sont initialement contenus dans la phase grasse, les gouttelettes sont généralement susceptibles d'être plus fines. Par ailleurs, la présence de co-tensioactifs pour assurer une meilleure stabilité, comme les Tweens (Polysorbate) et Spans (Sorbitan), diminue encore la taille des gouttelettes obtenues [14]. La Dérivation Hydrophile Lipophile (HLD) liée, notamment, au type de tensioactif est également un critère complémentaire à la fraction volumique pour contrôler les tailles moyennes des gouttelettes (voir Annexe A).

L'ordre de combinaison de ces co-tensioactifs agit également sur les conditions d'adsorption à l'interface huile-eau et donc participe à l'optimisation de la stabilité de la double couche interfaciale. Il est en effet préférable de combiner un petit tensioactif à adsorption rapide avec un tensioactif de cinétique d'adsorption plus lente. En effet, le premier contribue à diminuer la coalescence alors que le second vise à assurer une meilleure stabilité [14].

De plus, la propriété amphiphile du tensioactif contribue grandement à l'efficacité du tensioactif à renforcer la couche interfaciale. En fonction des groupements chimiques des tensioactifs, les parts hydrophiles et lipophiles peuvent grandement varier, changeant la fonctionnalité même de l'émulsifiant au-delà du changement de structure (voir Annexe A). Cet équilibre hydrophile-lipophile (noté HLB) peut être contrôlé par un choix judicieux des co-tensioactifs. Même si la valeur de HLB globale ne peut être calculée rigoureusement à priori, son optimisation expérimentale est déterminante pour la stabilité des émulsions. Il s'agit donc de choisir des combinaisons de tensioactifs, afin d'atteindre au mieux la stabilité cinétique optimale définie en théorie par le HLB requis de la phase grasse (voir Tableau 2).

Compte tenu de toutes ces considérations de combinaisons, plusieurs types de tensioactifs ont donc été choisis, afin d'optimiser la stabilité des émulsions :

- Les polysorbates : l'Eumulgin® SMO 20, (BASF®, lot : 21089294 (Figure 3)) [15], ou le Polysorbate 80 (P80), (Alfa Aesar®, lots : 10224878,

10224879 (Figure 3)) [16]. Ce sont des tensioactifs principalement utilisés pour les émulsions huile dans eau (solubles dans les lipides). D'origine végétale ou synthétique, ce sont des dérivés d'alcools de sucre qui sont généralement utilisés dans les laits, crèmes et baumes.

- Les Glycérols stéarates : le Cutina® GMS V (BASF®, 21650957 (Figure 3)) [17], ou le Glycérol Monostéarate (GMS), (Alfa Aesar®, lots : T18F047, Q13G031 (Figure 3)) [18]. Souvent sous forme de cires émulsifiantes dérivées de la glycérine et de l'acide stéarique, ces tensioactifs sont d'origine végétale ou synthétique. Ils sont utilisés pour les émulsions eau dans huile, sont biodégradables et sont généralement utilisées dans les crèmes et le maquillage.
- Les polyethoxylés : Brij® 93 appelé Oleth-2 (SIGMA®, lots : MKCG5848, MKCB9191, MKCH7821 (Figure 3)) [19], ou le Brij® O20 appelé Oleth-20 (SIGMA®, lot : MKCJ2542 (Figure 3)) [20]. Présents sous forme liquide (Brij® 93) ou solide (Brij® O20), ces tensioactifs sont des alcools gras sur lesquels sont additionnés des oxydes d'éthylène. Ils peuvent être issus de source naturelle ou synthétique. Ce sont également des tensioactifs très présents dans l'industrie notamment pour les soins de la peau et du cuir chevelu, ou le maquillage.

Les structures chimiques respectives sont présentées dans la Figure 3.

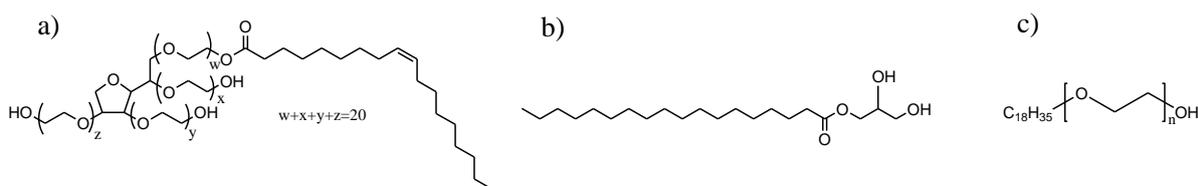


Figure 3. Structure moléculaire des tensioactifs choisis [13] : a) Polysorbate 80 ou Eumulgin® SMO 20 ($C_{61}H_{121}O_{20}$), b) Glycérol monostéarate ou Cutina® GMS V ($C_{22}H_{42}O_4$), c) Brij® O20 ($n = 20$) et Brij® 93 ($n = 2$).

Tous ces tensioactifs sont non ioniques et sont de ce fait moins irritants pour les applications cosmétiques.

Matière Première	Fournisseur	INCI	CAS	pH théorique	Poids moléculaire	Couleur	Forme	HLB	Viscosité	Densité	CMC
------------------	-------------	------	-----	--------------	-------------------	---------	-------	-----	-----------	---------	-----

Eumulgin® SMO 20	BASF	Polysorbate 80	9005-65-6	6,5-7,5 (20°C)	NR	Brun/Ambré	Liquide visqueux	15	300 - 500 mPa.s (25°C)	1,042 g.cm ³ (70°C)	13-15 mg.L ⁻¹
POLYSORBATE 80	ALFA AESAR	Polysorbate 80	9005-65-6	6 (10%)	NR	Jaune clair /Ambré	Liquide visqueux	15	400 mPa.s (25°C)	1,080 g.cm ³	
CUTINA® GMS V	BASF	Glyceryl stéarate	85251-77-0	NR	NR	Jaunâtre	Poudre, cireux	3,8	/ (solide)	0,91 – 0,93 g.cm ³ (60°C)	Incertain dans la littérature
Glycérol monostéarate, purified	ALFA AESAR	Glyceryl stéarate	31566-31-1	NR	358,56 g.mol ⁻¹	Blanc	Poudre	3,8	/ (solide)	NR	
Brij® O20	SIGMA ALDRICH	Oleth-20	9004-98-2	6 – 8 (10%)	1149,53 g.mol ⁻¹	Jaune pâle	Solide	15	/ (solide)	1,000 g.cm ³ (25°C)	25 mg.L ⁻¹
Brij® 93	SIGMA ALDRICH	Oleth-2	9004-98-2	NR	356,58 g.mol ⁻¹	Incolore à jaune	Liquide	4	30 mPa.s (25°C)	0,912 g.cm ³ (25°C)	NR

Leurs principales caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Informations techniques concernant les tensioactifs [15], [17], [21]–[25].

II.1.1.d. Pertinence industrielle des choix réalisés

Bien que le choix des matières premières sélectionnées soit dédié à notre étude, les émulsions obtenues sont représentatives de celles classiquement utilisées sur le marché cosmétique. Parmi les émulsions contenant des matières premières citées ci-dessus, on retrouve, par exemple :

- Orchidée Impériale Black de Guerlain: Water, Glyceryl Stearate et Helianthus Annuus (sunflower) Seed Oil [26];
- Temple and Nape Gro Balm Super – Renforcer – Baume Tempes et Nuque de Dr Miracles : Water, Oleth-2, Mineral Oil et Polysorbate 80 [27];
- Age Reversal Eye Complex de Dermalogica: Water, Glyceryl Stearate, Oleth-20 et Carbomer [28];
- Hyaluron-Filler Soins de Nuit de Eucerin : Water, Isopropyl palmitate, Carbomer [29].

- Crème Riche Régénérante Illuminatrice de Lancôme : Water, Glyceryl Stéarate, Polysorbate 80 et Carbomer [30];

Cette liste non-exhaustive montre la pertinence des matières premières utilisées, au regard de l'usage industriel qui en est fait.

II.1.2 *Émulsion de référence*

Lors de la réalisation des émulsions, une attention particulière a été portée sur les conditions de stockage et l'utilisation des matières premières, afin de limiter les sources d'incertitudes. Les tests comparatifs ont été faits pour des produits issus de mêmes numéros de lots.

La composition de la formule de référence (émulsion modèle), utilisée pour la réalisation de tests préliminaires, est détaillée dans le Tableau 4. Pour des raisons de cohérence avec une autre étude initiée avant cette thèse dans le laboratoire avec de l'IPP, nous avons choisi de garder la même émulsion modèle [31].

Phase	MP	INCI	Fournisseurs	% (masse)	HLB
Aqueuse	Eau	Aqua	/	78,7 (q.s.p.)	/
	Carbopol® ETD2050	Carbomer	Lubrizol	0,3	/
Grasse	Isopropyl palmitate	Isopropyl palmitate	BASF	15	11,5
	Eumulgin® SMO 20	Polysorbate 80	BASF	4,2	15
	Cutina® GMS	Glyceryl stearate	BASF	1,8	6

Tableau 4. Émulsion de référence choisie.

Le choix de cette émulsion simple H/E, stable sur au moins 6 mois à 25°C dans l'obscurité, a pour objectif de permettre la mise au point des protocoles de formulation pour une montée en échelle reproductible.

Pour cette émulsion de référence, la quantité de tensioactifs est calculée en fonction du HLB requis de la phase grasse, de manière à ce que la valeur du HLB du mélange de tensioactifs utilisés soit égale à celle du HLB requis. Il est rappelé que le calcul du HLB n'est pas une méthode exacte mais permet de fixer les valeurs en fonction des références prises en compte. A titre indicatif, si on calcule le HLB d'un tensioactif comme le Brij® O20 par exemple, les valeurs varient de 13,69 avec le rapport de masse jusqu'à 24,05 avec la méthode de Davies. Nous avons pris le parti de choisir comme valeurs de HLB celles indiquées par les fournisseurs dans leurs fiches de données de sécurité.

Ici, le HLB_{requis} de la phase grasse constituée uniquement d'isopropyl palmitate est égale à 11,5 ($HLB_{requis} = 11,5 \times 100\%$).

Puisque le HLB du mélange de tensioactifs est donné par :

$$HLB_{mélange} = x \times HLB_{Eumugin^{\circledR}} + (1 - x) \times HLB_{Cutina^{\circledR}}$$

On cherche pour obtenir la meilleure stabilité $HLB_{requis} = HLB_{mélange}$.

Comme $x = \frac{HLB_{mélange} - HLB_{tensioactif\ 2}}{HLB_{tensioactif\ 1} - HLB_{tensioactif\ 2}}$, il faut donc :

$$x = \frac{HLB_{mélange} - HLB_{Cutina^{\circledR}\ GMS}}{HLB_{Eumulgin^{\circledR}} - HLB_{Cutina^{\circledR}\ GMS}} = \frac{11,5 - 3,8}{15 - 3,8} = 0,69$$

L'émulsion devra donc contenir sur les 6% de tensioactifs : 69% d'Eumulgin[®] SMO 20 et 31% de Cutina[®]GMS V. Ceci correspond, in fine, à 4,1% d'Eumulgin[®] SMO 20 et 1,9% de Cutina[®]GMS V dans la formule.

De la même manière, on peut calculer les proportions de tensioactifs requises pour les autres huiles. Le Tableau 5 récapitule les résultats des calculs pour chaque huile.

Huile	HLB requis	% Eumulgin [®]	% Cutina [®]	x
IPP	11,5	69	31	0,69
Huile minérale	10	55	45	0,55
Huile tournesol	7	29	71	0,29

Tableau 5. Proportions de tensioactifs en fonction de l'huile utilisée pour optimiser le HLB

II.2 Études des matières premières

II.2.1 Gammes de gels Carbopol[®]

Dans un premier temps, les caractéristiques physico-chimiques de la phase continue sont mises en évidence. Pour cela, quatre gammes de gels de Carbopol[®] sont réalisées et suivies par différentes techniques de caractérisation présentées en partie II.5.

La phase aqueuse est préparée en pesant de l'eau et du gélifiant (0,38 g de Carbopol[®] pour 100 g d'eau), puis agitée 1 heure à 800 RPM avec un agitateur magnétique. 50 g de la phase aqueuse sont pesés dans des tubes de 50 mL. Le pH de chacun est ensuite ajusté par l'ajout d'une masse variable de solution à 10% de TEA préparée extemporanément. Les tubes sont agités 30 secondes, manuellement, puis incubés à 25°C pendant 24 heures. Le pH est mesuré post-incubation. Les deux premières gammes sont composées de 8 points compris entre (en masse de TEA) : 0,00 et 1,80 g de TEA à 10%. Les deux gammes

suivantes sont composées de 11 points compris entre 0,00 et 0,50 g de TEA à 10%, afin d'affiner les observations.

Les résultats de cette expérience sont présentés dans le Chapitre III.

II.2.2 Concentration Micellaire Critique (CMC)

Afin de caractériser les tensioactifs, la CMC est déterminée pour chaque tensioactif individuellement et par couples de tensioactifs employés. En effet, les fiches de données de sécurité des tensioactifs donnent peu souvent les valeurs de CMC associées. De plus, il arrive que ces valeurs soient peu fiables dans la littérature, comme avec le GMS.

Le suivi de la CMC est tout d'abord fait par tensiomètre de Du Noüy (voir protocole en II.5.1.d) pour la caractérisation des tensioactifs seuls et en couples. Un panel de 5 mg.L⁻¹ à 25 mg.L⁻¹ pour l'Eumulgin® SMO 20 et le polysorbate 80, et de 5 à 40 mg.L⁻¹ pour le Brij® O20 a été réalisé. Des gammes de mélanges de plusieurs tensioactifs ont également été réalisées en mélangeant du Brij® O20 et de l'Eumulgin® SMO 20 en proportions 50/50 et 75/25 sur des gammes de 10 à 35 mg.L⁻¹. La tension interfaciale en fonction de la concentration de la solution est alors étudiée. Le palier observé correspond à la CMC. Cette technique est la plus utilisée pour la détermination de la valeur de CMC, mais c'est une technique imposant la mise en contact de l'anneau avec la solution pouvant induire des contaminations.

La CMC devrait en théorie pouvoir être déterminée également par le suivi des propriétés diélectriques complexes à l'échelle mésoscopique. On se propose dans cette thèse d'utiliser l'impédancemétrie radiofréquence pour y parvenir. Le but est d'arriver à déterminer une valeur de CMC grâce au mélange de deux tensioactifs, dont l'un a une CMC connue. Différentes gammes pour six tensioactifs différents sont préparées. La plupart sont dissoutes dans l'eau mais certains sont également dissoutes dans de l'IPP ou en mélange. Un tableau récapitulatif est disponible en Tableau 6.

Tensioactif	Liquide de dissolution	Gamme
Brij® O20	Eau	5 - 10 - 15 - 20 - 22 - 24 - 25 - 26 - 28 - 30 - 35 mg.L ⁻¹
Brij® O20	IPP	10 - 15 - 20 - 25 - 30 - 35 - 40 mg.L ⁻¹
Brij® O20	Eau + CETD® 2050 (0,3%)	20 - 22 - 24 - 25 - 26 - 28 - 30 mg.L ⁻¹
Polysorbate 80	Eau	10 - 11 - 12 - 14 - 15 - 16 - 17 - 18 - 19 - 20 mg.L ⁻¹
Polysorbate 80	IPP	5 - 10 - 12 - 15 - 17 - 20 - 25 - 30 mg.L ⁻¹

Polysorbate 80	Eau + CETD 2050 (0,3%)	5 – 10 – 12 – 15 – 17 – 20 – 25 mg.L ⁻¹
Eumulgin® SMO 20	Eau	10 – 11 – 12 – 14 – 15 – 16 – 17 – 18 – 19 – 20 mg.L ⁻¹
Eumulgin® SMO 20	Eau + CETD 2050 (0,3%)	10 – 11 – 12 – 14 – 15 – 16 – 17 – 18 – 19 – 20 mg.L ⁻¹
Brij® O20 + Polysorbate 80 (75/25)	IPP	1 – 5 – 10 – 12 – 15 – 17 – 20 – 25 – 30 – 35 mg/L ⁻¹
Brij® O20 + Polysorbate 80 (50/50)	Eau	10 – 12 – 15 – 17 – 20 – 25 – 30 – 35 mg.L ⁻¹
Brij® O20 + Polysorbate 80 (50/50)	Eau + CETD 2050 (0,3%)	1 – 5 – 10 – 12 – 15 – 17 – 20 – 25 – 30 – 35 mg.L ⁻¹
Brij® O20 + Polysorbate 80 (50/50)	IPP	1 – 5 – 10 – 12 – 15 – 17 – 20 – 25 – 30 – 35 – 40 mg.L ⁻¹
Brij® O20 + Eumulgin® SMO 20 (50/50)	Eau	10 – 12 – 15 – 17 – 20 – 25 – 30 – 35 mg.L ⁻¹
Brij® O20 + Eumulgin® SMO 20 (75/25)	Eau	12 – 15 – 17 – 20 – 25 – 30 – 35 35 mg.L ⁻¹

Tableau 6. Gammes réalisées dans le cadre de la détermination de la CMC.

Les résultats sont présentés dans le Chapitre III.

II.3 Protocoles de formulation des émulsions pour le suivi de stabilité

Différentes variables de formulation sont étudiées pour analyser le plus significativement possible leurs effets sur la stabilité (ordre d'insertion des phases, concentrations des matières premières, cinétique de stabilité jusqu'à 6 mois). Les protocoles de formulation des émulsions sont adaptés à l'échelle de production souhaitée : **tube à essai, puis cuve de fabrication**. Ils visent à limiter soit le temps d'expérimentation, soit les quantités de matières premières utilisées. Par conséquent, ils visent à réduire les déchets inhérents aux différentes études réalisées.

Dans le cadre de l'étude de stabilité, le jour d'étude sera noté J_0+1 pour une étude le lendemain de la préparation ou encore J_0+6 mois pour une étude de stabilité à 6 mois post formulation.

II.3.1 Étude de l'effet de l'ordre d'insertion des phases

Une première étude portant sur l'ordre d'insertion des phases lors de la formulation est réalisée. L'objectif est de déterminer l'ordre permettant l'obtention de l'émulsion la plus stable à partir des mesures mésoscopiques et macroscopiques des caractéristiques mécaniques et électriques. Pour cette étude, l'émulsion de référence (Tableau 7) est choisie pour comparer les 6 combinaisons possibles : H/TA/E, H/E/TA, E/H/TA, E/TA/H, TA/E/H, TA/H/E [32]. Le protocole pour 10 g de crème en tube est présenté dans le Tableau 8.

Catégorie	INCI	Pourcentage massique
Eau (E)	Demineralized water	84,7%
Géifiant	Carbomer	0,3%
Huile (H)	Isopropyl palmitate (IPP)	10%
Tensioactif (TA)	Polysorbate 80 (P80)	5%
	Glyceryl stearate (GMS)	

Tableau 7. Emulsion de référence pour le protocole des ordres d'introduction des phases.

II.3.2 Plan d'expérience et diagrammes ternaires à l'aide d'une Fast Screening Method (FSM) dédiée

Afin d'étudier l'impact des compositions et des proportions relatives des phases E, TA et H sur la stabilité des émulsions, des diagrammes ternaires sont réalisés. Dans ce cadre, les diagrammes ternaires privilégiés sont en coupe Δ (Figure 4)[33].

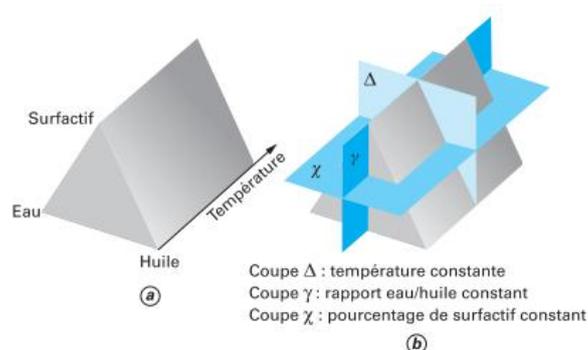


Figure 4. Différentes coupes possibles pour une études de mélanges ternaires [34].

Pour cela, de petites quantités de crèmes (10 g en tube) ont été formulées selon une méthode de planification par balayage rapide (Fast Screening Method (FSM)) spécialement développée pour cette étude. Cette méthode vise à récupérer un nombre important de données en un minimum d'expériences. L'analyse globale de ces données a été faite par analyse en composante principale (ACP).

La méthode FSM développée consiste en un balayage pseudo-aléatoire de compositions dont le pas de concentration (en %) des phases huileuse (H), amphiphile (TA) et aqueuse (E) permet une reconstitution échantillonnée représentative du diagramme ternaire. Afin d'illustrer la méthode, un exemple de 6 combinaisons dont le pas de concentration est fixé à 20%, est présenté en Figure 5.

Exemple avec une différence de 20%

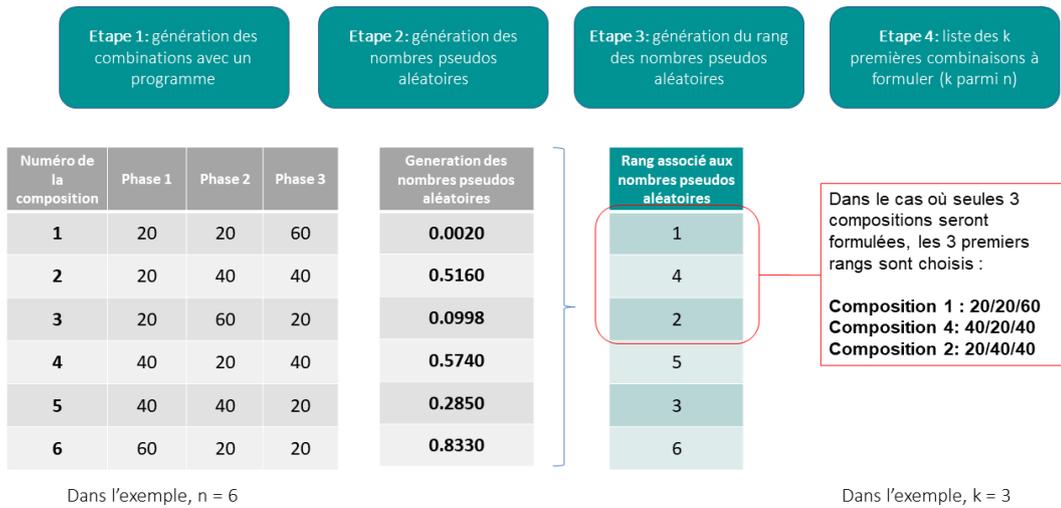


Figure 5. Exemple de la méthode FSM pour une différence entre 6 compositions par pas de 20% : Pour un jeu de matières premières donné, les n compositions possibles (n = 6 dans notre cas) sont listées et numérotées chacune de 1 à n. En parallèle, n nombres pseudos aléatoires sont générés. Leur rang par ordre croissant du nombre pseudo aléatoire désigne alors la composition dont le numéro est identique. Cette désignation permet de fixer par ordre de préférence les compositions qui seront gardées dans l'étude. Dans cet exemple on gardera préférentiellement la composition 1, puis 4, puis 2, puis 5 Il ne reste plus au manipulateur qu'à fixer le nombre k de combinaisons à réaliser. Considérons dans notre exemple que le manipulateur ne veuille garder que 3 combinaisons, les combinaisons retenues aléatoirement seront les combinaisons 1, 4 et 2. Cette méthode a fait l'objet d'une communication internationale [35].

Le balayage des compositions, à proprement dit, est centré sur douze trios de matières premières aboutissant à la construction de douze diagrammes ternaires (Figure 6), numérotés de A à L. En considérant un pas de concentration minimal de 5% entre chaque composition, afin de passer outre les possibles erreurs de manipulations, 171 combinaisons sont formulables sur un intervalle de 5 à 90%. Pour chacun d'eux, 49 compositions sont choisies aléatoirement et formulées grâce à la méthode FSM.

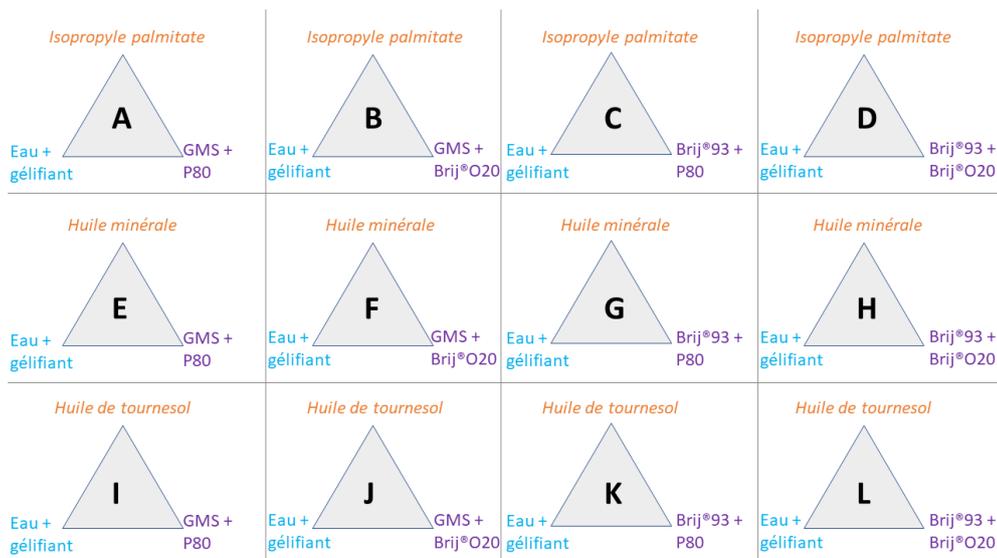


Figure 6. Composition des diagrammes ternaires.

Pour chaque diagramme, la FSM a été appliquée pour obtenir un balayage aléatoire différent. Le protocole suivi est le même que celui décrit dans le Tableau 8, dans des tubes à essai en verre pour 10 g de crème selon l'ordre d'introduction des phase H/TA/E.

II.3.3 Réalisation de diagrammes de Winsor associés

Pour comparer les diagrammes ternaires caractérisés à J_0 (jour d'émulsification) et J_0+1 (au bout de 24 heures à 25°C à l'obscurité), des diagrammes de Winsor sont également réalisés. Il s'agit d'une simple mise en contact des phases par agitation manuelle.

Dans cette méthode, le mélange de tensioactifs est ajouté en dernier et dans un tube avant d'être agité manuellement comme décrit dans la Figure 7. Les tubes sont ensuite incubés pendant 6 mois ($J_0+ 6$ mois) sans ajustement de pH, à 25°C et dans l'obscurité.

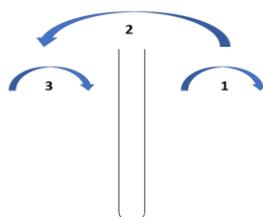


Figure 7. Description de la manière d'agiter les tubes pour la mise en contact sans émulsification.

II.3.4 Protocoles de formulation des émulsions en tubes à essai

L'étude en tube à essai a été réalisée selon un protocole commun ajusté pour chaque expérience (Tableau 8). Dans le cadre de ces protocoles en tubes, 10 g de crème sont préparés dans des tubes à essai en verre.

Ordres d'insertion de phase	Diagrammes ternaires	Diagrammes de Winsor
Différents ordres d'introduction	Ordre H/TA/E	Ordre H/E/TA
Préparation de la phase aqueuse (E) : pesée de l'eau et du gélifiant puis agitation 1 heure à 800 RPM avec un agitateur magnétique.		
Préparation de la phase amphiphile (TA) : pesée des deux tensioactifs dans un contenant différent de la phase aqueuse et mélange avec une baguette en verre.		
Chauffage des phases E et TA. (L'huile n'est pas chauffée au départ pour ne pas la dégrader).		
Pesée des deux premières phases dans un tube à essai puis agitation 10 secondes à 24000 RPM (Vortex).		Pesée des 3 phases.
Pesée de la 3eme phase puis agitation 1 minute à 24000 RPM (Vortex).		Agitation manuelle telle que décrite en Figure 7.
Incubation du tube 1 heure à 25°C.		
Ajustement du pH à 6,5 par ajout d'une masse de TEA à 10% préparée extemporanément.		Pas d'ajustements de pH.
Agitation du tube 30 secondes à 24000 RPM (Vortex).		
Incubation 24 heures à 25°C.		Incubation 6 mois à 25°C.
Réalisation d'observations organoleptiques.		

Tableau 8. Protocole de réalisation de tubes à essai.

II.3.5 Effets de la montée en échelle de la formulation : émulsification en cuve

L'objectif est de comparer l'étude de la stabilité des émulsions faites en tube avec celles faites en conditions préindustrielles. L'étude dans une cuve spécialement conçue de 600 g (voir Chapitre IV) a été réalisée selon le protocole commun du Tableau 9. Deux ordres d'insertion de phase (E/H/TA et H/TA/E) sont étudiés.

Ordre E/H/TA	Ordre H/TA/E
Préparation de la phase aqueuse (E) : pesée de l'eau et du gélifiant puis agitation 1 heure à 800 RPM avec un agitateur magnétique.	
Préaffichages : : chauffage du bain marie (BM) = 77°C ; chauffage du bain à circulation (BC) = 80°C.	
Pesée de la phase H et des TA dans un bécher de 250 mL puis chauffage dans le bain marie.	Chauffage de la phase aqueuse dans le bain marie.
Transfert de la phase aqueuse dans la cuve pour le chauffage (début du chronométrage).	Pesée de la phase H et des TA dans la cuve puis chauffage (début du chronométrage).
Pales activées dans la cuve à 450 RPM.	
Après 30 minutes de chauffage, le bécher et la cuve doivent être à une température de 72°C ± 2°C.	
Transfert du bécher dans la cuve pendant 1 minute en filet.	
Emulsification 10 minutes à 800 RPM à 72°C.	
Refroidissement de la cuve (bain à circulation = 25°C) à 200 RPM.	
Après une heure de refroidissement, lorsque la cuve est à une température inférieure à 30°C, ajustement du pH (pour un pH de 6,5 sur l'émulsion de référence, 1,8 g de TEA pure est ajoutée).	
Agitation 5 minutes à 500 RPM.	
Mesure du pH post ajustement.	
Incubation jusqu'à 6 mois à 25°C.	

Tableau 9. Protocoles en cuve selon les ordres d'insertion de phases.

Les émulsions réalisées dans le cadre du suivi de stabilité sont indiquées dans le Tableau 10.

Nom	Ordre	% Huile + Type	% TA + Type	% Eau
IPG21H	H/TA/E	15% IPP	6% GMS+P80	79% Eau+CETD®2050
IPG36H	H/TA/E	30% IPP	6% GMS+P80	64% Eau+CETD®2050
IPG51H	H/TA/E	45% IPP	6% GMS+P80	49% Eau+CETD®2050
IEC21E	E/TA/H	15% IPP	6% Cutina® GMS V +Eumulgin® SMO 20	79% Eau+CETD®2050
TPG21H	H/TA/E	15% HT	6% GMS+P80	79% Eau+CETD®2050
IPB21H	H/TA/E	15% IPP	6% Brij® 93+P80	79% Eau+CETD®2050
IPB36H	H/TA/E	30% IPP	6% Brij® 93+P80	64% Eau+CETD®2050
IPG81H	H/TA/E	75% IPP	6% GMS+P80	19% Eau+CETD®2050

IEC₂₁H	H/TA/E	15% IPP	6% Cutina® GMS V +Eumulgin® SMO 20	79% Eau+CETD®2050
TPG₃₆H	H/TA/E	30% HT	6% GMS+P80	64% Eau+CETD®2050
TEC₂₁H	H/TA/E	15% HT	6% Cutina® GMS V +Eumulgin® SMO 20	79% Eau+CETD®2050

Tableau 10. Composition des formules réalisées pour le suivi dans le temps de la PIT et de la stabilité.

II.4 Conditions de stockage pour le suivi de stabilité

Les crèmes sont stockées dans des pots en verre fermés et placés dans des étuves thermostatées à l'obscurité pour éviter l'oxydation. La stabilité des émulsions produites est étudiée pour trois températures de stockage (4°C, 25°C et 45°C). Ces choix sont conformes aux températures suivies classiquement dans la littérature. La température de 4°C étant proche de la température de solidification de l'eau, un contrôle a été fait à -20°C pour une comparaison spécifique.

Un suivi multiéchelle sur 180 jours (six mois environ) est réalisé à l'aide de 8 techniques de caractérisations différentes (organoleptique, pH-métrie, viscosité/rhéologie, mesure de la densité, conductimétrie, rhéologie ultrasonore et impédancemétrie radiofréquence et occasionnellement microscopie optique). Ce suivi de stabilité n'inclue pas les dimensions microbiologiques, ni les tests complémentaires liés à l'utilisation, tels que l'efficacité, la tolérance ou l'irritation (type Challenge tests [36], HET CAM [37], [38], Patch test [39], HRIPT [39], Use test etc.) (voir Annexe B).

Afin d'analyser la stabilité des émulsions réalisées, une étape de centrifugation est mise en place chaque jour d'évaluation de stabilité. Deux tubes de 1,5 mL sont remplis d'une même quantité d'émulsion. Ils sont ensuite placés, dans une centrifugeuse Eppendorf Centrifuge 5804 R, l'un en face de l'autre. La centrifugation a lieu en trois étapes : 2 minutes à 10000 g ; 5 minutes à 10000 g et 60 minutes à 14000 g. (L'indication en g plutôt qu'en RPM est favorisée car cette dernière varie selon le diamètre de la centrifugeuse. Il est donc plus facile de comparer les résultats à la littérature avec des g.) On recherche par observation à l'œil nu un déphasage.

II.5 Techniques de caractérisation

Afin de caractériser les produits formulés (matières premières, émulsions, etc.) et de suivre leurs évolutions dans le temps, différentes techniques de caractérisation à différentes échelles sont utilisées. Cette partie, vise à décliner les différents appareils de mesure utilisés et les conditions d'utilisation pour chaque échelle.

II.5.1 *Caractérisation de la matière première (MP)*

II.5.1.a. Spectroscopie UV (MP)

Un spectre d'absorbance couvrant l'UV et le visible (de 200 à 800 nm) est effectué pour chaque matière première. Pour cela, un Spectrophotomètre Jasco V-650 double faisceaux est utilisé et un traitement des spectres avec le logiciel Spectra Manager est réalisée.

Les mesures d'absorbance sont faites à la suite des réglages suivants : réponse lente ; largeur de bande : 0,5 nm ; vitesse : 200 nm.min⁻¹ ; intervalle : 1 nm.

Un blanc est effectué avec de l'air pour les matières premières liquides et avec de l'eau pour les matières premières solides dissoutes en solution ou liquides et diluées. Chaque spectre est répété trois fois. Il faut noter que certains échantillons, comme l'Eumulgin® SMO 20, ont des valeurs d'absorbance élevées, il est donc nécessaire de les diluer avant d'effectuer les mesures.

II.5.1.b. Spectroscopie FTIR (MP)

Un spectrophotomètre Shimadzu IRAffinity équipé d'un ATR PIKE Technologies GladiATR est utilisé pour les mesures infrarouges. Les spectres sont traités avec le logiciel IRSolution. La surface du diamant est nettoyée à l'isopropanol, puis un blanc est réalisé (avec de l'air pour les solides et produits non dilués, et de l'eau pour les solutions). Après dépose de l'échantillon, la mesure est lancée suivant les réglages suivants : mode transmittance, Apodisation Sqr Triangles, 256 scans, résolution à 2, une plage d'acquisition de 4000 à 700 cm⁻¹ et une vitesse de miroir de 2,8 mm.s⁻¹. Chaque spectre est répété trois fois.

II.5.1.c. Point de fusion (Banc Kofler) (MP)

Pour la détermination du point de fusion des solides, un banc Kofler Wagner Munz™ est utilisé. Il s'agit d'un banc métallique d'environ 43 cm, qui permet de balayer des températures de 50 à 260°C.

Après chauffage du banc, 45 minutes avant utilisation, la calibration du banc est effectuée avec un étalon dont la température est la plus proche du point de fusion du produit (l'azobenzène à 68°C, le benzyl à 95°C, l'acetanilide à 114,5°C, la phenacétine à 134,5°C ou encore le benzanilide à 163°C). Par la suite, le solide évalué est déplacé lentement sur le banc de la température la plus basse à la température la plus élevée. La température de fusion est déterminée, dès l'apparition des premières gouttes de liquide dans l'échantillon. La précision de la mesure est d'environ 1°C.

II.5.1.d. Tensiomètre à anneau de Noüy (MP)

Le tensiomètre utilisé est un tensiomètre manuel à anneau de Du Noüy K6 Krüss. La calibration n'est pas nécessaire mais une mesure avec de l'eau déminéralisée est préférable au préalable, afin de vérifier que l'appareil indique bien 72 mN.m^{-1} . Un petit cristalliseur contenant la solution à une concentration donnée est placé sur la plateforme. L'anneau de platine est ensuite mis en surface de la solution. Progressivement, la manivelle avant de l'appareil est actionnée manuellement depuis 0, afin d'augmenter la tension du fil lié à l'anneau et provoquer son décollement sous forme de ménisque. Lorsque le ménisque lâche, la tension interfaciale est lue. Elle est propre à chaque concentration de solution, à une température donnée. La manipulation est refaite trois fois par concentration à température ambiante.

II.5.1.e. Refractomètre

Les mesures d'indice de réfraction ont été réalisées avec un refractomètre Abbemat 300 d'Anton Paar, muni d'un saphir synthétique. Après allumage de l'appareil, celui-ci se met à température (20°C). L'échantillon à analyser doit recouvrir la cellule du prisme (environ 1 mL). Après une quinzaine de seconde d'analyse, le résultat s'affiche sur l'écran. Chaque mesure est réalisée trois fois.

II.5.1.f. Mesure de densité (pycnomètre)

En raison des différentes matières premières nécessaires à la formulation des émulsions, il est nécessaire de connaître les valeurs de densité de chacune, afin que les analyses liées à la densité, telles que la rhéologie ultrasonore, soient les plus exactes possibles.

Pour cela, un pycnomètre de 50 mL de TQC® a été utilisé. D'abord pesé à vide puis avec de l'eau (pour la calibration), à température ambiante, puis de nouveau à vide et avec le composant à analyser, la différence de masse obtenue par rapport au volume fixe permet d'obtenir la masse volumique de chacune des émulsions. La valeur de masse volumique de chaque émulsion étant divisée par la masse volumique de l'eau déminéralisée, les données indiquées sont des densités.

$$\rho = \frac{m_{\text{composant}} - m_{\text{vide}}}{V_{\text{pycnomètre}}} \quad (\text{II-1})$$

II.5.2 Caractérisation de la structure des émulsions

II.5.2.a. Technique macroscopique organoleptique

Ne disposant pas d'un panel de personnes entraîné afin de qualifier les émulsions produites, celles-ci sont évaluées simplement selon les critères suivants : aspect (déphasage, présence de grumeaux, exsudation, relargage, matité, culot, collerette, aspect granuleux, etc.), couleur et texture. L'évolution des critères organoleptiques est reportée pour chaque échantillon testé aux différents temps d'analyse de stabilité. De plus, afin de favoriser l'observation d'agrégats et autres phénomènes visibles à l'œil nu dans l'émulsion, celle-ci est appliquée, de façon homogène, à l'aide d'une spatule en bois, sur un carrelage noir mat. L'évaluation des différents critères s'est faite selon le Tableau 11.

Critères	Evaluation
Nombre de phases	Nombre
Hétérogénéité	Oui / Non
Granularité	Oui / Non
Aspect poudreux	Oui / Non
Opacité	0 (Opaque) – 5 (Transparent)
Couleur	Blanc/Jaune/Transparent
Intensité de la couleur jaune	0 (Foncé) – 5 (Clair)
Solidité	0 (Solide) – 3 (Crémeux) - 5 (Liquide)

Tableau 11. Evaluation des critères organoleptiques.

II.5.2.b. Microscope optique

Le microscope utilisé est un LEICA DMLB équipé d'une caméra CCD Leica, avec le logiciel LAS V4.8. Le grossissement utilisé est X63 en immersion dans l'huile Zeiss Immersol S18F. La bague centrale du microscope est sur Brightfield (lumière blanche en transmission). L'image est en format Full Frame 2X2 Color Bining et de type Greyscale (2560 x 1920 pixels en noir et blanc). Les images sont ensuite retraitées et analysées avec Image J® (équivalence pixels : 2560 pixels = 163 μm).

Les lames et lamelles de microscopie sont préalablement nettoyées avec de l'isopropanol et séchées avec des lingettes de précision Kimtech®.

10 μL de crème sont déposés sur le milieu de la lame. La lamelle est ensuite déposée par-dessus. Une autre lame est utilisée, afin d'appuyer de façon homogène sur la lame et la lamelle. Du vernis transparent est ensuite appliqué sur le contour de la lamelle afin de la sceller.

II.5.2.c. Granulomètre

Les mesures de tailles de particules sont réalisées avant les mesures de potentiel zêta dans le Malvern® Zetasizer Nano ZS. Pour chaque analyse, l'indice de réfraction

propre à chaque solution et émulsion est indiqué (de 1,333 à 1,409), avec un paramétrage indiquant une dispersion dans l'eau (même pour les émulsions non diluées) et une mise à température de 300 secondes à 25°C dans des cellules DTS1060C de Malvern®. Les solutions et émulsions sont placées en cuve 1 heure avant la mesure. La mesure est faite en rétrodiffusion à 173° sur 20 séquences de 10 secondes répétées trois fois et espacées de 20 secondes sur un intervalle de rayon de 0 à 10⁴ nm.

II.5.3 Caractérisation des charges des émulsions

II.5.3.a. Mesure du potentiel zêta

L'appareil utilisé est un Malvern® Zetasizer Nano ZS équipé du logiciel Zetasizer® Software. Afin de réaliser une lecture claire du potentiel zêta, la dilution de l'émulsion est nécessaire. Différents coefficients de dilutions sont cités dans la littérature (Chapitre I). C'est la dilution de Hong et al[40], à 1:200, qui a été choisie pour l'analyse de nos émulsions. Les dilutions sont effectuées la veille de l'analyse. Les solutions sont placées en cuve 1 heure avant la mesure.

Pour chaque analyse, l'indice de réfraction des solutions aqueuse est de 1,333 à 20°C, avec une dispersion dans l'eau et une mise à température de 120 secondes à 25°C dans des cellules DTS1060C de Malvern®.

La mesure a lieu sur 30 mesures répétées 3 fois et espacées de 10 secondes. Il est à noter que la mesure a lieu juste après celle de granulométrie d'où un temps d'équilibration réduit à 120 secondes au lieu de 300 secondes. La mobilité électrophorétique des particules est convertie en potentiel zêta grâce à l'équation de Smoluchowski[41] sur un intervalle de -150 et 150 mV.

II.5.3.b. pH-mètre

Le pH-mètre utilisé est un Hanna Edge, équipé d'une électrode combinée HI 12301 spécialement conçue pour les émulsions. Il est étalonné une fois par jour avec trois solutions tampons (pH 4, 7 et 10). Le pH est ensuite lu à une température donnée (à température ambiante la plupart du temps).

II.5.3.c. Conductimètre

La conductimétrie, réalisée avec un conductimètre/résistivimètre type Corv 62, permet de déterminer la nature de la phase continue : aqueuse ou grasse. Elle permet également le suivi de la Température d'Inversion de Phase (PIT, voir II.5.5.). Pour réaliser les mesures, l'appareil est basculé en mode S (conductimètre) et placé sur 200 Ω . La sonde est étalonnée avec une solution de calibration standard (12880 μ S/cm @25°C, VWR, lot :

200356). La mesure est ensuite réalisée sur 2 k Ω (pour une lecture plus précise). La valeur de conductivité varie selon la température. Dans la majorité des cas, nos analyses sont réalisées à 25°C. Toutefois, dans le cas de fortes variations de températures, le suivi de variation de la dérivée première de la conductimétrie par rapport à la température peut permettre de faire abstraction de cette interférence.

II.5.4 Suivi de l'évolution des émulsions

II.5.4.a. Rhéomètre/Viscosimètre (échelle macroscopique)

Un rhéomètre MCR 301 équipé du logiciel Rheoplus® est utilisé pour les mesures de rhéologie. Les mesures sont réalisées à 25°C et une géométrie cône plan CP40 1° sablée est utilisée. Chacun des échantillons subit un historique à 0,0001 Pa pendant 50 secondes, puis une pause de 50 secondes est appliquée. Dans un premier temps, une étude en rotation est menée avec l'application d'une contrainte de cisaillement entre 0,01 et 1000 Pa sur un temps de 10 secondes de mesures par point et 10 secondes/décade en échelle log. Ce protocole permet l'obtention de η_0 (viscosité à l'échelle macroscopique), σ_m (contrainte) et $\dot{\gamma}$ (vitesse de cisaillement). Dans un second temps, une étude en oscillation est menée afin d'obtenir G' et G'' . Tout d'abord, un balayage en amplitude de déformation/d'oscillation de 0,1% à 10000% à fréquence constante de 1 Hz est réalisé. Puis, un balayage en fréquence décroissante de 95 à 0,001 Hz à déformation constante de 0,5% est effectué.

II.5.4.b. Rhéomètre ultrasonore (échelle mésoscopique)

Les mesures de rhéologie ultrasonore utilisent un capteur piézoélectrique résonnant à quartz en cisaillement (coupe AT) et à électrodes d'or de la marque Qsense® de 14 mm de diamètre [42]. La cellule de mesure utilisée est une cellule de type Qsense open module QOM 401 légèrement modifiée au laboratoire (Figure 8). 1mL de produit peut ainsi être étudié.

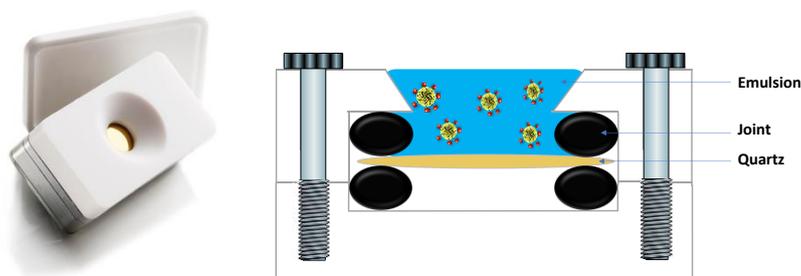


Figure 8. Schéma du système de rhéomètre ultrasonore.

Cette cellule est placée dans une étuve thermostatée Binder KT-53-E6. L'analyse des variations d'impédance est réalisée par réflectométrie avec un analyseur Agilent

Technologies® E5061B automatisé grâce à un programme Matlab® développé au laboratoire.

Pour atteindre des mesures de grande sensibilité, une étape de calibration est nécessaire avant chaque suivi de produit. Outre la classique calibration en impédancemétrie (Open-Short-Load) [43], une mesure à vide (c'est-à-dire sans produit), puis une mesure en charge (c'est-à-dire avec de l'eau déminéralisée) sont nécessaires pour tenir compte de la variabilité du capteur piézoélectrique.

Après extraction de l'eau et séchage du capteur, 1 mL d'émulsion est déposé à la surface du capteur grâce à une seringue. La cellule est ensuite recouverte d'un film adhésif, afin d'éviter l'évaporation et la contamination extérieure du produit. L'analyse multiéchelle est ensuite réalisée, grâce à l'analyse des réponses du capteur en contact avec le milieu aux 5 premières fréquences de résonance du quartz (5, 15, 25, 35, 45 MHz). Ces mesures sont répétées toutes les 5 minutes au moins 30 fois [31].

II.5.4.c. Impédancemètre RF

Les mesures des propriétés diélectriques complexes sont réalisées à l'aide d'un résonateur RF à induction inspiré de l'IRM et développée au laboratoire [44]. Ce capteur de forme cylindrique permet de créer un champ magnétique intense (coefficient de qualité de 1000 [45]) et constant dans le cylindre. Les dimensions ont été spécialement adaptées pour pouvoir mesurer sans contact les propriétés d'une émulsion contenue dans un pilulier de verre de diamètre 17 mm et de hauteur 27 mm. 6,2g d'émulsion soit 6 mL de produit sont ainsi analysés. Le résonateur est un cylindre de 30 mm de diamètre et de 60 mm de hauteur. Le montage est présenté dans la Figure 9.

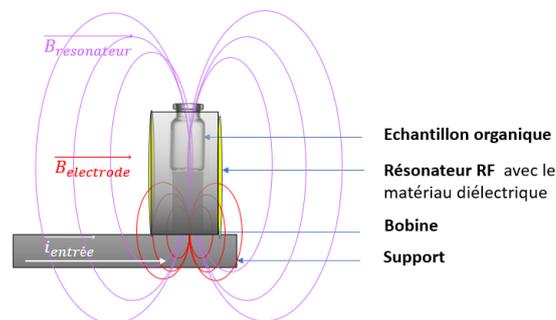


Figure 9. Schéma du système d'impédancemètre RF.

Les mesures de variation de champ (avec et sans produit) sont obtenues par réflectométrie à l'aide d'un analyseur d'impédance Hewlett Packard® 4195A équipé d'un programme National Instruments LabVIEW développé au laboratoire. La fréquence

fondamentale utilisée est de 139 MHz. Une calibration du même type que celui de la rhéologie ultrasonore (Open, Short, Load) est réalisée avant chaque banc de mesures.

La température du produit et du capteur est contrôlée à l'aide d'une étuve de type Binder KT-53-E6. Une sonde de contrôle de température est utilisée pour vérifier la température du produit lors de la mesure. Un suivi des propriétés diélectriques de l'émulsion en fonction de la température est donc possible. Au moins 160 mesures (d'environ 30 secondes chacune) sont réalisées pour chaque séquence de mesure (par exemple pour chaque température de consigne).

II.5.5 Suivi de la Température d'Inversion de Phase (PIT)

En complément de l'ensemble des mesures précédentes qui sont suivies pour caractériser l'émulsion durant son vieillissement, j'ai choisi de suivre l'évolution de la température d'inversion de phase (PIT) dans la mesure où celle-ci est un indicateur lié à l'évolution de conformation du tensioactif et de déstabilisation, potentiellement accélérée par les variations naturelles des températures de stockage. Ce suivi nous permet donc d'avoir un point de vue complémentaire sur l'évolution de la structure des émulsions pendant son vieillissement.

La PIT est généralement facilement déterminable pour les mélanges contenant des tensioactifs polyéthoxylés. Classiquement déterminée par conductimétrie (observation d'une chute brutale de la conductivité à la PIT), le changement de phase induit également une modification significative des propriétés mésoscopiques mécaniques et électriques. L'impédancemétrie radiofréquence et la rhéologie ultrasonore seront également utilisées tout au long de cette étude. Ces deux méthodes nécessitant une calibration dépendante de la température, la justification du protocole choisi, grâce à une étude préliminaire, est détaillée en Annexe C.

Les protocoles de suivi de PIT par impédancemètre radiofréquence et rhéomètre haute fréquence se ressemblent mais de légères modifications sont à noter (Tableau 12).

Rhéomètre haute fréquence	Impédancemètre radiofréquence
Calibration de l'appareil à 25°C.	
Mesure à vide de l'appareil à 25°C (quartz et résonateur vides).	
Lancement du programme à vide de 10 à 90 °C.	
Après la redescente en température, attente 1 heure à 25°C.	
Dépôt de 1 mL d'eau sur le quartz à 25°C 1 heure.	/
Retarrit de l'eau et dépôt de 1 mL de crème sur le quartz.	Dépôt d'un pilulier de 6,2 g de crème dans le résonateur.
Lancement du programme de 10 à 90°C.	

La sonde de température CTN liée à un enregistreur DTM 5081 est placée dans un pilulier contenant la même quantité de crème que celle contenue sur le quartz afin de respecter la cinétique de chauffage.	La sonde de température Testo® CTN liée à un enregistreur de température Testo® 175T2 est placée dans un pilulier contenant la même quantité de crème que celle contenue dans le pilulier analysé, afin de respecter la cinétique de chauffage.
---	---

Tableau 12. Protocoles de suivi de PIT par rhéologie haute fréquence et impédancemètre radiofréquence.

Les mesures par rhéomètre haute fréquence et impédancemètre radiofréquence nécessitent plus de 70 heures entre le début de la calibration et la fin d'analyse de l'émulsion. C'est pourquoi, les mesures de suivi durant le vieillissement n'ont été effectuées qu'à J₀+3, J₀+2 mois et demi et J₀+6 mois.

Compte tenu de la part novatrice de l'utilisation de ces techniques pour la mesure de la PIT, notons qu'une étude préliminaire de la pertinence de ces techniques pour les nanoémulsions sera présentée en guise d'ouverture dans le Chapitre IV.

La composition de la nanoémulsion utilisée est détaillée dans le Tableau 13.

Catégorie	MP	INCI	Pourcentage massique
Eau (E)	Eau	Demineralized water	73,1%
Additif	NaCl	Sodium chloride	
Huile (H)	Hexadécane	Hexadecane	19%
Tensioactif (TA)	Brij® 30	Laureth-4	7,9%

Tableau 13. Nanoémulsion de référence.

Le protocole et la composition de l'émulsion sont extraits d'un article de Izquierdo *et al* de 2002 [46].

Une solution aqueuse à 10⁻² mol.L⁻¹ de NaCl est tout d'abord préparée. Elle est ensuite mélangée avec le Brij® 30 et l'hexadécane par agitation douce à température ambiante (environ 25°C).

II.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de regrouper les protocoles mis en place, à la fois, pour la formulation et pour les mesures. Les formulations sont réalisées en tube puis dans une cuve de 600 mL, que j'ai développée à cet effet. L'objectif visé par l'ensemble des mesures présentées et utilisées dans cette thèse est double : mettre en place un banc de mesures multiéchelles et multimodales pour mieux comprendre les facteurs impactant la stabilité cinétique des émulsions ; et proposer un protocole simple d'optimisation des émulsions. Outre les études de caractérisation standard, deux nouvelles techniques de mesure des propriétés mécaniques et électriques des émulsions à une échelle mésoscopique sont introduites.

La preuve de concept est présentée dans la suite de ce document grâce à un balayage judicieux des concentrations de matières premières représentatives des macroémulsions en cosmétiques. Elle inclut la validation de la reproductibilité en fonction de la variation de la provenance des matières premières et de la variation du numéro de lot.

Une étude de stabilité des émulsions sur 6 mois est en outre menée à différentes températures de stockage (-20°C , 4°C , 25°C et 45°C).

II.7 Bibliographie du Chapitre II

- [1] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Editions B. 2005.
- [2] Le Parlement Européen et le Conseil De L'Union Européenne, "Règlement (CE) N°1223-2009 du Parlement Européen et du Conseil du 30 Novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques," *J. Off. l'Union Eur.*, vol. L 342, pp. 59–209, 2009.
- [3] M. Bouarfa, "Développer un produit cosmétique conforme à l'environnement réglementaire," in *Conception des produits cosmétiques, La formulation*, Lavoisier, Ed. 2016, pp. 6–25.
- [4] Lubrizol, "Fiche de données de sécurité : Carbopol ETD 2050 Polymer," CBP1071A, 2018.
- [5] VWR, "Fiche de données de sécurité : Triethanolamine," 28746, 2022.
- [6] V. S. Kulkarni and C. Shaw, "Chapter 5 : Use of polymers and thickeners in semisolid and liquid formulations," in *Essential Chemistry for Formulators of Semisolid and Liquid Dosages*, 2016, pp. 43–69.
- [7] Lubrizol, "Fiche de données de sécurité : Carbopol ETD2050 Polymer," 2018.
- [8] Sigma Aldrich, "Fiche de données de sécurité : Gomme Xanthane de *Xanthomonas campestris*," 43708, 2019.
- [9] F. Ostertag, J. Weiss, and D. J. McClements, "Low-energy formation of edible nanoemulsions: Factors influencing droplet size produced by emulsion phase inversion," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 388, no. 1, pp. 95–102, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.07.089.
- [10] ThermoFisher Scientific, "Fiche de données de sécurité : Isopropyl palmitate," L04276, 2021.
- [11] Sigma Aldrich, "Fiche de données de sécurité : Sunflower Seed Oil, from *Helianthus Annuus*," 88921, 2022.
- [12] ThermoFisher Scientific, "Fiche de données de sécurité : Mineral Oil," 31911, 2021.
- [13] U.S. National Library of Medicine, "PubChem," 2020. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. [Accessed: 05-Feb-2020].
- [14] D. J. McClements and S. M. Jafari, "Improving emulsion formation, stability and

- performance using mixed emulsifiers: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 251, pp. 55–79, 2018, doi: 10.1016/j.cis.2017.12.001.
- [15] BTC Chemical Distribution, “Fiche de données de sécurité : Eumulgin SMO 20,” 9005-65-6, 2019.
- [16] ThermoFisher Scientific, “Fiche de données de sécurité : Polysorbate 80,” 2, 2021.
- [17] BTC Chemical Distribution, “Fiche de données de sécurité : Cutina GMS V,” 67701-33-1, 2019.
- [18] ThermoFisher Scientific, “Fiche de données de sécurité : Glycerol monostearate,” 43883, 2021.
- [19] Sigma Aldrich, “Fiche de données de sécurité : Brij 93,” 388866, 2021.
- [20] Sigma Aldrich, “Fiche de données de sécurité : Brij O20,” 436240, 2021.
- [21] Sigma Aldrich, “Tween 80 Product Information,” Saint Louis.
- [22] O. Chidi and I. V. Adebayo, “Determination of Critical Micelle Concentration and thermodynamic evaluations of micellization of GMS,” *Mod. Chem. Appl.*, vol. 06, no. 02, 2018, doi: 10.4172/2329-6798.1000251.
- [23] D. M. Ćirin, M. M. Poša, V. S. Krstonošić, and M. L. Milanović, “Conductometric study of sodium dodecyl sulfate-nonionic surfactant (Triton X-100, Tween 20, Tween 60, Tween 80 or Tween 85) mixed micelles in aqueous solution,” *Hem. Ind.*, vol. 66, no. 1, pp. 21–28, 2012, doi: 10.2298/HEMIND110612059C.
- [24] F. A. Anderson, “Final Report on the Safety Assessment of Oleth-2, -3, -4, -5, -6, -7, -8, -9, -10, -11, -12, -15, -16, -20, -23, -25, -30, -40, -44, and -50,” *Int. J. Toxicol.*, vol. 18, no. 2, pp. 17–24, 1999, doi: <https://doi.org/10.1177%2F109158189901800205>.
- [25] K. Sliwa and P. Sliwa, “The accumulated effect of the number of ethylene oxide units and/or carbon chain length in surfactant structure on the nano-micellar extraction of flavonoids,” *J. Funct. Biomater.*, vol. 11, no. 57, 2020, doi: 10.3390/jfb11030057.
- [26] Guerlain, “Orchidée Impériale Black La Crème de Guerlain,” 2022. [Online]. Available: <https://www.guerlain.com/fr/fr-fr/p/orchidee-imperiale-black-la-creme-P061435.html>. [Accessed: 08-Aug-2022].
- [27] INCI Beauty, “Temple and Nape Gro Balm Super - Renforcer - Baume Tempe et Nuque Dr Miracles,” 2022. [Online]. Available:

- <https://incibeauty.com/produit/0897127000187>. [Accessed: 08-Aug-2022].
- [28] Dermalogica, “Age Reversal Eye Comple Dermalogica,” 2022. [Online]. Available: <https://dermalogica.fr/products/complexe-anti-age-yeux-age-reversal-eye-complex-0-5>. [Accessed: 08-Aug-2022].
- [29] Eucerin, “Eurcerin Hyaluron-Filler 3x Effects Soins de Nuit,” 2022. [Online]. Available: <https://www.eucerin.fr/nos-produits/eucerin-hyaluron-filler-3x-effect/soin-de-nuit>. [Accessed: 08-Aug-2022].
- [30] Lancôme, “Crème Riche Régénérante Illuminatrice Lancôme,” 2022. [Online]. Available: https://www.lancome.fr/soin/par-gamme/absolue/creme-riche-regenerante-illuminatrice/A01427-LAC.html#tab=Tabs_n7a7w4ez0c_control_4. [Accessed: 08-Aug-2022].
- [31] D. Desplan, “Caractérisation rhéologique multi-échelle des émulsions cosmétiques pour leur stabilité et leur conservation,” Université de Cergy Pontoise, 2018.
- [32] N. Guyader, M. Michiel, and S. Serfaty, “Etude multiechelle et multiphysique de l'ordre d'introduction des phases d'une émulsion,” in *Journée de Formulation - Substitution et reformulation (UTC Compiègne)*, 2021.
- [33] V. Jhawar, M. Gulia, and A. K. Sharma, “Chapter 15 - Pseudoternary phase diagrams used in emulsion preparation,” in *Chemoinformatics and Bioinformatics in the Pharmaceutical Sciences*, Academic Press, 2021, pp. 455–481.
- [34] J. Salager, R. Anton, and J. Aubry, “Formulation des émulsions par la méthode du HLD,” *Techniques de l'Ingénieur*, vol. Génie des, no. 158, pp. 1–16, 2006.
- [35] N. Guyader, M. Michiel, V. Cobut, and S. Serfaty, “Another multiparametric way in planning of experiments for O/W emulsion design,” in *IFSCC Cancun*, 2021.
- [36] G. Bedoux, “Développer un produit stable : Conditions d'étude et tests de stabilité,” in *Conception des produits cosmétiques, La formulation*, 2016, pp. 26–64.
- [37] A. Le Page, “Évaluation de la tolérance oculaire de trois shampoings physiologiques canins à l'aide du modèle ‘Slug Mucosal Irritation’ (SMI),” Ecole Nationale Vétérinaire Alfort, 2014.
- [38] Journal Officiel de la République Française, “Arrêté du 27 décembre 1999 relatif aux méthodes d'analyses nécessaires aux contrôles de la composition des produits cosmétiques (JORF n°302, texte n°65),” Paris, 1999.

- [39] Agence Française de Sécurité Sanitaire des Produits de Santé, “Recommandations relatives aux recherches biomédicales portant sur des produits cosmétiques entrant dans le champ d’application de la loi relative à la politique de santé,” 2006.
- [40] I. K. Hong, S. I. Kim, and S. B. Lee, “Effects of HLB value on oil-in-water emulsions: Droplet size, rheological behavior, zeta-potential, and creaming index,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 67, pp. 123–131, 2018.
- [41] H. Ohshima, “Zeta Potential,” in *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*, T. F. Tadros, Ed. 2013, pp. 1423–1436.
- [42] V. Gauthier, “La viscoélasticité des milieux complexes et leurs interactions avec la peau : Application à l’analyse sensorielle,” Université de Cergy Pontoise, 2019.
- [43] “Effective Impedance Measurement Using OPEN/SHORT/LOAD Correction - Application Note 346-3.” Hewlett Packard.
- [44] S. Kan and P. Gonord, “Q optimization of RF inductors for use in NMR probes,” *Magn. Reson. Med.*, vol. 23, no. 2, pp. 372–375, 1992, doi: 10.1002/mrm.1910230217.
- [45] X. Zhou, “Nouveau système de contrôle radiofréquence de micro-algues pour la santé et le bien-être,” Université de Cergy Pontoise, 2016.
- [46] P. Izquierdo *et al.*, “Formation and stability of nano-emulsions prepared using the Phase Inversion Temperature method,” *Langmuir*, vol. 18, pp. 26–30, 2002, doi: 10.1021/la010808c.

Chapitre III Caractérisations préliminaires des émulsions pour étudier leur stabilité

Les émulsions se caractérisent selon trois facteurs caractéristiques : la composition, la formulation et le procédé [1]. Leur stabilité dépend donc fortement de l'évolution de l'un de ces trois facteurs. Il est donc essentiel de les maîtriser afin de pouvoir les étudier. Ce chapitre cherche à caractériser méthodiquement toutes les grandeurs d'influence pertinentes, nécessaires à l'optimisation des émulsions.

Ce chapitre traite tout d'abord de la caractérisation des matières premières seules avant leur utilisation. Les différentes phases constituant l'émulsion sont ensuite caractérisées. De ce point de vue, il est difficile d'analyser la dissolution des tensioactifs sans caractériser la CMC. Pourtant, peu de méthodes non destructives existent pour caractériser cette grandeur. De plus, elles ne permettent pas une étude précise quelle que soit la phase.

Une nouvelle méthode de détermination de la CMC, mésoscopique et sans contact, est précisément proposée dans une deuxième partie. Grâce à cette technique, les phases aqueuses et grasses incluant les tensioactifs peuvent être caractérisées à différentes échelles. Associée à la caractérisation rhéologique à l'échelle mésoscopique, il devient même possible d'étudier l'impact de l'ordre d'insertion des phases sur la structure finale.

L'approche par étude préliminaire proposée dans ce chapitre s'achève par une mise en liaison des caractéristiques multiéchelles avec la stabilité des émulsions. L'enjeu final est de définir un domaine d'étude de stabilité le plus restreint possible pour une optimisation de la formulation lors de la montée en échelle industrielle (scale-up). Un premier balayage rapide des proportions du triptyque eau-huile-tensioactifs est donc proposé et analysé sur tubes à essai grâce à des diagrammes de compositions obtenus par FSM. Il vise à étudier macroscopiquement (d'un point de vue

organoleptique), les conditions globales de stabilité des émulsions en fonction de la proportion d'eau-huile-tensioactifs en vue de déterminer le domaine final d'étude.

III.1 Caractérisation des matières premières

Dans une approche multiéchelle, les matières premières sont d'abord étudiées telles que livrées par le fournisseur.

III.1.1 Caractéristiques macroscopiques

Dans un premier temps, l'analyse physico-chimique « classique » des matières premières (MP) a été réalisée à l'aide de techniques organoleptiques, de pH-métrie, de conductimétrie, de réfractométrie, de densité et d'analyse de la température de fusion (Tableau 1). Lorsque l'analyse nécessite une dilution, la mise en solution a été faite dans de l'eau à la concentration d'utilisation dans l'émulsion (4,2% pour les polysorbates et Brij®O20, et 1,8% pour les glycéryls stéarates et Brij®93).

	MP (INCI/Fournisseur)	Organoleptique (à température ambiante)	pH ^a	Conductivité σ_{macro} (mS.cm ⁻¹) ^a	Indice de réfraction (RI) (à 20°C)	Densité (pur, 23°C)	Température de fusion
Tensioactifs polysorbates	Polysorbate 80 (P80)/(ALFA AESAR)	Liquide mielleux Ambré	5,55 (21°C à 4,2%)	0,13 (22°C à 4,2%)	1,472 (pur)	1,074	/
	Eumulgin® SMO 20 (Polysorbate 80/BASF)	Liquide mielleux Brun	3,20 (23°C à 4,2%)	0,25 (25°C à 4,2%)	1,472 (pur)	1,070	/
Tensioactifs polyéthoxylés	Brij® O20 (Oleth-20/SIGMA)	Solide mou Blanc	3,49 (24,7°C à 4,2%)	0,127 (24,7°C à 4,2%)	1,339 (4,2% car solide)	1,036	/
	Brij® 93 (Oleth-2/SIGMA)	Liquide Transparent	6,00 (17°C à 1,8%)	0,025 (22°C à 1,8%)	1,333 (1,8%) 1,460 (pur)	0,895	/
Tensioactifs Glycéryls stéarates	Glycerol Monostéarate (GMS) (Glyceryl stearate/ALFA AESAR)	Poudre fine Blanche	5,24 (22°C à 1,8%)	0,01 (22°C à 1,8%)	1,333 (1,8% car solide)	/	74°C
	Cutina® GMS V (Glyceryl stearate/BASF)	Poudre cireuse Blanche	5,39 (23°C à 1,8%)	0,034 (25°C à 1,8%)	1,333 (1,8% car solide)	/	66°C
Huiles	Isopropyl Palmitate (IPP)/(ALFA AESAR)	Liquide Transparent	/	/	1,438	0,851	/
	Huile de tournesol (HT) (Sunflower Seed Oil from Helianthus Annuus/SIGMA)	Liquide Jaune pale	/	/	1,474	0,919	/
	Huile minérale (HM) (Mineral oil/ALFA AESAR)	Liquide Transparent	/	/	1,470	0,851	/

Agéant texturant	Triethanolamine (TEA)/(VWR)	Liquide Transparent	/	/	/	/	/
	Carbopol® ETD 2050 (CETD) (Carbomer/LUBRIZOL)	Poudre fine Blanche	3,11 (23°C à 0,3%)	0,25 (25°C à 0,3%)	1,333 (0,3%)	0,994 (0,3%)	Brule sur le banc sans fondre
	Eau déminéralisée (Water)	Liquide Transparent	/	0,00243 (24°C)	1,333	0,997	/

Tableau 1. **Résultats d'analyses des matières premières.** La température de mesure, les abréviations utilisées par la suite et les fournisseurs sont indiqués entre parenthèse. ° Mesuré en solution aqueuse : les concentrations de dilution sont celles utilisés dans les émulsions.

En ce qui concerne les huiles, les valeurs d'indice de réfraction et de densité trouvées pour l'IPP [2], l'huile de tournesol [3], [4] et l'huile minérale [5] sont validées par la littérature.

L'eau déminéralisée montre une quantité d'impuretés plus importante si l'on se réfère au réglage de 18 MΩ.cm (soit une conductivité de 2,43 μS.cm⁻¹, au lieu de 0,05 μS.cm⁻¹).

On remarque que les tensioactifs (Polysorbate 80 et l'Eumulgin® SMO 20), désignés par un même nom INCI, possèdent des caractéristiques semblables, mais ont des propriétés électriques différentes (pH et conductivité différentes). En revanche, les tensioactifs (Cutina® GMS V et Glyceryl stéarate), de même dénomination INCI mais issus de fournisseurs différents, possèdent des caractéristiques distinctes, tant par leur aspect d'origine que par leur conductivité ou leur point de fusion. Ces derniers se situent entre 66 et 74°C, c'est à dire des températures bien supérieures aux températures de stockage standard. Si des matières premières montrent des températures de changement d'état (fusion ou solidification) dans la gamme de températures du suivi de stabilité (entre 4 et 50°C), il est nécessaire d'adapter ce suivi, pour tenter de limiter les phénomènes de déstabilisation liés à ces changements d'état. Notons que les mesures nécessitant une dilution des matières premières (conductivité, pH et indice de réfraction), sont réalisées en respectant les concentrations choisies pour la formulation des émulsions (4,2% pour les tensioactifs à fort HLB (HLB = 15), 1,8% pour les tensioactifs à faible HLB (HLB = 4) et 0,3% pour le gélifiant).

III.1.2 Caractéristiques à l'échelle moléculaire des tensioactifs

Les tensioactifs ont été comparés à l'échelle microscopique par spectroscopie IR. Les matières premières analysées sont pures (Figure 1).

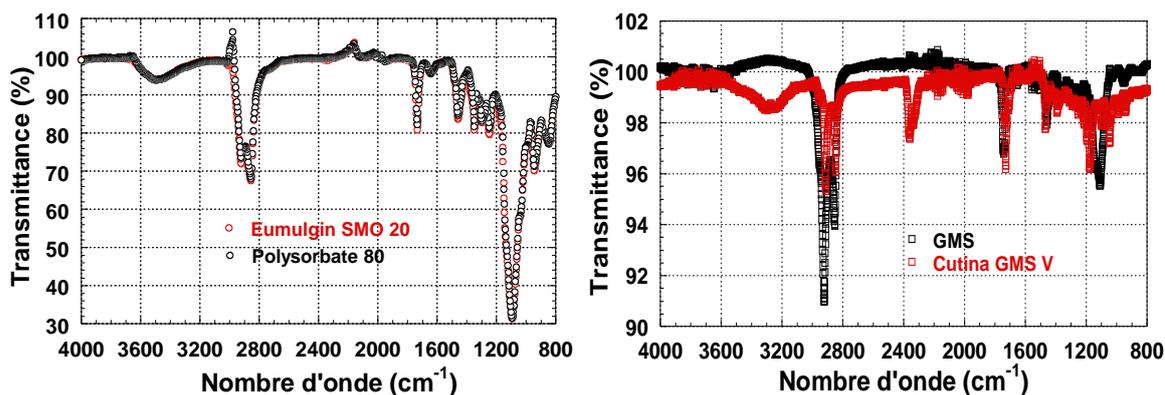


Figure 1. Comparaison IR des polysorbates 80 (à gauche, \circ rouge : Eumulgin SMO 20 et \circ noir : Polysorbate 80) et des GMS (à droite, \square noir : Glycérol Monostéarate et \square rouge : Cutina® GMS V) par transmittance T (%) sur des MP non diluées.

On constate qu'en infrarouge, il n'y a pas beaucoup de différences entre les polysorbates. On note la présence :

- de liaisons carbone – hydrogène à 2900 cm^{-1} (C – H stretching) et 1400 cm^{-1} (C – H bending),
- d'alcools primaires à 3400 cm^{-1} (O – H stretching) et 1300 cm^{-1} (O – H bending),
- d'une double liaison carbone-carbone à 1700 cm^{-1} (C = C stretching) ,
- des fonctions esters et éthers à 1700 cm^{-1} (C = O stretching), 1100 cm^{-1} (C – O stretching) et 1200 cm^{-1} (C – O – C stretching).

Ces matières premières semblent donc semblables. Ces pics sont, pour certains, comparables avec l'analyse de Choudhury S. *et al* (2013) [6].

Pour les glycérols stéarates, une différence au niveau des pics est observée. On retrouve des pics communs [7] :

- d'ester à 1750 cm^{-1} (C = O stretching) et 1100 cm^{-1} (C – O stretching)
- des liaisons carbone – hydrogène à 2900 cm^{-1} (C – H stretching) et 1450 cm^{-1} (C – H bending).

En revanche, la présence d'un alcool primaire à 3300 cm^{-1} (O – H stretching) et 1450 cm^{-1} (O – H bending) n'est pas évidente dans le cas du GMS. De plus, un pic supplémentaire non identifié apparaît sur le Cutina® GMS V à 2400 cm^{-1} . La présence d'une double liaison carbone – carbone en fin de molécule n'est pas à exclure bien que non souhaitée. Une différence claire est donc à noter entre ces matières premières [8].

Des spectres d'absorption des tensioactifs Eumulgin® SMO 20 et le Polysorbate 80, dilués dans l'eau en respectant les proportions utilisées dans l'émulsion de référence (4,2%), sont ensuite réalisés. Notons que cette dilution permet d'obtenir un pic d'absorbance en analyse UV-visible suffisant en évitant la saturation, puisqu'elle est comprise entre 3 et 5% (w/w), comme suggéré par Wuelfin *et al* [9]. Les tensioactifs Cutina® GMS V et le Glycérol stéarate (GMS) étant peu solubles dans l'eau, nous n'avons pas réalisé les spectres d'absorbance de ces MP.

L'analyse UV- visible des deux premiers tensioactifs est présentée en Figure 2.

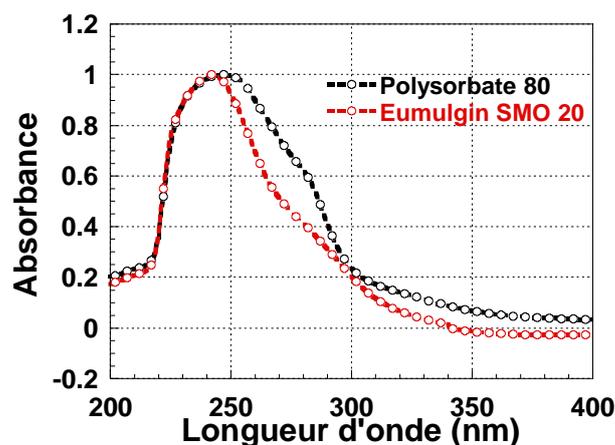


Figure 2. Comparaison UV normalisée des polysorbates 80 (○ noir : Polysorbate 80 et ○ rouge : Eumulgin® SMO 20). Les MP diluées sont dans l'eau (4,2% pour l'Eumulgin® SMO 20 / Polysorbate 80).

On constate qu'une différence des deux matières en solution est détectable. La longueur d'onde d'absorbance maximale est sensiblement identique (246 nm pour le Polysorbate 80 et 243 nm pour l'Eumulgin® SMO20). La largeur du pic est en revanche différente laissant suggérer des impuretés supplémentaires pour le Polysorbate 80. Malgré la prise en compte du biais de mesure lié à l'effet de dilution par normalisation, cette différence reste inchangée. Par comparaison avec la littérature, on peut noter que ces valeurs restent comparables (234 nm pic max).

Les analyses IR et UV des composés confirment que les matières premières diffèrent légèrement en fonction du fournisseur. Une étude complémentaire mécanique et électrique est donc nécessaire pour évaluer leur impact structural à l'échelle mésoscopique. L'impact global sur la stabilité cinétique entre tensioactifs est plus longuement étudié dans le Chapitre V.

III.1.3 Impact sur la structure de l'émulsion des tensioactifs à l'échelle mésoscopique

III.1.3.a. Caractérisation mécanique par rhéologie ultrasonore

Afin d'obtenir une caractérisation mécanique à l'échelle mésoscopique des matières premières, une mesure à 25°C a été réalisée à l'aide du rhéomètre ultrasonore du laboratoire. Les mesures moyennes du coefficient de structure α et de la viscosité apparente η_{app} sont synthétisées dans la Figure 3. Les barres d'erreur indiquent la variabilité de la mesure en fonction des fréquences étudiées (entre 15 MHz et 45 MHz). Les matières premières solides, telles que le Cutina® GMS V et le GMS, ayant une faible solubilité dans les solvants courants (eau, éthanol et isopropanol), n'ont pas été étudiées. Le Brij®O20, étant solide, a été dissout dans l'eau. Les pourcentages de solubilisation choisis correspondent aux pourcentages de ces matières premières tels qu'ils sont opérés au sein de l'émulsion. Certaines matières premières comme les polysorbates n'ont pas pu être étudiés purs car ils sont trop visqueux pour obtenir une mesure exploitable.

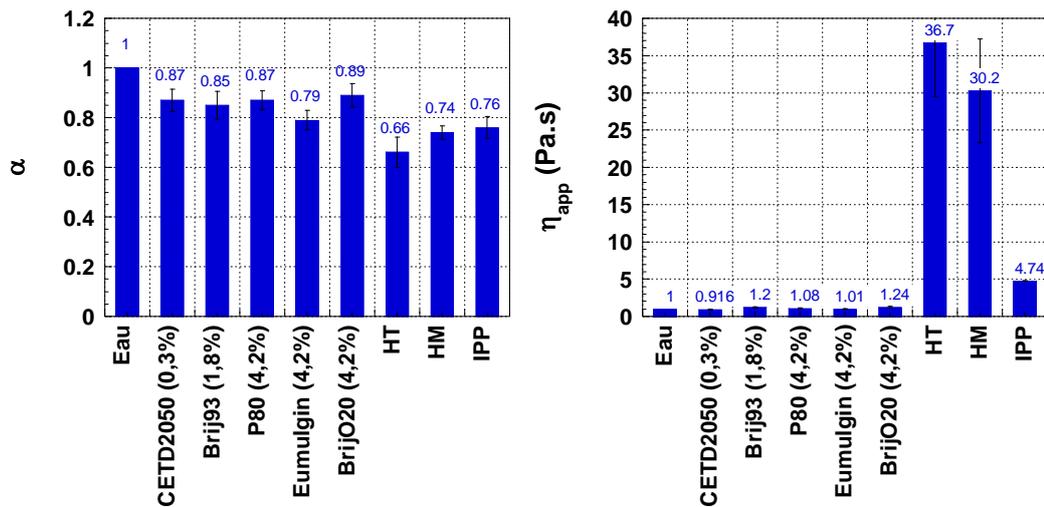


Figure 3. Mesures par rhéomètre ultrasonore des matières premières avec le coefficient de structure α (à gauche) et la viscosité apparente η_{app} (à droite) à 25°C. La valeur mesurée est indiquée au-dessus de chaque colonne, l'écart-type est précisé également par une barre d'erreur en noir. La mesure a été réalisée à 25°C. Les solutions aqueuses sont diluées aux mêmes pourcentages utilisés dans les émulsions

En ce qui concerne le coefficient de structure α , conformément à la théorie, l'eau étant un liquide Newtonien $\alpha = 1$ [10]. Les huiles, composées de nombreuses molécules, sont viscoélastiques, ce qui explique un coefficient de structure plus faible. En comparant les valeurs, on note la capacité de mesure de cette technique à détecter les variations structurelles mésoscopiques, en fonction de la conformation et des interactions des différents composés des huiles. Ainsi, l'huile de tournesol (HT), composée de nombreux acides gras (ici 54% d'acide linoléique, 33,9% d'acide oléique, 6% d'acide palmitique et 3,4%

d'acide stéarique), est comparable mécaniquement aux polymères conformément à la théorie de Zimm [11]. L'IPP et l'huile d'origine minérale (HM) ont en revanche une valeur proche de α , plus élevée que l'huile de tournesol. Au regard de la longueur des chaînes carbonées respective des constituants présents dans ces deux huiles (variables entre 15 et 40), on peut conclure dans un premier temps que cette longueur ne joue pas un rôle déterminant dans leurs propriétés structurales mésoscopiques (avant émulsification). Ceci se confirme avec l'huile de tournesol pour qui la longueur de chaîne moyenne autour de 18 ne saurait justifier un tel écart du coefficient de structure. De plus, grâce à cette technique, on voit l'effet non Newtonien introduit par les tensioactifs, qui ont tendance à former des micelles, et leurs interactions lorsqu'ils sont dilués dans l'eau. Compte tenu de la faible proportion de tensioactifs présents, l'effet de structure des tensioactifs dilués dans l'eau seule reste faible mais est non négligeable (passage de $\alpha = 1$ à $0,8 < \alpha < 0,9$).

En ce qui concerne la viscosité apparente η_{app} , l'ensemble des matières premières en solution aqueuse possède une viscosité proche de celle de l'eau ($1,00 \pm 0,03$ mPa.s) [12] à 25°C : ce qui confirme le caractère fortement dilué de la solution. Les huiles en revanche sont beaucoup plus visqueuses que l'eau. L'huile la plus visqueuse est l'huile de tournesol ($36,72 \pm 1,11$ mPa.s), suivie de l'huile minérale ($30,25 \pm 0,87$ mPa.s) et de l'isopropyle palmitate ($4,74 \pm 0,14$ mPa.s). Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature. La viscosité de l'huile de tournesol varie cependant entre 41,55 mPa.s à 35°C [13] et 48,8 mPa.s à 26°C [14]. La variation par rapport à notre valeur apparente peut être due à plusieurs paramètres. Tout d'abord, nous n'avons accès qu'à une valeur apparente, qui dépend de l'échelle d'investigation et de la constante de temps de relaxation considérée. En effet, en fonction de la dimension fractale de la structure du fluide complexe (considérée comme une structure immergée dans un liquide), les propriétés d'écoulement mesurées ont tendance à diminuer au fur et à mesure que l'échelle d'investigation diminue. Il y a donc nécessairement, quelle que soit la technique de mesure, un biais lors de l'estimation de la viscosité en régime quasi-statique. D'autres paramètres peuvent également impacter la viscosité du fluide, comme la composition variable des huiles naturelles qui, selon le lieu, l'ensoleillement ou le type de graines, peuvent voir leur composition en acide gras et donc leur viscosité évoluer [15]. L'huile présentant la plus grande variabilité par rapport à la littérature est l'huile minérale. Peu d'articles procèdent à une étude de la viscosité dynamique de cette huile, mais les données peuvent atteindre des valeurs de viscosité jusqu'à 100 fois plus grandes que celle de l'eau (environ 105 mPa.s à 25°C) [16]. Là encore, la manière d'extraire l'huile du pétrole joue un rôle très important sur cette grandeur et

peut justifier cet écart. Quant à l'isopropyl palmitate, sa viscosité se situe entre 7 et 9 mPa.s à 25°C [17]. La viscosité apparente obtenue se rapproche donc de la valeur de viscosité dynamique macroscopique.

III.1.3.b. Caractérisation des effets électriques par impédancemétrie RF

Afin de caractériser les propriétés diélectriques complexes des matières premières (la permittivité (ϵ) et la conductivité (σ)) à l'échelle mésoscopique, celles-ci sont analysées par impédancemètre RF (Figure 4). Les huiles et certains tensioactifs sont analysés purs (lorsque la matière première est liquide), tandis que les autres sont dilués dans l'eau, selon les proportions utilisées dans les émulsions.

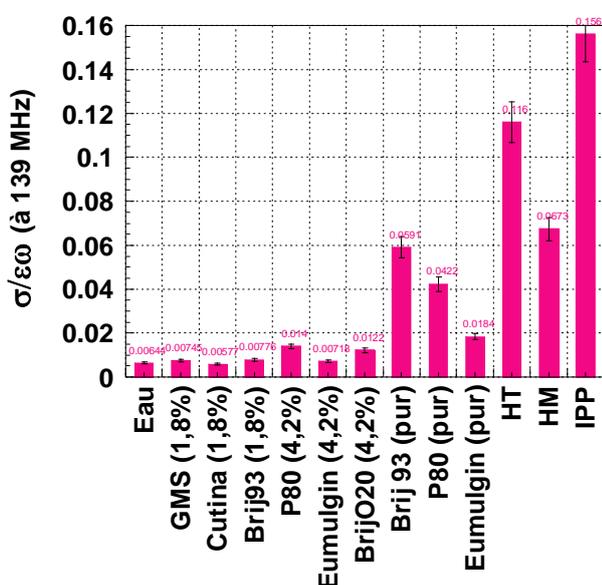


Figure 4. Suivi du facteur de pertes $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ des matières premières par impédancemétrie RF. La mesure est réalisée à 25°C. Les solutions aqueuses sont diluées aux mêmes pourcentages utilisés dans les émulsions.

Sachant que l'eau a une permittivité relative proche de 80 (soit $\epsilon.\omega \approx 0,6$), la conductivité déduite du facteur de perte diélectrique mesuré est estimée à 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ce résultat est conforme à la mesure faite par conductimétrie (2 $\mu\text{S}/\text{cm}$). On remarque également que le facteur de perte, mesuré pour l'ensemble des solutions de tensioactifs, reste proche de celui de l'eau ($6,44.10^{-3} \pm 0,52.10^{-3}$) à 25°C, ce qui peut s'expliquer soit par la forte dilution, soit par une compensation de la variation de polarisabilité induite par les tensioactifs, au regard de l'apport de charges libres.

On peut également remarquer que des variations des propriétés électriques sont notables entre l'Eumulgin® et le P80, aussi bien dans le cas où ils sont dilués (respectivement $7,18.10^{-3} \pm 0,57.10^{-3}$ et $14,0.10^{-3} \pm 1,12.10^{-3}$), que dans le cas où ils sont

purs (respectivement $1,84.10^{-2} \pm 0,15.10^{-2}$ et $4,22.10^{-2} \pm 0,34.10^{-2}$). Ceci confirme la différence de composition liée au changement de fournisseur déjà notée précédemment.

En ce qui concerne les huiles, leur permittivité relative oscille généralement entre 2 et 4, selon leur origine. Dans la littérature, des mesures basses fréquences (à 10 kHz) font état de constantes diélectriques relatives variant de $\epsilon_r = 3,29$ pour l'huile de tournesol à $\epsilon_r = 2,38$ pour l'isopropyl palmitate et $\epsilon_r = 2,25$ pour l'huile minérale [18], [19]. A la fréquence de mesure (139 MHz), on peut en déduire que $\epsilon \cdot \omega$ est compris entre 0,017 et 0,025, soit $\sigma \approx 3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour l'huile de tournesol et l'isopropyle palmitate, et $\sigma \approx 1,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour l'huile minérale. Grace à cette technique, nous pouvons mesurer la conductivité des huiles : on confirme bien que la conductivité des huiles est très faible. On peut ainsi distinguer avec cette technique que la conductivité de l'huile minérale est près de trois fois plus faible que l'IPP.

III.1.4 Conclusion sur les matières premières

Nous avons pu constater que certaines matières premières, supposées identiques à l'achat, ont des caractéristiques distinctes identifiées, quelle que soit l'échelle d'investigation, et quelle que soit la modalité de mesure (optique, mécanique, électrique et organoleptique). Cette variabilité est retrouvée dans la littérature (Braun et al., 2015[20]) pour des lots différents de P80 issus de différents fournisseurs (procédés de fabrication et de purification possiblement différents, possibles impuretés). L'hypothèse émise pour les glycérols stéarates, est liée à la présence de mélange entre di- et mono- stéarates au sein des lots, provoquant des différences au niveau des analyses. Les polysorbates, quant à eux, peuvent se différencier en raison d'une impureté. Ces matières premières ne seront donc pas interchangeables dans la suite de ce travail. Il est donc important désormais d'étudier les phases de l'émulsion individuellement.

III.2 Caractérisation des phases des émulsions

Dans cette partie, seules les phases amphiphile et aqueuse sont étudiées. En effet, la phase grasse n'est jamais en mélange dans notre cas, il s'agit toujours d'une huile seule, on peut donc se reporter aux analyses précédentes.

III.2.1 Caractérisation de la Concentration Micellaire Critique (CMC)

III.2.1.a. Choix de la technique de mesure de CMC

Comme vu dans les chapitres précédents, la Concentration Micellaire Critique est une donnée importante pour la formulation et la caractérisation des tensioactifs.

Classiquement, les méthodes de caractérisation de tensions superficielles utilisées en cosmétiques sont plutôt macroscopiques, comme la méthode du tensiomètre à anneau de Du Noüy. Les variations de la couche interfaciale étant essentiellement d'origine électrique, on se propose d'étudier ces variations à l'échelle mésoscopique, par induction RF, et d'identifier leur lien avec la CMC.

La méthode du tensiomètre à anneau de Du Noüy a été utilisée, afin de déterminer la CMC des différents tensioactifs utilisés : Eumulgin® SMO 20, Brij® O20 et Polysorbate 80 (Figure 5). En raison de la trop faible solubilité dans l'eau du Cutina® GMS V et du GMS, il n'a pas été possible de suivre leur CMC par tensiomètre. Les mesures ont été réalisées à température ambiante, dans la semaine qui a suivi la formulation des solutions. Dans un premier temps, la CMC des tensioactifs pris individuellement est mesurée. Les résultats présentés dans la Figure 5, montrent l'impact de la concentration en tensioactif sur la CMC.

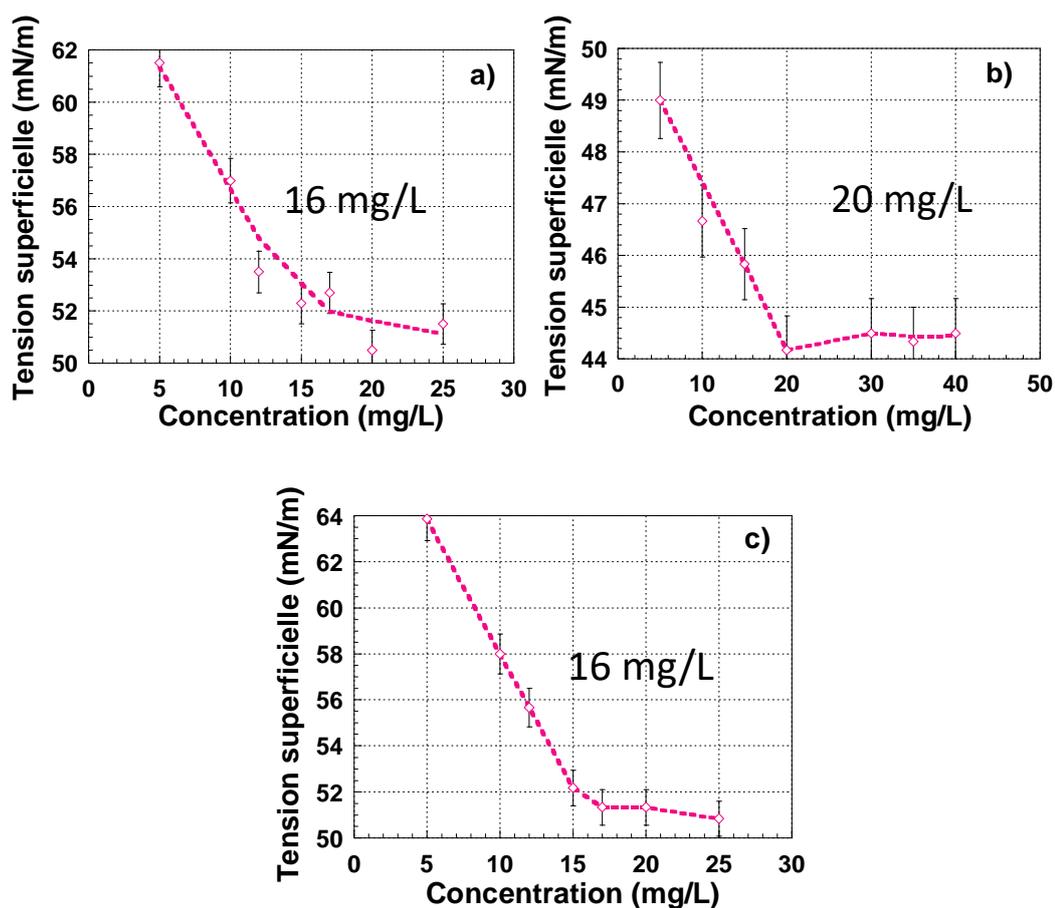


Figure 5. Analyse à température ambiante de la tension superficielle, en fonction de la concentration des tensioactifs pris individuellement, dilués dans l'eau: a) Eumulgin® SMO 20, b) Brij®O20 et c) Polysorbate 80, par tensiomètre.

Par analyse de la rupture de continuité des droites, il est possible d'extraire les valeurs de CMC : **16 mg.L⁻¹** pour l'Eumulgin SMO 20 et pour le Polysorbate 80 ; **20**

mg.L^{-1} pour le Brij O20. Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature. La valeur des polysorbates se situe généralement entre 13 et 15 mg.L^{-1} , et celle du Brij®O20 aux alentours de 25 mg.L^{-1} [21], [22].

Dans nos émulsions, les tensioactifs sont appairés, afin de garantir une meilleure stabilité. Il convient donc de les étudier dans ces conditions là également. Lors de l'étude de mélanges des tensioactifs non ioniques de même HLB, Brij® O20 et l'Eumulgin® SMO 20, nous avons pu constater la limite de la technique. En effet, ces tensioactifs ont été mélangés à des proportions en masse respectives de 50/50 puis 75/25. La Figure 6 présente les variations de tensions superficielles associées à ces mélanges.

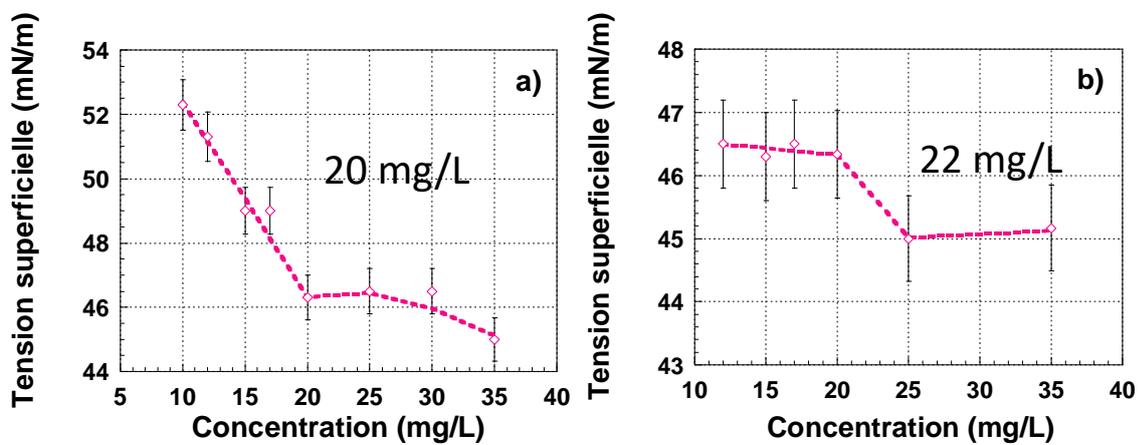


Figure 6. Analyse à température ambiante de la CMC pour deux mélanges de Brij®O20 et de l'Eumulgin® SMO 20 dilués dans l'eau. Les proportions respectives en masse étudiées sont : a) 50/50 ; b) 75/25 par tensiomètre.

Si une rupture de pente semble se produire dans le cas du mélange 50/50 aux alentours de 20 mg.L^{-1} , pour le mélange 75/25, un saut de variation de la tension superficielle est observé entre 20 et 25 mg.L^{-1} . La cassure de pente n'est pas nette dans ce cas. Si l'on considère le point d'inflexion comme étant la CMC, celui-ci semble se situer aux alentours de 22 mg.L^{-1} . Ces valeurs peuvent être déduites théoriquement par la règle de proportionnalité introduite par Clint en 1974 et dérivée de l'équation de Lange et Beck [23], [24]. Celle-ci stipule que la CMC du mélange dépend des fractions molaires x et des CMC des deux tensioactifs pris individuellement, selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{CMC_{\text{mélange}}} = \frac{x}{CMC_{TA_1}} + \frac{(1-x)}{CMC_{TA_2}} \quad (\text{III-1})$$

Dans notre cas, nous devrions donc trouver une $CMC_{\text{mélange}}$ de 17,8 mg.L^{-1} pour le mélange 50/50 ($x = 0,5$), ce qui correspondrait dans la Figure 6 a) au début du saut. Pour le mélange 75/25 ($x = 0,75$), la $CMC_{\text{mélange}}$ théorique devrait être 18,8 mg.L^{-1} ce qui ne

correspond pas totalement à la concentration du saut de la Figure 6 b). Cette imprécision peut s'expliquer par la saturation en molécules amphiphiles en surface du liquide lors de la mesure, rendant la tension de surface invariante même en-dessous de la CMC [25].

La tension de surface étant fortement dépendante des interactions électriques entre les molécules présentes dans le milieu, j'ai choisi d'utiliser une technique de mesure des propriétés électriques. Les propriétés électriques des gouttelettes sont d'ailleurs fortement étudiées dans la littérature [26]. La modification des propriétés surfaciques et notamment de la mouillabilité d'une gouttelette, sous l'effet d'un champ électrique, est généralement utilisée. Cette étude n'est néanmoins pas adaptée dans la mesure où nous cherchons à mesurer la CMC en solution. La présence des tensioactifs dans un milieu impacte sa conductivité et donc ses propriétés électriques. C'est pourquoi la CMC est parfois mesurable avec un conductimètre ou un voltamètre (mesure de la charge électrique) [27]. Dans le cas de l'usage de tensioactifs non-ioniques, la variation de conductivité est plus faible, car seules les charges du milieu sont mesurées. La CMC s'avère alors difficile à déterminer [28].

Pour étudier la CMC des mélanges, j'ai donc fait le choix d'utiliser une méthode sans contact méconnue dans la littérature : l'impédancemètre RF.

III.2.1.b. Validation de la détection de la CMC à l'échelle mésoscopique par impédancemétrie RF

Comme nous avons pu le constater, l'impédancemètre RF permet de mesurer à la fois la conductivité et la permittivité de milieux peu conducteurs. Sa capacité à caractériser le milieu à l'échelle mésoscopique, notamment les variations de polarisabilité, devrait nous informer sur le comportement micellaire des tensioactifs. L'enjeu est de suivre les propriétés diélectriques de mélanges de tensioactifs, en fonction des concentrations respectives de chacun. L'avantage de cette technique est qu'elle peut théoriquement être utilisée indépendamment du type de phase continue (eau ou huile). Cette étude est donc menée pour les tensioactifs solubles dans l'eau et dans l'huile. Seul le couple Cutina® GMS V et Glyceryl monostéarate ne sont pas étudiés, car ils sont peu solubles dans l'eau. Dans cette partie, l'intégralité des mesures a été réalisée à 25°C, et dans un intervalle d'une semaine entre la formulation et l'analyse.

Pour valider la technique, on étudie, dans un premier temps, la variation des propriétés diélectriques des tensioactifs seuls, dissouts dans l'eau. Les tensioactifs étudiés sont l'Eumulgin® SMO 20, le Polysorbate 80 et le Brij® O20. La gamme de concentration choisie pour chaque tensioactif est limitée autour de la valeur de CMC théorique

correspondante. La Figure 7 présente les mesures obtenues du facteur de pertes diélectrique.

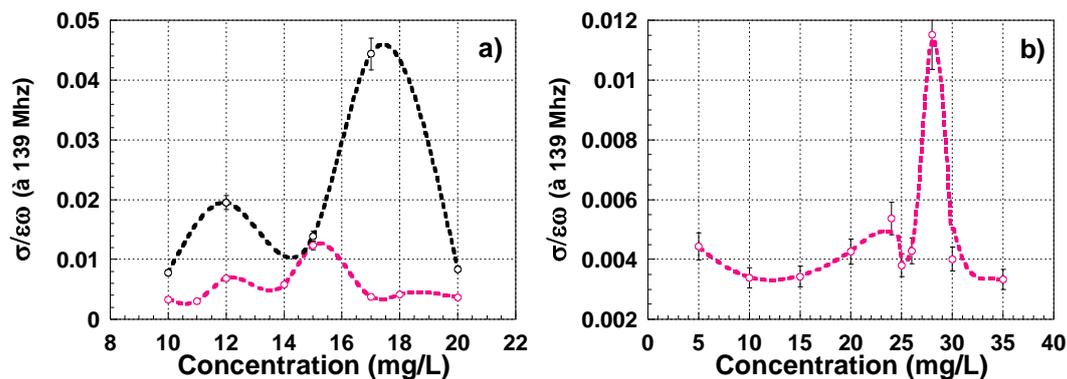


Figure 7. Détermination de la CMC des polysorbates : a) Eumulgin® (rose) et P80 (noir), et du b) Brij®O20 dans de l'eau par impédancemètre RF à 25°C.

On note d'abord que, dans tous les cas, des maxima locaux peuvent être identifiés. Les surfactants étant non ioniques, l'apport de charges libres (si elles existent), lié à la concentration de tensioactif, contribue, au pire à une augmentation linéaire de la conductivité de l'eau, ou au mieux à une conductivité constante. Les variations relatives du facteur de pertes diélectrique peuvent donc être attribuables à un changement significatif de conformation des molécules polaires. Avant la formation de micelles, les molécules tensioactives (très polaires) sont "libres" : elles peuvent, à l'échelle mésoscopique, être polarisées sous l'effet d'un champ électromagnétique suivant les lignes de champ. Lors de la formation significative de micelles, les pôles des molécules tensioactives s'orientent de telle sorte à annuler statistiquement les moments dipolaires (par symétrie sphérique). La polarisabilité des micelles devient donc minimale. La CMC correspond donc à un changement subit de la polarisabilité d'ensemble. On remarque également un optimum local qui précède le maximum. Il peut correspondre à un déplacement des charges favorisant la conductivité et correspond à une concentration à partir de laquelle les micelles commencent à se former en masse statistiquement.

Dans le cas de l'Eumulgin® un maximum est observé à 15 mg.L⁻¹, ce qui conforte les éléments obtenus dans la littérature et par tensiomètre. Pour le P80 : on observe un maximum à 17 mg.L⁻¹ au lieu de 16 mg.L⁻¹ en tensiométrie. L'écart de CMC s'explique par la disparité observée liée à la différence de fournisseur [20].

Il n'est pas surprenant que la CMC macroscopique puisse être légèrement au-dessous de celle observée en RF, dans la mesure où l'intégration spatiale faite par la mesure est plus importante (nous avons trouvé 16 mg.L⁻¹ par tensiométrie). Cet écart est ainsi plus significatif avec le Brij®O20, où le pic maximum apparaît aux alentours de 27 mg.L⁻¹

et est très étroit. En comparant avec la mesure macroscopique, Figure 5 b), on peut constater qu'au-delà de la concentration "de cassure", la tension superficielle se stabilise pour une concentration entre 30 et 40 mg.L⁻¹, ce qui est cohérent avec notre résultat mésoscopique. **La technique de mesure mésoscopique de la CMC, par la variation des propriétés diélectriques RF, est donc validée pour les tensioactifs seuls amphiphiles.**

Cette technique de mesure étant particulièrement bien adaptées aux milieux peu conducteurs, la même démarche est utilisée pour mesurer la CMC pour des tensioactifs dissouts dans l'huile. Les tensioactifs P80 et Brij® O20 sont dissouts dans de l'IPP et sont étudiés dans une gamme de concentration proche de la CMC théorique Figure 8.

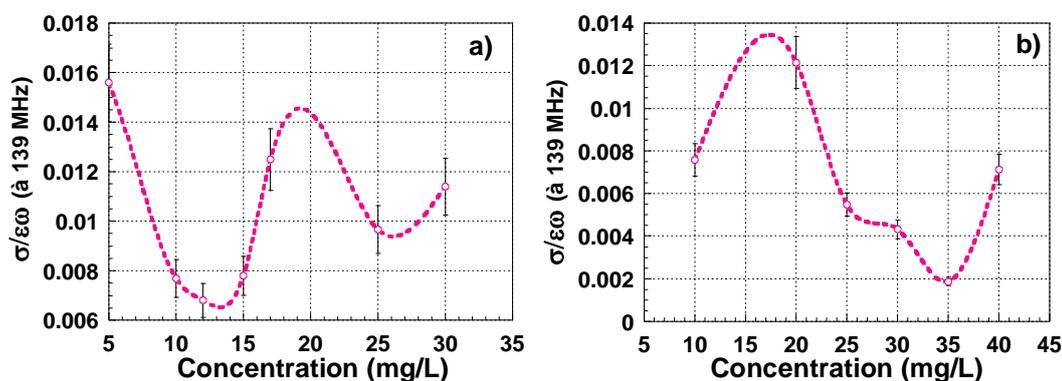


Figure 8. Détermination de l'apparition de micelles : a) P80 et b) Brij® O20 dans de l'IPP par impédancemètre RF.

La permittivité et la conductivité de l'huile étant très faible, l'apport de tensioactifs augmente la polarité du milieu et affaiblit drastiquement le facteur de pertes (près d'un ordre de grandeur). La polarité des mélanges huile/agent tensioactif augmentant, l'interaction polaire-polaire entre l'huile et l'agent tensioactif est minimisée, ce qui tend à maximiser l'efficacité des agents tensioactifs [29]: le facteur de perte diminue encore. A la CMC, cette efficacité est telle qu'elle favorise le rapprochement des têtes polaires et donc la formation significative de micelles. Ce rapprochement entraîne alors une augmentation du facteur de perte. Contrairement à l'eau, la concentration pour laquelle le facteur de perte est minimum est la CMC.

Même si à priori cette valeur critique n'a pas de raison d'être identique si le tensioactif est solubilisé dans l'huile ou dans l'eau, dans le cas du P80, le minimum est aux alentours de 12 mg.L⁻¹, ce qui se rapproche de la CMC trouvée dans l'eau. Ceci peut certainement s'expliquer par le fait qu'il soit à la fois agent mouillant et agent dispersant. En revanche, le Brij®O20 a un minimum observé aux alentours de 35 mg.L⁻¹. Cette valeur dans l'huile est éloignée de la CMC dans l'eau, certainement à cause de ses propriétés principalement dispersantes plus efficaces dans l'huile.

La preuve de concept dédiée à l'utilisation de l'impédancemétrie RF pour évaluer la CMC sans contact est maintenant démontrée. Outre les temps de mesure particulièrement court (quelques minutes par concentration), son caractère non destructif et non invasif¹, et sa sensibilité à la formation de micelles, quelle que soit la phase continue rend cette technique intéressante pour étudier les émulsions.

III.2.1.c. Étude de la CMC d'un mélange de deux tensioactifs à l'échelle mésoscopique

Pour que cette technique soit totalement pertinente, il faut toutefois qu'elle puisse permettre le suivi de la CMC de co-tensioactifs. Le mélange de deux tensioactifs de HLB similaires est donc caractérisé.

En ce qui concerne le couple Brij® O20/P80 mélangé à 50% en masse (50/50), la mesure du facteur de pertes en fonction du mélange dans l'eau est donnée Figure 9.

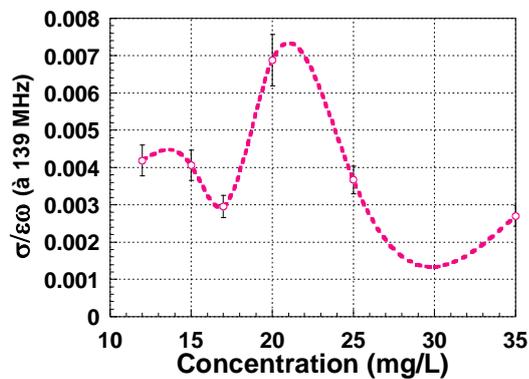


Figure 9. Détermination de la CMC du mélange Brij®O20/P80 (50/50 % en masse) dans de l'eau par impédancemètre RF.

La CMC observée est de 21 mg.L⁻¹. En utilisant l'équation (III-1), on peut montrer que les mesures de CMC obtenues pour les produits seuls correspondent exactement à une CMC de mélange de 21 mg.L⁻¹. Il semble donc possible de retrouver la CMC de co-tensioactifs par la mesure des propriétés diélectriques RF du mélange dans de l'eau, à condition de connaître leur proportion relative.

Si ces tensioactifs sont introduits en phase grasse, on peut mener la même étude. Compte tenu des mélanges utilisés dans les émulsions d'étude les proportions P80/Brij®O20 choisies sont 25/75 (% en masse). La Figure 10 fait apparaître dans ce cas plusieurs variations.

¹ Les champs magnétiques RF induits sont extrêmement faible < 0,1 mW.

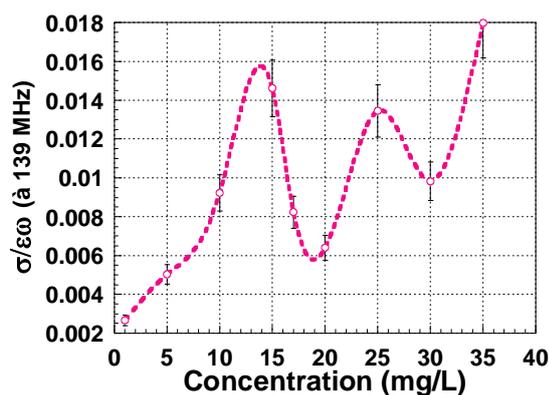


Figure 10. Suivi de l'évolution impédancemétrique des mélanges P80/Brij®O20 25/75 (% en masse) dilués dans de l'IPP à 25°C.

On note deux minima à 18 et 30 mg.L⁻¹. Plusieurs interprétations sont possibles allant de la simple cinétique de formation des micelles, en fonction des proportions de tensioactifs sphériques, à des combinaisons de géométries des micelles différentes [30]. En vérifiant par le calcul, **on peut montrer que les mesures de CMC obtenues pour les produits seuls induisent une CMC correspondant au premier minimum (autour de 23 mg.L⁻¹)**. Le deuxième minimum, correspondant à une deuxième concentration micellaire, est plutôt proche de la CMC du tensioactif majoritaire : le Brij®O20 (30 au lieu de 35 mg.L⁻¹). Ce résultat suggère la formation de deux types de micelles en fonction de leur concentration dans l'eau : une première concentration critique de formation de micelles faisant intervenir les deux co-tensioactifs et une deuxième concentration, supérieure à la première, qui favorise la formation de micelles constituées par le tensioactif majoritaire.

Ainsi, il semble possible de suivre par impédancemètre RF la CMC d'un tensioactif quel que soit le solvant (eau ou huile). Une première interprétation des courbes a été proposée, mais elle résulte de phénomènes complexes qu'il convient d'interpréter avec prudence. Contrairement aux CMC déterminées par conductimétrie, l'échelle d'investigation utilisée semble permettre une mesure plus précise et une meilleure sensibilité. De plus, cette technique est applicable pour des solutions mélangeant des co-tensioactifs. Bien que des manipulations supplémentaires soient nécessaires avec d'autres tensioactifs pour valider la méthode, ces premiers résultats sont encourageants et ouvrent de nouvelles perspectives.

III.2.1.d. *Impact d'un agent texturant sur la CMC mésoscopique avant polymérisation*

Compte tenu du fait que les émulsions contiennent d'autres ingrédients et en particulier des agents texturants, il m'a semblé important de faire une étude supplémentaire

avec une gamme de tensioactifs dissouts dans de l'eau contenant du Carbopol® ETD 2050 non activé par ajout de base (pour éviter l'ajout de charges électriques). Il s'agit de vérifier si notre nouvelle technique permet de mesurer l'impact stérique sur la CMC. Les polysorbates, le Brij® O20 et le mélange à 50/50 (% en masse) du Polysorbate 80 avec le Brij®O20 sont ainsi suivi par impédancemètre RF pour être comparés à leur dilution dans l'eau pure (Figure 11).

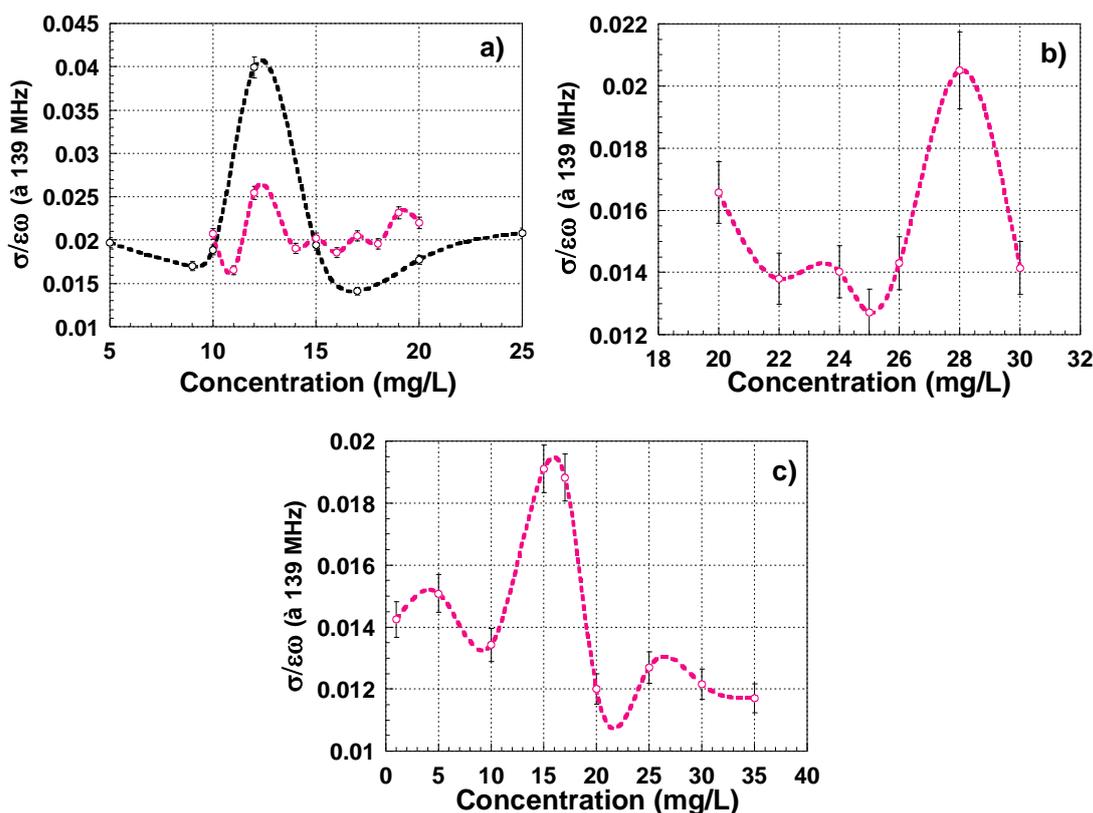


Figure 11. Détermination de la CMC : a) polysorbates : Eumulgin® (rose) et P80 (noir), b) Brij® O20 et c) mélange P80/Brij®O20 50/50 (% en masse) dans de l'eau contenant du Carbopol® ETD 2050 non activé par impédancemètre RF.

On remarque que dans un milieu contenant du gélifiant, le pic correspondant à la CMC de l'Eumulgin® (12 mg.L^{-1}) est décalé par rapport à celui obtenu dans de l'eau pure, ce qui pourrait correspondre à des effets stériques. Un second optimum local est observé à 19 mg.L^{-1} , ce qui montre des interactions non négligeables entre le tensioactif et le polymère non actif amenant à la formations de micelles secondaires de géométrie différente après la CMC. Pour le P80, on pouvait s'attendre à un résultat comparable à celui de l'Eumulgin®. On observe un maximum à 12 mg.L^{-1} également, mais avec une intensité plus importante, comme dans l'eau pure (Figure 7). Cela peut être dû à la présence d'impuretés dans le P80 (déjà notée précédemment voir Figure 4), lors de la formation des micelles. La CMC observée pour le Brij®O20 est légèrement décalée également (28 mg.L^{-1}).

Pour ce qui est du mélange, la CMC semble être de 16 mg.L⁻¹. Le calcul à partir de l'équation (III-1) montre que la relation de proportionnalité est respectée même en présence d'un agent texturant, puisque le résultat donne 17 mg.L⁻¹.

En conclusion, la technique radiofréquence utilisée est bien pertinente pour suivre les effets des tensioactifs à l'échelle mésoscopique des émulsions.

III.2.2 Caractérisation de l'effet de la gélification de la phase aqueuse

III.2.2.a. Suivi de la gélification : évolution des caractéristiques macroscopiques et mésoscopiques

Les agents de texture sont généralement ajoutés dans la phase aqueuse pour d'une part modifier la texture du produit fini, mais également pour réduire la mobilité des gouttelettes, et par conséquent favoriser la stabilité des émulsions [31], [32]. La réticulation (gélification) de ces texturants est contrôlée par l'ajustement du pH. On cherche généralement par la même occasion à ajuster le pH pour rendre le plus neutre possible le produit (5,5 – 7,5) pour une utilisation en cosmétique. **Un compromis doit donc être trouvé entre le pH final de l'émulsion, l'équilibre hydrodynamique à l'échelle mésoscopique et les propriétés mécaniques et électriques, mésoscopiques et macroscopiques.**

L'apport d'ions risque, en effet, d'altérer l'équilibre des interactions (électrostatiques, par exemple) par une modification de la distribution des charges électriques au sein du milieu [33]. Par ailleurs, la phase de gélification, due à une réaction ionique, modifie non seulement l'encombrement stérique et électrique, mais également la conformation des molécules : les fonctions acides carboxyliques s'ionisent en raison de la réaction avec la base faible ajoutée lors de l'ajustement de pH. A la phase finale de gélification, le réseau tridimensionnel obtenu forme un gel interpénétré entre les gouttelettes modifiant les propriétés macroscopiques [34].

Dans un objectif d'optimisation de l'émulsion finale, il est important de pouvoir caractériser, dans un premier temps, le comportement de la phase aqueuse en fonction du pH.

Dans cette thèse, l'ajustement de pH est réalisé par ajout d'une base faible (TEA 10%) au mélange eau+ Carbopol® ETD 2050. Les propriétés électriques et mécaniques de la phase aqueuse sont mesurées aux échelles mésoscopiques et macroscopiques. Les échantillons ont été étudiés dans les 30 jours suivant la formulation et stockés à 25°C.

Pour la caractérisation électrique (Figure 12), deux méthodes ont donc été utilisées : le suivi macroscopique de la conduction de la phase aqueuse par conductimétrie (classiquement utilisé), et le suivi du facteur de pertes mésoscopique par impédancemètre RF.

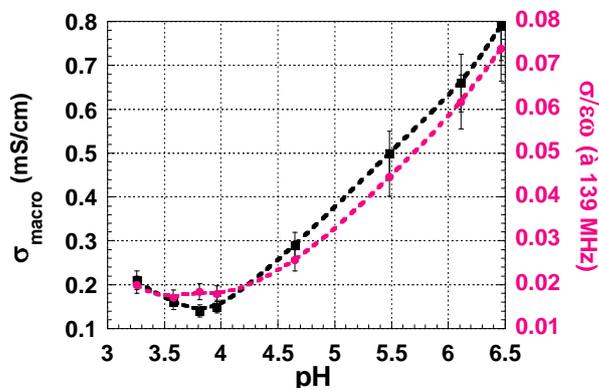


Figure 12. Caractérisation électrique de la gélification de la phase aqueuse (Eau + CETD® 2050) ajustée avec du TEA 10% et suivie avec la conductivité σ_{macro} (■ noir) et par impédancemètre RF avec le facteur de pertes $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ (● rose) à 25°C [35].

Sachant que la phase aqueuse essentiellement constituée d'eau a une permittivité relative proche de 80 (soit $\epsilon.\omega \approx 0,6$), la conductivité déduite du facteur de pertes diélectrique mesuré varie approximativement entre 0,16 mS/cm et 1,3 mS/cm. Outre la correspondance des valeurs observées entre les deux techniques, on peut noter une allure globale identique, aux deux échelles, des propriétés de conductivité en fonction du pH. **Ce résultat semble confirmer que le TEA ne modifie pas significativement la polarisabilité de la phase aqueuse.**

En revanche, entre pH = 3,6 et pH = 4,7, les variations des propriétés électriques diffèrent légèrement en fonction de l'échelle. Dans cette zone critique, nous pouvons en effet détecter une légère évolution de la permittivité (ϵ) grâce à la mesure RF, représentative d'un changement de conformation structurel à l'échelle mésoscopique possiblement dû à la percolation (gélification significative à cette échelle). Au-delà de pH 4,7, on retrouve une croissance parallèle aux deux échelles confirmant le fait qu'au-delà de cette valeur de pH, l'apport de charges supplémentaires n'influence que la conductivité de la phase aqueuse : à ce stade, la gélification est terminée. **Ce résultat peut avoir son importance lors de l'optimisation de la stabilité de l'émulsion en présence de la phase huileuse.**

L'étude mécanique de la phase aqueuse à différentes échelles doit permettre de valider l'hypothèse d'un pH critique permettant la gélification. La Figure 13 présente

l'évolution des propriétés rhéologiques à l'échelle macroscopique (rhéologie cône/plan) et à l'échelle mésoscopique (quelques μm d'échelle d'investigation).

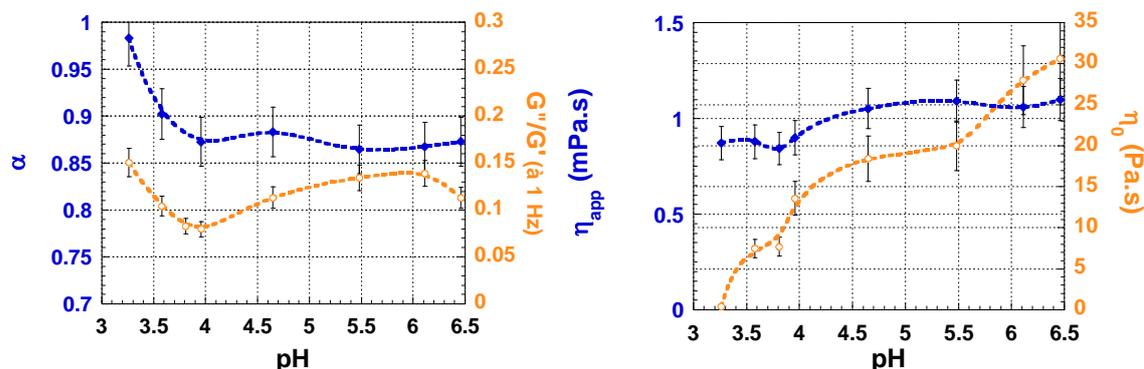


Figure 13. Caractérisation mécanique à 25°C de la gélification de la phase aqueuse (Eau + CETD® 2050) ajustée avec du TEA 10% par rhéomètre basse fréquence (\circ orange) et ultrasonore (\blacklozenge bleu). A gauche, le coefficient de structure α à 15 MHz est comparé au rapport des modules viscoélastiques $\frac{G''}{G'}$ (angle de perte ou facteur d'amortissement) dans la région viscoélastique linéaire à 1 Hz. A droite, les viscosités effectives mesurées hautes et basses fréquences (respectivement η_{app} et η_0) sont comparées. Notons que η_0 doit être divisé par 2π pour avoir une idée de la viscosité statique à l'échelle macroscopique.

On remarque une baisse du coefficient de structure α et de l'angle de perte $\frac{G''}{G'}$ pour un pH inférieur à 3,8. Cette baisse détectée dans les deux échelles est représentative de la mise en place du réseau tridimensionnel.

A cette valeur critique, un changement d'allure (proche d'une stabilisation des valeurs autour de $\alpha \approx 0,87$, et $\frac{G''}{G'} \approx 0,1$) est clairement identifiable : le point de cassure correspond à la percolation du polymère immergé dans l'eau [36]. **Par comparaison avec les variations des propriétés diélectriques de la Figure 12, on peut donc relier la variation de polarisabilité observée en RF à la structure mésoscopique du gel.**

Au-delà de ce pH critique, on note que l'encombrement stérique associé au processus de gélification modifie les propriétés d'écoulement apparentes. La viscosité apparente à l'échelle mésoscopique augmente légèrement avant de se stabiliser au-delà de $\text{pH} = 4,7$ (valeur déjà repérée lors de la comparaison des propriétés électriques). Macroscopiquement, ce phénomène engendre une augmentation significative de la viscosité macroscopique sans pour autant rendre le milieu beaucoup plus élastique (facteur d'amortissement très légèrement croissant). Avec l'augmentation du pH, on a donc un renforcement des liaisons électrostatiques engendrant une augmentation de la viscosité.

Ainsi, par ces mesures, il est possible de déterminer une valeur minimale de pH à partir de laquelle la gélification avec du Carbopol® CETD 2050 est effective, participant à un nouvel équilibre hydrodynamique. Au-delà d'un pH de 4,2, il est intéressant de noter qu'un ajustement du pH est possible, afin de rendre compatible le produit avec la peau, sans

changer fondamentalement les propriétés rhéologiques de la phase aqueuse. **Cette valeur de pH minimum dépend du gélifiant utilisé, ce qui oblige à réaliser une étude de ce genre pour chaque phase aqueuse formulée.**

III.2.2.b. Effet de la sonication

Lorsqu'un gel est formulé, de fortes vibrations peuvent avoir un impact sur sa tenue. Le but de cette étude est de réaliser la sonication de la gamme de gels, afin d'observer si l'envoi d'ondes ultrasonores au sein de celle-ci peut faire évoluer sa structure mécanique, mais également électrique. Pour cela, les gels ont été placés dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes et ont été caractérisés par conductimétrie et impédancemétrie RF (Figure 14).

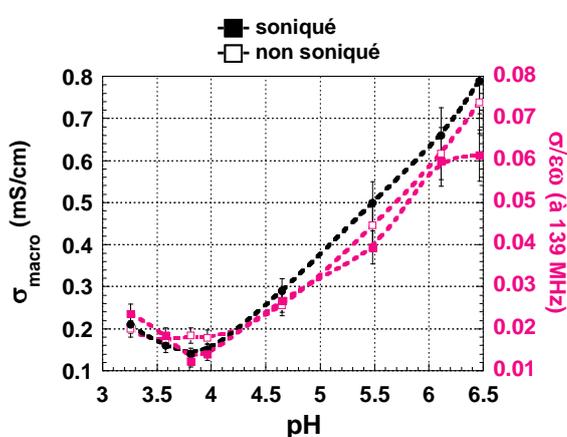


Figure 14. Caractérisation électrique de la sonication de la phase aqueuse (Eau + CETD® 2050) ajustée par du TEA 10% et suivi avec la conductivité σ_{macro} (noir) et par impédancemètre RF avec le facteur de pertes $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ (rose) à 25°C. Les crèmes ayant subi un passage dans un bain à sonication sont indiquées en ■, tandis que les émulsions non soniquées sont indiquées en □.

On remarque que la sonication a pour effet de casser la structuration autour du pH critique de percolation. Deux hypothèses sont possibles : soit la variation de permittivité est associée au dégazage des bulles d'air présentes dans le gel, soit des phases aqueuses gélifiées avec des pH faibles peuvent être facilement perturbables mécaniquement. Cela corroborerait les conclusions de la littérature liées à l'effet des ultrasons dans le changement potentiel de la manière dont s'organise le gélifiant [37].

D'un point de vue des propriétés viscoélastiques, la phase aqueuse ne semble néanmoins pas, dans notre cas, être significativement impactée par la sonication quelle que soit l'échelle d'investigation, comme le montre la Figure 15.

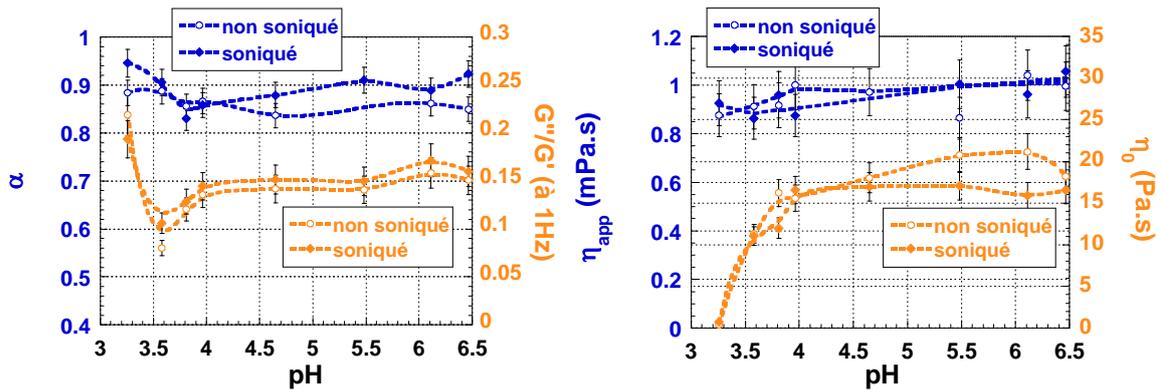


Figure 15. Caractérisation mécanique de l'effet de la sonication de la phase aqueuse (\circ non soniqué, \blacklozenge soniqué) par rhéomètre basse fréquence (orange) et ultrasonore (bleu). A gauche, le coefficient de structure α à 15 MHz est comparé à l'angle de perte $\frac{G''}{G'}$ à 1 Hz. A droite, les viscosités apparentes η_{app} et basses fréquences η_0 sont comparées. Notons que η_0 doit être divisé par 2π pour avoir une idée de la viscosité statique à l'échelle macroscopique.

En conclusion, cette étude de la phase aqueuse gélifiée montre que l'augmentation du pH pour améliorer la compatibilité avec la peau ne semble pas être un facteur décisif dans l'instabilité du gel. Désormais, nous pouvons chercher à comprendre l'interaction de cette phase aqueuse avec les autres matières premières entrant dans la composition de l'émulsion.

III.3 Étude préliminaire de la stabilité en tube : première étape d'optimisation de la formulation

L'optimisation d'une émulsion peut s'avérer longue et complexe car il s'agit de faire varier beaucoup de paramètres. Il faut, en effet, balayer les compositions des matières premières des phases aqueuse et grasse, et du tensioactif, afin d'identifier des zones de stabilité [38]. De plus, il faut que chaque formulation soit reproductible, c'est-à-dire avec des caractéristiques multiéchelles répétables. Cette contrainte n'est possible que s'il n'y a pas de contraction de volume.

III.3.1 Prise en compte des contractions de volumes

Afin de s'assurer que les contractions de volume au sein de l'émulsion sont négligeables, une vérification expérimentale des masses volumiques entre phases est réalisée. Cette mesure est comparée ensuite à la théorie.

Dans le cas d'une conservation de volume, on a :

$$\rho_{émulsion} = \rho_{phase\ grasse} * \varphi + \rho_{eau} (1 - \varphi) \quad (III-2)$$

Avec

$$\varphi = \frac{\frac{m_{phase\ grasse}}{\rho_{phase\ grasse}}}{\frac{m_{eau}}{\rho_{eau}} + \frac{m_{phase\ grasse}}{\rho_{phase\ grasse}}} \quad (III-3)$$

$$et \frac{m_{phase\ grasse}}{\rho_{phase\ grasse}} = \frac{m_{tensioactif\ 1}}{\rho_{tensioactif\ 1}} + \frac{m_{tensioactif\ 2}}{\rho_{tensioactif\ 2}} + \frac{m_{huile}}{\rho_{huile}}$$

Une autre équation peut également s'appliquer pour calculer la masse volumique de l'émulsion :

$$\rho_{émulsion} = \frac{m_{eau} + m_{tensioactif\ 1} + m_{tensioactif\ 2} + m_{huile}}{\frac{m_{eau}}{\rho_{eau}} + \frac{m_{tensioactif\ 1}}{\rho_{tensioactif\ 1}} + \frac{m_{tensioactif\ 2}}{\rho_{tensioactif\ 2}} + \frac{m_{huile}}{\rho_{huile}}} \quad (III-4)$$

Si l'on considère l'émulsion de référence suivante (voir la composition au Chapitre II). Pour rappel :

- Eumulgin® SMO 20 : 4,2%, $\rho = 1,070$,
- Cutina® GMS V : 1,8%, $\rho = 0,92$ (donnée fournisseur),
- IPP : 15%, $\rho = 0,851$,
- Eau + CETD®2050 (0,3%) : 79%, $\rho = 0,994$.

La masse volumique de l'émulsion théorique vaut alors $0,973 \text{ g.L}^{-1}$ avec ces deux équations. La masse volumique de l'émulsion de référence est mesurée à l'aide d'un pycnomètre. La masse volumique obtenue est de $0,975 \text{ g.L}^{-1}$ pour l'émulsion de référence.

Il est ainsi possible de conclure qu'il ne semble pas y avoir de contractions de volume entre la mesure et le résultat des équations théoriques. Ceci vérifie le fait que les contractions de volume entre deux liquides non miscibles sont souvent négligeables.

III.3.2 Répétabilité et reproductibilité d'une émulsion formulée en tube

Pour tester la répétabilité des émulsions formulées en tube, une crème H/E, typique et stable, de composition suivante : H : 10% (IPP)/ TA : 5% (P80+GMS)/ E : 85% (Eau+CETD®2050), a été réalisée 10 fois par un même opérateur. Des mesures des propriétés mécaniques et électriques sont ensuite réalisées 24h, après formulation et ajustement du pH, conformément au protocole décrit au Chapitre II.

Le pH des tubes est égal à $5,21 \pm 0,19$. La conductivité macroscopique n'a pas été relevée, mais les tubes ont été analysés par impédancemètre RF. Pour les dix tubes, la

variation du rapport $\frac{\sigma}{\varepsilon\omega}$ est faible et reste dans le domaine de l'erreur de mesure avec en moyenne $0,040 \pm 4.10^{-3}$.

Les analyses rhéologiques ont également été réalisées à différentes échelles. En rhéologie ultrasonore quatre fréquences ont été sondées : 15, 25, 35 et 45 MHz. Que ce soit les coefficients de structure α ou les viscosités apparentes η_{app} observées pour les différentes fréquences, on obtient une bonne répétabilité. Il en est de même pour les mesures en rhéologie basse fréquence (cône/plan) de l'angle de perte mécanique G''/G' ainsi que de la limite d'élasticité (yield point).

Fréquence	α	$\eta_{app} (mPa.s)$	$\frac{G''}{G'}$	yield point (Pa)
1Hz	-	-	$0,35 \pm 0,02$	$5,25 \pm 0,31$
15 MHz	$0,82 \pm 0,04$	$2,15 \pm 0,11$	-	-
25 MHz	$0,85 \pm 0,05$	$2,22 \pm 0,13$	-	-
35 MHz	$0,86 \pm 0,06$	$2,30 \pm 0,15$	-	-
45 MHz	$0,88 \pm 0,07$	$2,23 \pm 0,17$	-	-

Tableau 2. Étude de répétabilité des propriétés viscoélastiques multiéchelles d'une émulsion typique

Quelle que soit la méthode de mesure utilisée, les écart-types sont inférieurs à 8%, ce qui est représentatif d'une bonne répétabilité de la formulation.

Pour évaluer la reproductibilité de la formulation d'émulsions en tubes, deux manipulateurs ont chacun formulé trois crèmes de compositions différentes dix fois (conformément au protocole décrit au Chapitre II). Les compositions des 3 crèmes sont :

- Composition A : H : 10% (IPP)/ TA : 5% (P80+GMS)/ E : 85% (Eau + CETD®) (crème stable H/E),
- Composition B : H : 35% (IPP)/ TA : 25% (P80+GMS)/E : 40% (Eau + CETD®) (instable),
- Composition C : H : 25% (IPP)/TA : 70% (P80+GMS)/E : 5% (Eau + CETD®) (stable E/H).

Chacun des tubes a été laissé en stockage 24 heures à 25°C avant d'être analysé organoleptiquement uniquement par souci de gain de temps. Quatre descripteurs ont été observés : la solidité (de 0 : solide à 5 : liquide), la couleur (0 : blanc, 1 : jaune), l'opacité (0 : opaque à 5 : transparent) et le nombre de phases.

Les résultats se rapportant aux trois compositions (20 échantillons par composition) et sont transcrits dans l'analyse en composantes principales (ACP).

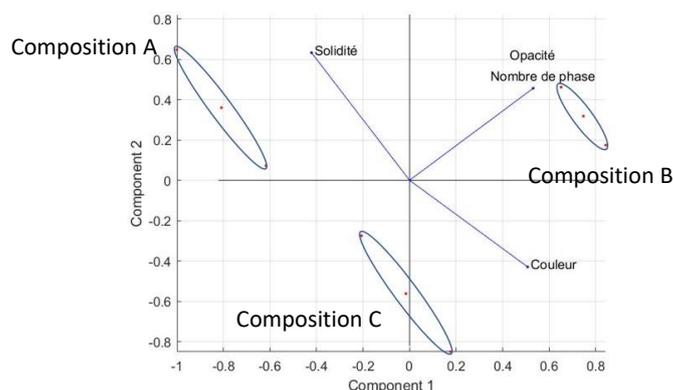


Figure 16. ACP de soixante tubes de trois compositions différentes réalisés par deux opérateurs différents.

On remarque trois zones correspondant aux trois compositions réalisées (A à gauche en haut, B à droite en haut et C au milieu en bas). Malgré la vingtaine de tubes opérés pour chaque composition, les zones sont clairement discriminées par composition permettant de bien isoler chacune des compositions, validant la méthode de lecture des tubes et indiquant une reproductibilité acceptable des formulations d'un opérateur à l'autre.

III.3.3 Ordre d'insertion de phases

Les émulsions peuvent être préparées de différentes manières. En raison de la présence des trois phases, six ordres d'insertion de phases sont possibles : H/E/TA, H/TA/E, E/H/TA, E/TA/H, TA/E/H, TA/H/E. Il est donc important de tenter de déterminer quel ordre semble donner les résultats les plus stables à différentes échelles.

Cette étude a été réalisée avec la composition H : 10% (IPP) / TA : 5% (P80+GMS) / E : 85% (Eau + CETD®), donnant une émulsion H/E. Chaque ordre a été réalisé en triplicata.

Même si les propriétés organoleptiques des six produits sont semblables (crème blanche, opaque et fluide), l'ordre de phase change la structure de l'émulsion et donc doit impacter la stabilité.

III.3.3.a. Effet des ordres d'insertion sur les propriétés mécaniques

La rhéologie basse fréquence, confirme le constat macroscopique organoleptique. Les mesures d'écoulement montrent que les six produits sont rhéofluidifiants pour une contrainte supérieure à $5,38 \pm 0,84$ Pa. Le balayage en déformation (à 1 Hz) met en évidence une limite de la région viscoélastique linéaire, pour laquelle G' et G'' sont constants (pour une contrainte $\tau = 0,42 \pm 0,04$ Pa). Le point de croisement des G' et G'' est à $12,02 \pm 0,82$ Pa pour $\tau = 19,77 \pm 2,68$ Pa.

Pour mettre en lumière les disparités structurelles, des mesures microrhéologiques sont nécessaires. Comme illustré dans la Figure 17, les résultats montrent que l'ordre d'insertion de phase a un impact sur les caractéristiques mécaniques à l'échelle mésoscopique.

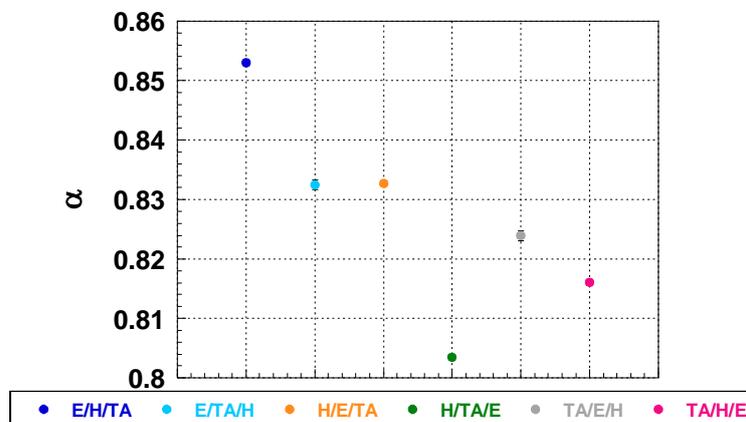


Figure 17. Suivi du coefficient de structure par rhéomètre ultrasonore à 15 MHz pour différents ordres d'introduction de phases à 25°C.

Les mesures microrhéologiques de α montrent des variations significatives comprises entre 0,86 et 0,80, soit un écart de $0,06 \pm 0,01$. Ces valeurs sont tout à fait conformes à celles attendues pour des émulsions. Rappelons que quand α diminue, l'émulsion gagne en structuration/consistance. Il apparaît que l'émulsion la moins rigide est E/H/TA (en bleu foncé) et la plus rigide est H/TA/E. **Au regard du seul critère α , l'émulsion H/TA/E semble avoir la meilleure « tenue ».**

En complément, la disparité des propriétés d'écoulement mésoscopiques observées (à 15 MHz – voir Figure 18) confirme l'impact de l'ordre d'insertion des phases sur la structure.

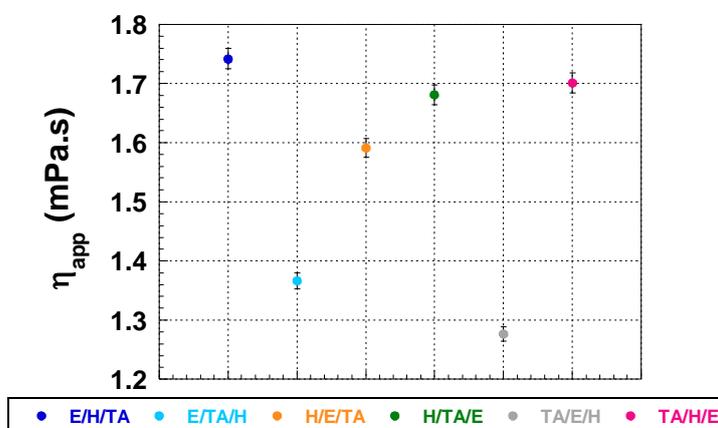


Figure 18. Suivi de la viscosité apparente par rhéomètre ultrasonore à 15 MHz pour différents ordres d'introduction de phases à 25°C.

A cette échelle d'investigation, le paramètre η_{app} renseigne sur la viscosité due en majeure partie à la phase continue s'écoulant entre les gouttelettes. On note que les émulsions pour lesquelles H a été introduit en dernier (ici présentées en bleu clair et gris) sont les moins visqueuses. Ce qui peut être un critère de choix en cosmétiques. Dans un contexte cosmétique, il peut être avantageux d'avoir une crème qui se « tienne » tout en permettant un écoulement suffisant (par exemple pour assurer une bonne pénétration cutanée).

III.3.3.b. Effet des ordres d'insertion sur les propriétés électriques

D'un point de vue électrique, les mesures à l'échelle macroscopique de pH et de conductivité macroscopique ne permettent aucune discrimination pour les six produits. Le pH et la conductivité mesurée à 1 kHz sont quasiment constants (pH = $5,20 \pm 0,20$ et $\sigma = 0,418 \pm 0,007$ mS/cm).

Au regard des enjeux de stabilité de ces émulsions, les variations des propriétés diélectriques par impédancemétrie radiofréquence peuvent être plus pertinentes, dans la mesure où elles traduisent, en partie, leur sensibilité aux variations environnementales liées aux mouvements browniens et électromagnétiques locaux. Le facteur de pertes diélectrique $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ des émulsions a donc été comparé en fonction de l'ordre d'insertion des phases (Figure 19).

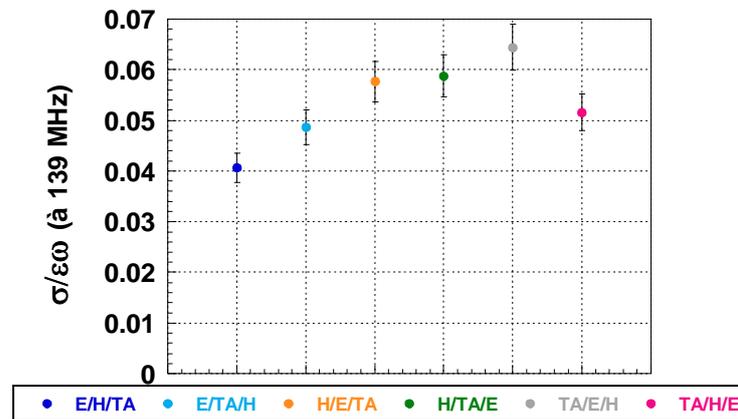


Figure 19. Suivi du rapport $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ par impédancemètre RF pour différents ordres d'introduction de phases à 25°C.

En considérant σ constant, plus le rapport $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ est grand, plus la permittivité, représentative de la polarisabilité du milieu, est faible. On constate ici que l'émulsion H/TA/E fait partie des valeurs de permittivité les plus faibles, ce qui signifie que du point de vue électrique, cet ordre d'insertion des phases réduit légèrement la sensibilité du milieu aux variations électriques extérieures.

En conclusion, ces résultats montrent que, tant du point de vue des propriétés mésoscopiques mécaniques qu'électriques, l'ordre d'insertion de phase a un impact structurel [39]. Il semble préconisé d'introduire les tensioactifs dans l'huile (ce qui semble logique aux vues de l'affinité de ces derniers), puis d'introduire l'eau, induisant une émulsion par inversion de phase. C'est ce procédé qui est justement appliqué en industrie, afin de favoriser la production de gouttelettes très fines et donc une meilleure stabilité [40], [41].

Lorsque la solubilité du tensioactif le permet, l'ordre H/TA/E, est celui qui sera privilégié par la suite.

III.3.4 Études ternaires macroscopiques par balayage rapide par FSM des compositions

Douze diagrammes ternaires sont réalisés avec trois huiles (IPP, huile minérale et huile de tournesol) et quatre tensioactifs (P80 et Brij® O20 de HLB identique, et GMS et Brij®93 de HLB identique), dans des tubes à essai, pour réaliser un balayage rapide des combinaisons. Ceux-ci ont été formulés selon le protocole énoncé au Chapitre II et préparés aléatoirement conformément à la méthode FSM développée.

Une analyse organoleptique est d'abord réalisée pour étudier macroscopiquement la stabilité des émulsions. Dans la suite de ce travail, les points rouges correspondront à des émulsions instables (suintantes, hétérogènes ou présentant plus d'une phase), les points verts correspondront à des émulsions blanches opaques stables et les points orange correspondront à des émulsions « autres » stables (jaunes) ou des gels. Il est possible de se référer à l'Annexe A concernant les diagrammes ternaires de Winsor.

III.3.4.a. Compositions selon le pH

Lors des premiers essais, il a été important de vérifier le pH de travail. Pour cette étude, j'ai décidé de suivre l'évolution du diagramme de compositions A : IPP/P80+GMS/Eau+CETD® pour trois valeurs de pH : 4,00, 5,50 et 7,50 (Figure 20). Ces valeurs de pH ont été choisies, afin de correspondre aux différents états de gélification observés dans l'étude précédente (respectivement pas d'ajustement de pH, post gélification et pH élevé).

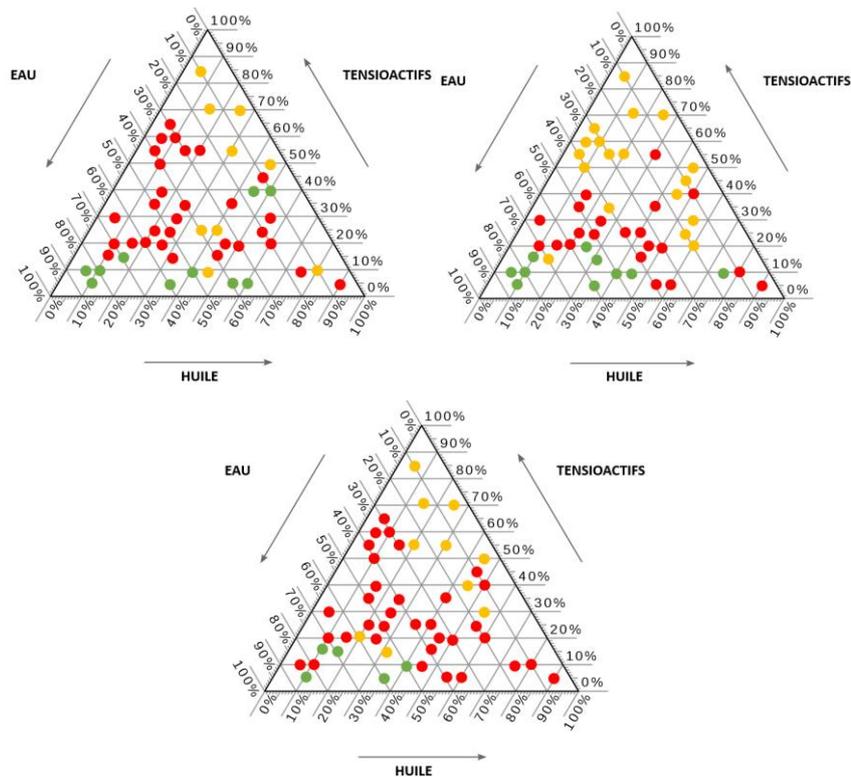


Figure 20. Suivi de l'évolution de stabilité du diagramme de compositions A (IPP/P80+GMS/Eau+CETD®) pour trois pH de gauche à droite : pH = 4,00, pH = 5,50 et pH = 7,50 à J.+1.

On note que lorsque la gélification a déjà eu lieu ($\text{pH} > 5$), l'apport excessif en ions favorise la déstabilisation de l'émulsion. Le surplus de triéthanolamine interagit directement avec les autres composants voire désavantage la répulsion électrique du gélifiant.

III.3.4.b. Comparaison selon la température de stockage

La température de stockage constitue également un facteur important lors du suivi de stabilité. Le diagramme de compositions A est suivi sur trois températures de stockage différentes (4°C , 25°C et 45°C) sur 24 heures au $\text{pH} = 5,50$ (Figure 21).

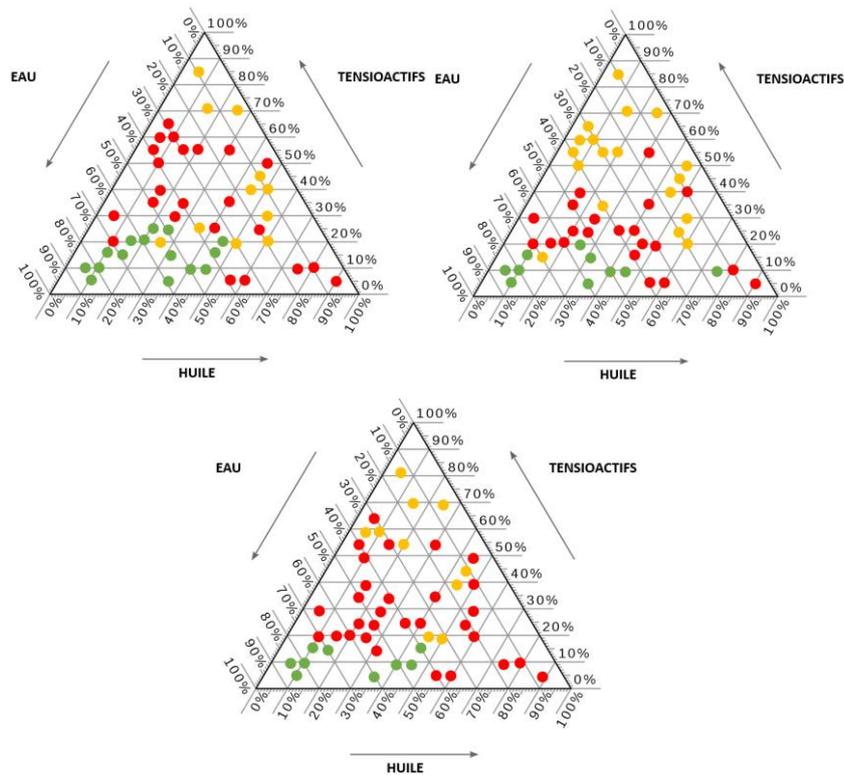


Figure 21. Suivi de l'évolution de stabilité du diagramme de compositions A (IPP/P80+GMS/Eau+CETD®) pour trois températures de stockage de gauche à droite : 4°C, 25°C et 45°C à J₀+1.

On observe de gauche à droite la diminution du nombre de points verts (stables, de 15 à 9 points vert) au profit des points rouges (instables, de 23 à 30 points rouges), ce qui va de pair avec l'augmentation de la température de stockage, conformément à l'équation d'Arrhenius. Celle-ci relie la cinétique de réaction à la température. Ainsi, si une crème est amenée à déphaser, elle le fera d'autant plus vite que sa température de stockage augmente. Cependant, il faut aussi noter l'évolution des points orange (stables, principalement composés d'huile, 11, 18 et 10 points). En effet, l'IPP gèle en dessous de 13°C, ce qui peut favoriser la déstabilisation de certaines crèmes (crémage accéléré si la quantité de tensioactif est importante). A 45°C, l'huile risque de s'oxyder plus rapidement et il y a donc plus de déphasage. Enfin, à faible quantité de tensioactifs, il y a un plus grand risque d'instabilité (point rouge).

III.3.4.c. Comparaison des douze diagrammes de compositions

L'ensemble des diagrammes de compositions est réalisé à un pH de 5,50 pour pouvoir être comparé à ceux précédemment formulés. La température de stockage est dans cette étude de 25 °C. La Figure 22 présente les diagrammes ternaires des compositions suivantes :

<i>A : IPP/P80+GMS/Eau+CETD®2050,</i>	<i>G : HM/P80+Brij®93/Eau+CETD®2050,</i>
<i>B : IPP/Brij® O20+GMS/Eau+CETD®2050,</i>	<i>H : HM/Brij® O20+Brij®93/Eau+CETD®2050,</i>
<i>C : IPP/P80+Brij®93/Eau+CETD®2050,</i>	<i>I : HT/P80+GMS/Eau+CETD®2050,</i>
<i>D : IPP/Brij® O20+Brij®93/Eau+CETD®2050,</i>	<i>J : HT/Brij® O20+GMS/Eau+CETD®2050,</i>
<i>E : HM/P80+GMS/Eau+CETD®2050,</i>	<i>K : HT/P80+Brij®93/Eau+CETD®2050,</i>
<i>F : HM/Brij® O20+GMS/Eau+CETD®2050,</i>	<i>L : HT /Brij® O20+Brij®93 /Eau+CETD®2050.</i>

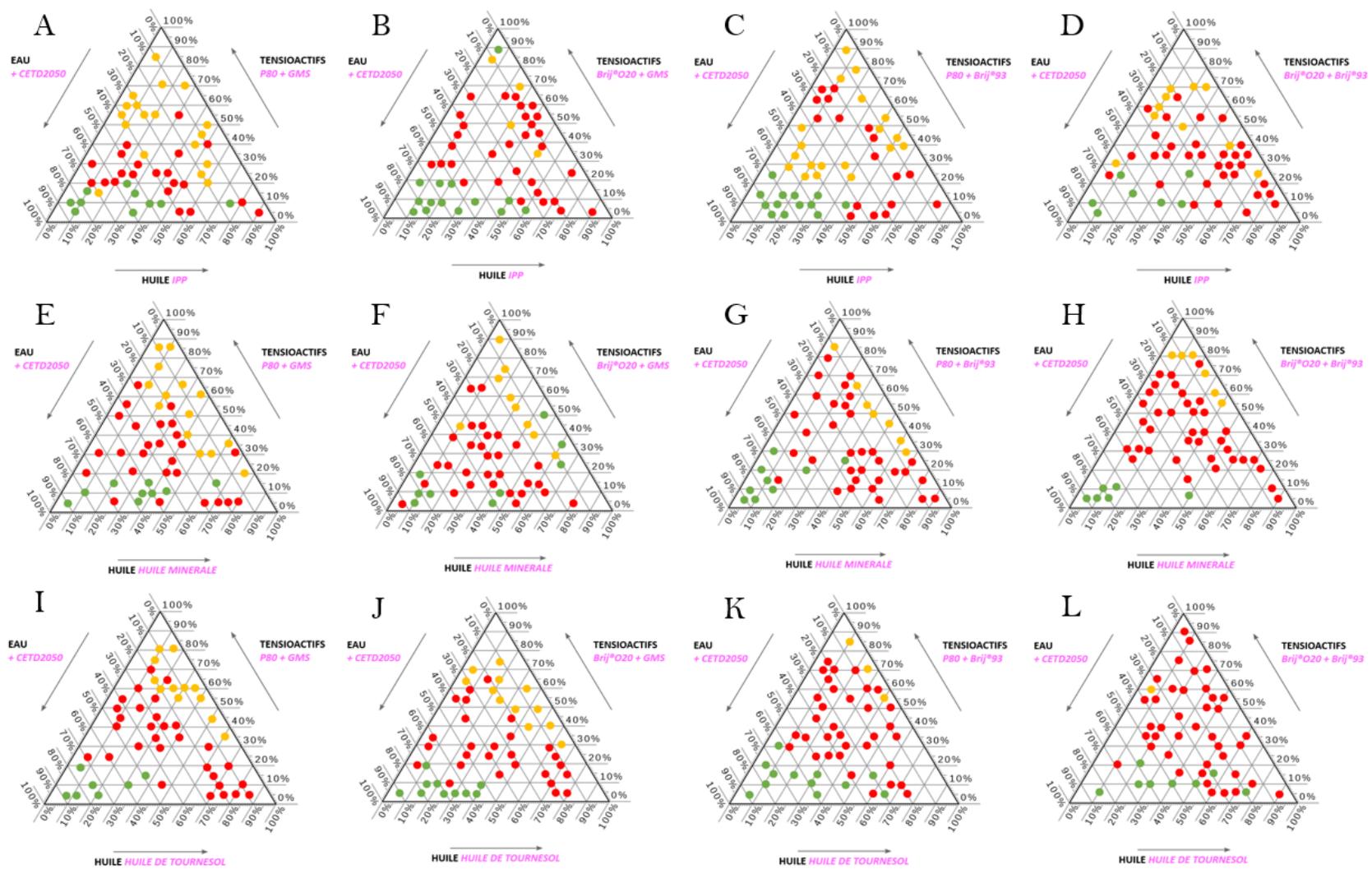


Figure 22. Douze diagrammes de compositions de pH identique (pH 5,50) au bout de 24h de stockage à 25°C

Plusieurs conclusions découlent de ce premier balayage de composition.

- Le choix de l'huile a un impact sur l'étendue des zones de stabilité des diagrammes et ceci quel que soit le couple de TA utilisé. Il en va de même pour le choix du couple de TA, mais avec un effet moindre toutefois. Le choix des matières premières impacte donc les caractéristiques du produit fini par possible modification du HLD [42].
- Pour une composition en tensioactifs semblable, on note le fort impact du choix de l'huile sur la stabilité d'un point.
- L'huile de tournesol conduit à une meilleure démarcation des zones de stabilité.
- Le Polysorbate 80 conduit à moins de points instables que le Brij® O20, dans des conditions de compositions semblables par ailleurs (pour un HLB identique à 15).
- Le Brij®93 est plus facile à manipuler que le Glycérol stéarate, le premier est liquide tandis que le second est solide. Cela permet de diminuer l'erreur lors du prélèvement et d'améliorer la répétabilité.

III.3.4.d. Étude préliminaire de la cinétique de démixtion et de l'effet de l'émulsification sur la stabilité

Afin de faire une première étude préliminaire sur l'effet de l'étape d'émulsification, par agitation contrôlée, sur la stabilité, une première étude de stabilité moyen/long terme, sans émulsification (simple mise en contact) et sans gélification, a été réalisée pour quatre diagrammes de compositions à pH = 4,00 :

A : IPP/P80+GMS/Eau+CETD®2050,

C : IPP/P80+Brij®93/Eau+CETD®2050,

I : HT/P80+GMS/Eau+CETD®2050,

K : HT/P80+Brij®93/Eau+CETD®2050.

La simple mise en contact ne suffit généralement pas pour avoir une stabilité long terme. La démixtion inéluctable des émulsions peut donc être généralement observée assez rapidement. On peut néanmoins intuitivement imaginer qu'une émulsion qui reste stable quelques mois sans étape d'émulsification est une émulsion intéressante. L'évolution de la stabilité de ces formulations est donc analysée, après une mise en incubation pendant 6 mois à 25°C. La Figure 23 synthétise les résultats observés. On remarque, qu'à J₀+6 mois, l'émulsion A reste stable dans une zone de compositions relativement grande. Seule une fine

zone d'émulsions C à forte concentration en tensioactifs est constatée, ainsi qu'une émulsion H/E de composition H : 10%/TA : 10%/E : 80%.

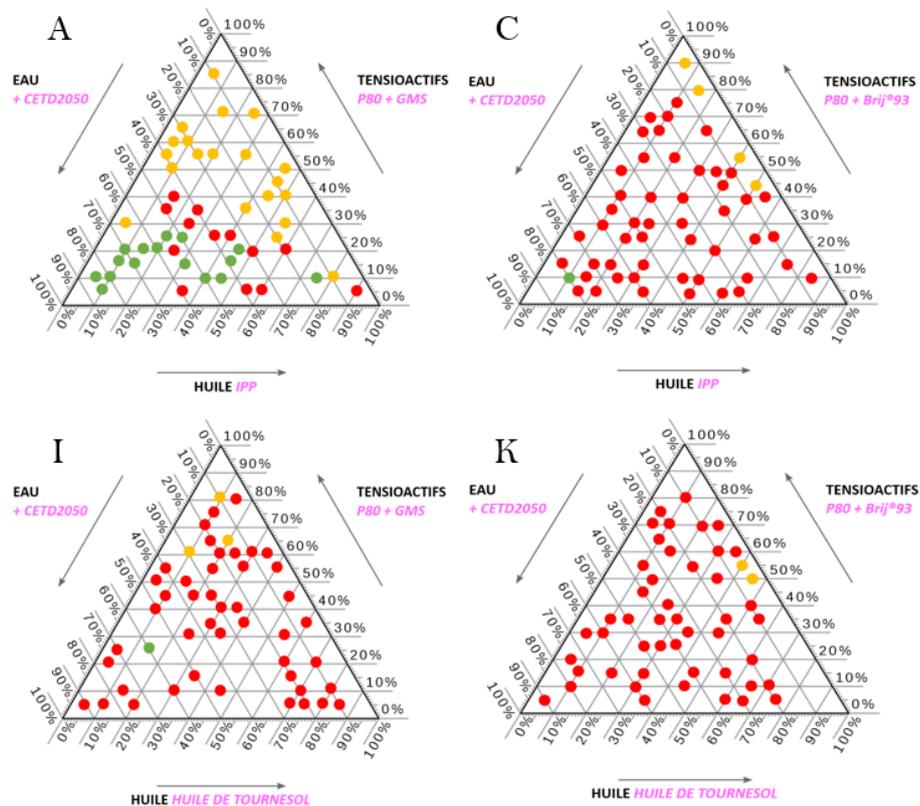


Figure 23. De gauche à droite et de haut en bas : diagrammes de Winsor (mise en contact des matières premières) A, C, I et K stockés 6 mois à 25°C à pH 4,00.

Si l'on étudie l'effet de l'émulsification sur la stabilité de cette composition A, on peut noter la ressemblance des diagrammes en terme de zones de stabilité (Figure 24). Cette figure synthétise l'analyse de la stabilité des compositions A non-émulsifiées et stockées 6 mois à 25°, avec les compositions analogues émulsifiées et analysées après 24h à 25°C.

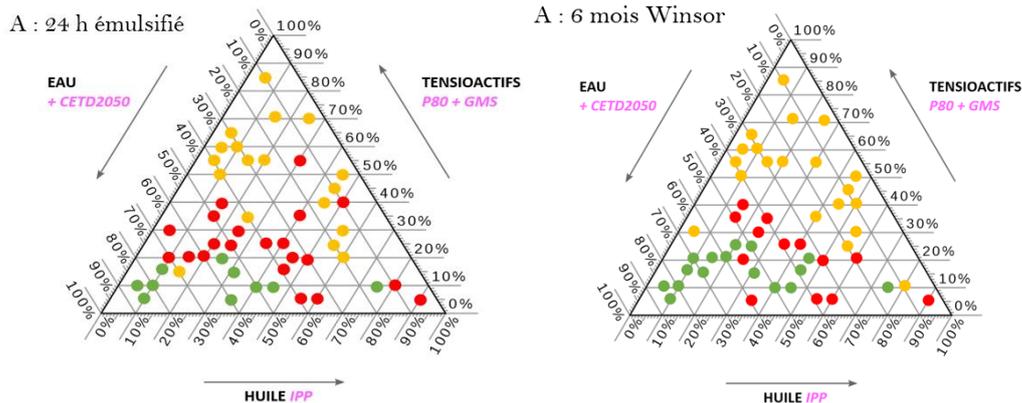


Figure 24. Comparaison entre deux diagrammes A : émulsifié à pH 5,50 et resté 24h à 25°C (à gauche) et non-émulsifié à pH 4,00 resté 6 mois à 25°C (à droite).

En comparant les zones d'instabilité, l'émulsification à très haute vitesse (avec le vortex) semble avoir accéléré les phénomènes d'instabilité pour les formulations instables. Pour ce qui concerne les zones de stabilité, elles restent semblables a priori. Un point remarquable est à noter dans les deux cas à 75% d'IPP, 10% de TA et 15% d'eau. Il sera plus amplement étudié dans le Chapitre IV.

En revanche, pour les formulations C (Figure 25), l'étape d'émulsification joue un rôle stabilisant.

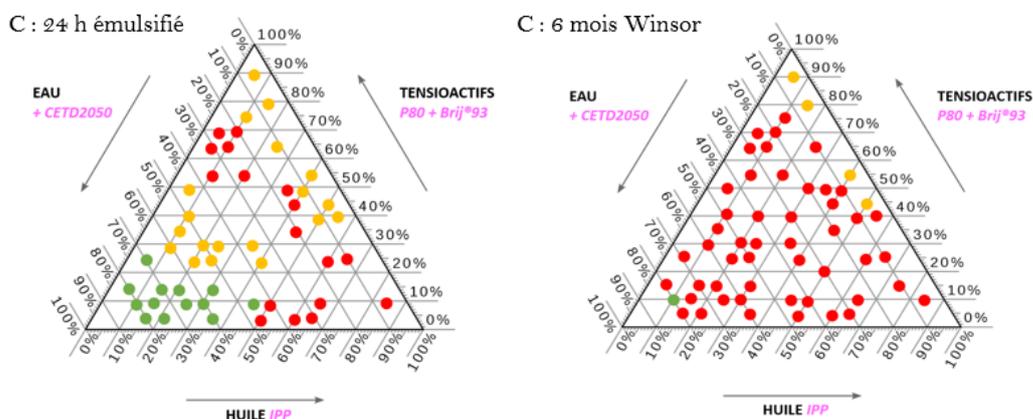


Figure 25. Comparaison entre deux diagrammes de compositions C : émulsifié à pH 5,5 et resté 24h à 25°C (à gauche) et non-émulsifié à pH 4,00 resté 6 mois à 25°C (à droite).

Contrairement au diagramme de compositions A, les zones de stabilité observées de compositions C post émulsification sont considérablement améliorées. Bien que plus pratique d'utilisation car liquide, le Brij®93 est moins efficace que le GMS pour stabiliser les émulsions. Le même constat est fait sur la Figure 26 pour les compositions I et la Figure 27 pour les compositions K.

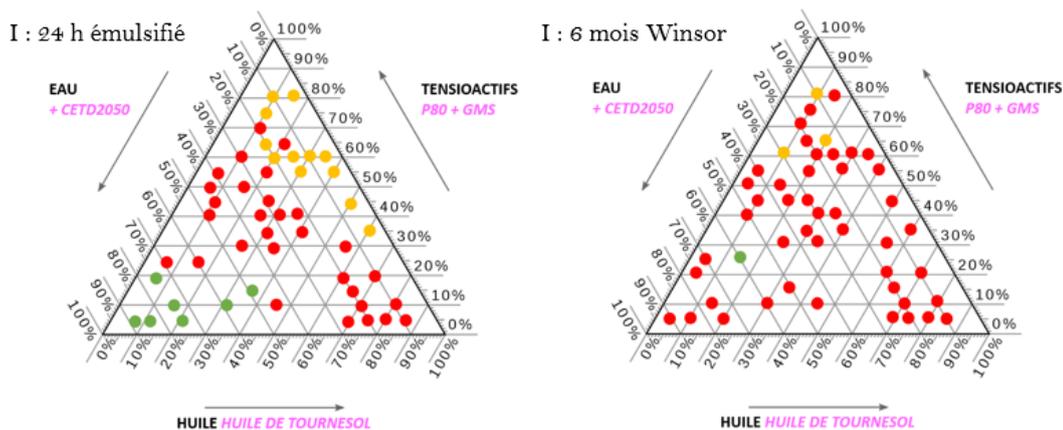


Figure 26. Comparaison entre deux diagrammes de compositions I : émulsifié à pH 5,5 et resté 24h à 25°C (à gauche) et non-émulsifié à pH 4,00 resté 6 mois à 25°C (à droite).

En comparant les différentes études, l'huile de tournesol semble beaucoup moins stable dans le temps, après émulsification, que l'IPP. Cela peut être dû à sa composition plus complexe. La présence de nombreux acides gras peut être sujette à des altérations (oxydation). De même, l'usage d'un tensioactif liquide (Brij®93) au lieu de solide (GMS) donne des émulsions moins stables.

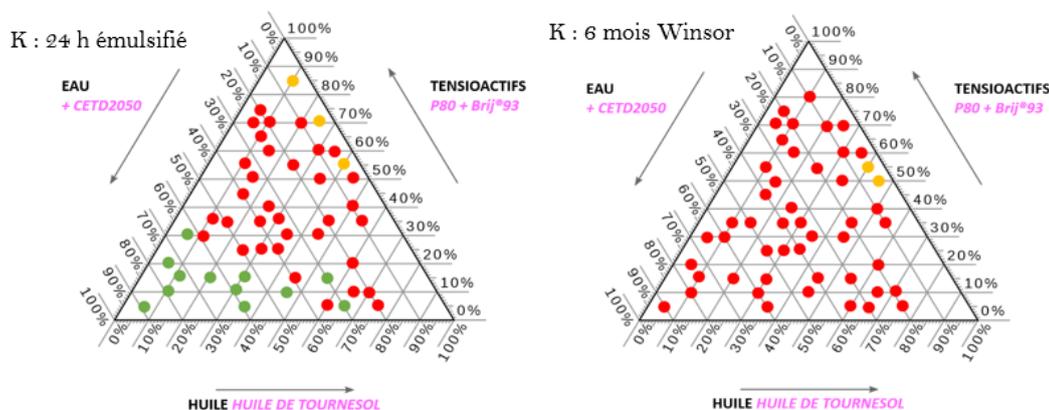


Figure 27. Comparaison entre deux diagrammes de compositions K : émulsifié à pH 5,50 et resté 24h à 25°C (à gauche) et non-émulsifié à pH 4,00 resté 6 mois à 25°C (à droite).

En ce qui concerne la comparaison des diagrammes non-emulsionnés, on peut étudier le nombre de phases observées après démixtion au bout de 6 mois (Figure 28). Les points colorés correspondent au nombre de phases :

- 1 phase
- 2 phases
- 3 phases
- Hétérogène
- Incertaine

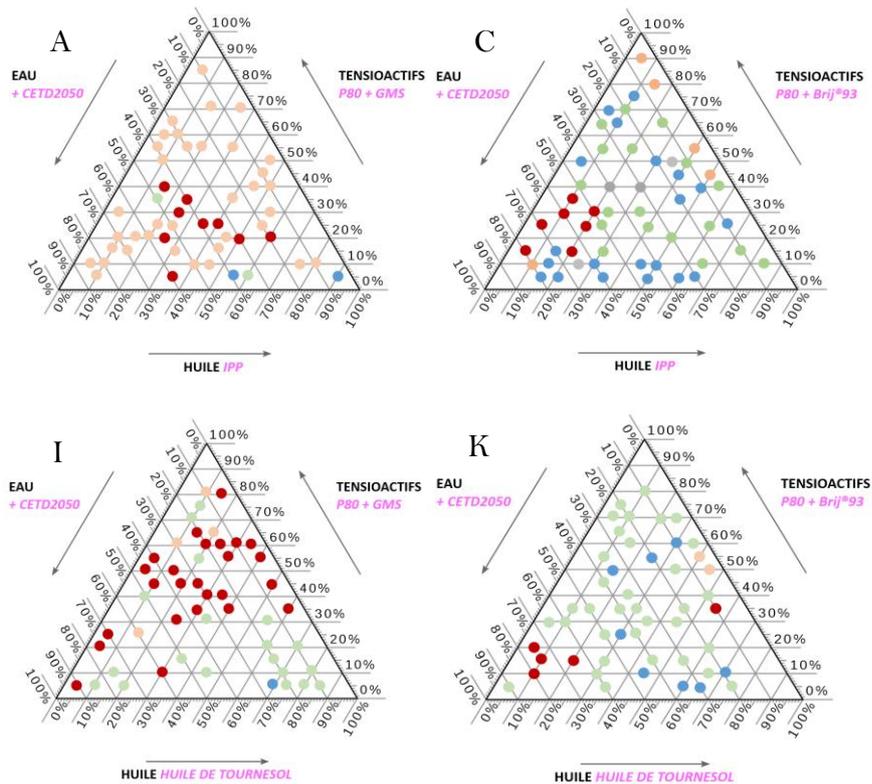


Figure 28. De gauche à droite et de haut en bas, les diagrammes de Winsor : A, C, I et K.

Les diagrammes de Winsor obtenus sont loins des diagrammes théoriques idéaux (Winsor I, II ou III) obtenus pour les microémulsions. Le premier (A) contient majoritairement des émulsions stables (1 phase), le second (C) est principalement composé de 2 et 3 phases, le troisième (I) est compliqué à lire car les émulsions sont hétérogènes mais sans déphasage net, enfin, le quatrième (K) est principalement composé d'émulsions à deux phases. On confirme donc que l'huile de tournesol conduit à plus d'hétérogénéité, tandis que le Brij®93 donne plus de déphasages nets après 6 mois. Cependant, pour ces quatre diagrammes de compositions, on peut obtenir des émulsions contenant trois phases : il s'agirait donc de Winsor III, par analogie.

III.3.4.e. Effet de la qualité de la matière première sur la stabilité

Afin de vérifier la véracité et la reproductibilité des observations réalisées, il est important de vérifier les évolutions des zones de stabilité pour un même diagramme, selon les matières premières pouvant varier de numéro de lot, voire de fournisseurs.

Les compositions A, C, I et K ont donc été reproduites avec de nouveaux lots de matières premières (Figure 29).

A : IPP/P80+GMS/Eau+CETD®2050,

C : IPP/P80+Brij®93/Eau+CETD®2050,

I : HT/P80+GMS/Eau+CETD®2050,

K : HT/P80+Brij®93/Eau+CETD®2050

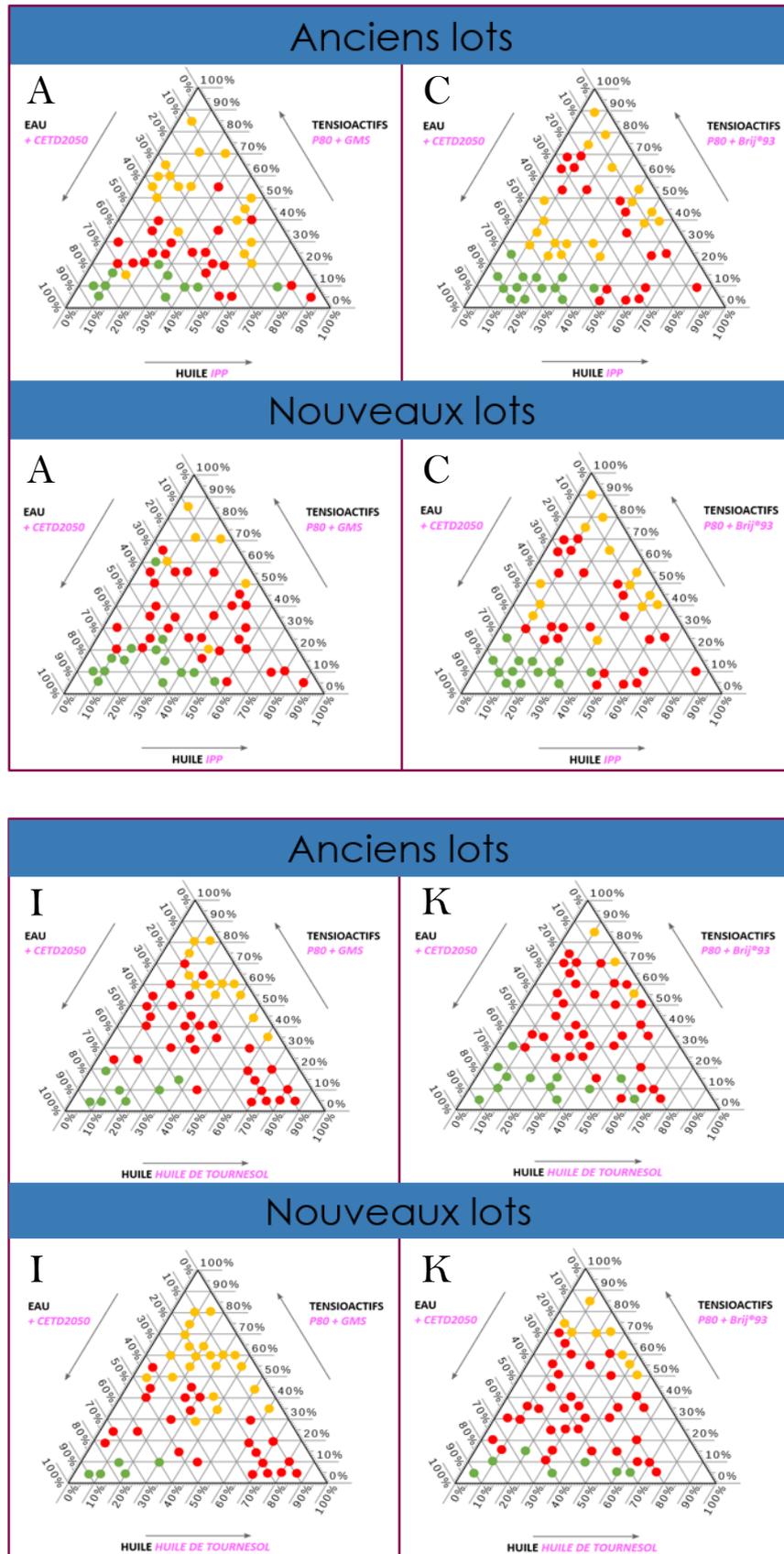


Figure 29. Suivi de la répétabilité des diagrammes de compositions A, C, I et K avec différents lots de matières premières.

En dehors de quelques points dans la zone d'instabilité, notamment sur le diagramme A (IPP/GMS+P80/Phase aqueuse), l'interface Stable – Instable reste définie de la même manière. Il est ainsi possible de conclure sur la reproductibilité satisfaisante des résultats, qui est acceptable d'un lot de matière première à l'autre.

Malgré ce constat nous étudierons la stabilité de mêmes lots de matières premières pour l'ensemble des formulations.

III.3.4.f. *Caractérisation de la limite de formulation stable/instable : deuxième étape de choix des compositions d'étude pour la montée en échelle*

Afin de mieux identifier les conditions limites de concentration, qui amènent une émulsion à devenir instable, l'analyse de ces quatre diagrammes de compositions est affinée par une étude de combinaisons supplémentaires, aux frontières entre les zones de crèmes instables (points rouges) et de crèmes stables étudiées (points verts). Les diagrammes de la Figure 30 montrent les zooms d'étude réalisés.

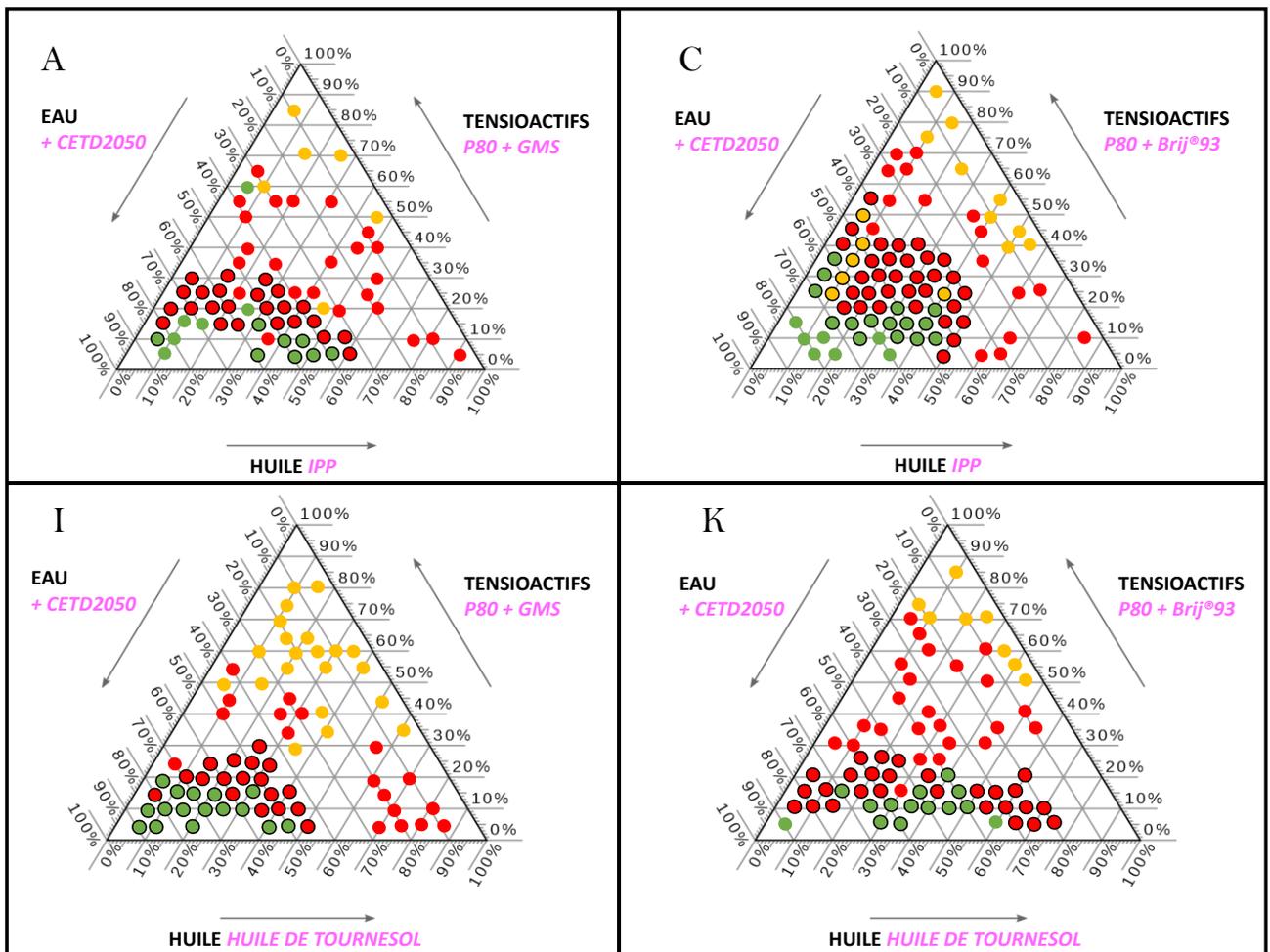


Figure 30. Précision des zones de stabilité des émulsions. Les points réitérés sont entourés en noir.

La démarcation entre la frontière Instable (rouge) et Stable (vert) est ici mieux définie. Ces diagrammes confirment les conditions pour l'obtention d'émulsions H/E stables organoleptiquement, avec des proportions de tensioactifs régulées pour éviter une déstabilisation anticipée. Pour les fortes concentrations d'huile, on peut noter des zones de stabilité nécessitant plus de tensioactifs.

III.3.5 Impact sur l'apparence de l'émulsion

Comme l'apparence de l'émulsion, notamment liée à la couleur et à l'opacité, dépend de la concentration de la phase dispersée et de la taille des gouttelettes [43], il est intéressant de garder ces grandeurs comme descripteurs. De même, les descripteurs « solidité, épais, gras et crémeux » sont ceux qui se rapprochent le plus de la perception sensorielle de la viscosité d'une émulsion [44]. Ici, la perception de la viscosité est liée à la forme physique du tensioactif, qui va rendre plus ou moins liquide l'émulsion. Lors de l'usage du GMS, les émulsions ont tendance à avoir un rendu crémeux voire pâteux, tandis que l'usage de Brij®93 ne donne que des émulsions liquides voire très liquides.

Afin de simplifier la lecture et la mise en lien des différents diagrammes observés, des Analyses en Composantes Principales des descripteurs suivants ont été réalisées : Le nombre de phases (1 ou 2 ou 3), l'aspect granuleux (0 : non / 1 : oui), l'opacité (de 0 : opaque à 5 : transparent), couleur (-1 : transparent, 0 : blanc et 1 : jaune) et la solidité (de 0 : solide à 5 : liquide).

Pour la composition A, trois zones peuvent clairement être délimitées, par ACP (Figure 31).

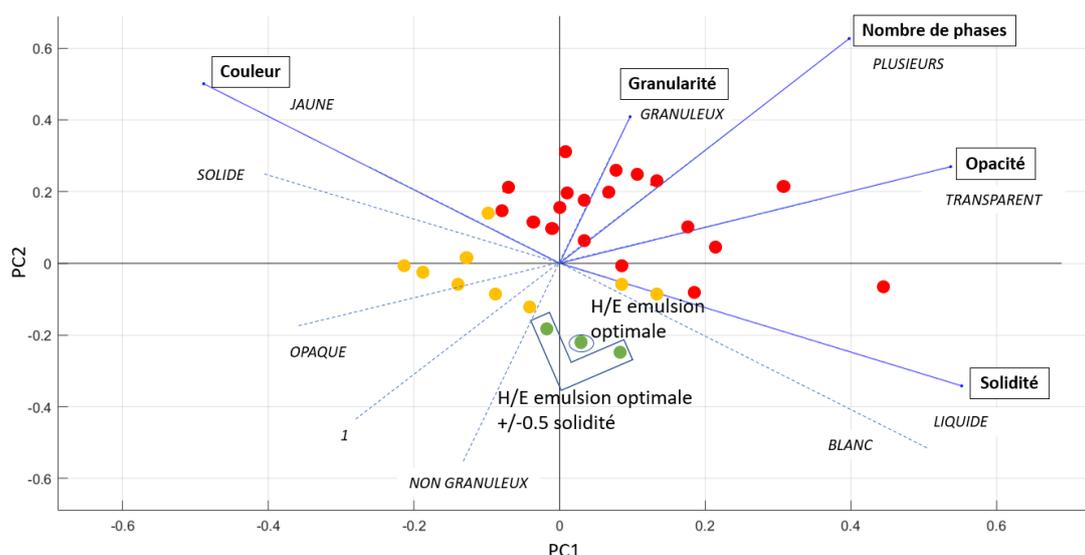


Figure 31. ACP du diagramme A (IPP/P80+GMS/Eau+CETD®2050).

La première zone (verte) correspond aux émulsions stables, la deuxième (orange) correspond aux autres mélanges potentiellement stables et la dernière (rouge) correspond aux mélanges instables. On confirme par cette étude que la solidité et la couleur sont des facteurs dépendants des tensioactifs utilisés car ils sont solides à température ambiante et légèrement jaunes. En revanche, un ajout d'huile risque d'accroître le nombre de phases et donc l'instabilité ainsi que l'opacité. Les solutions stables (orange) ont tendance à être visqueuses et de couleur peu contrôlable.

Pour les composés C, les tensioactifs sont liquides et jaunes, ce qui explique que l'augmentation des tensioactifs favorise l'obtention de crème plus liquides et colorées. Cette fois la granularité est directement proportionnelle à la quantité d'huile ajoutée. (Figure 32).

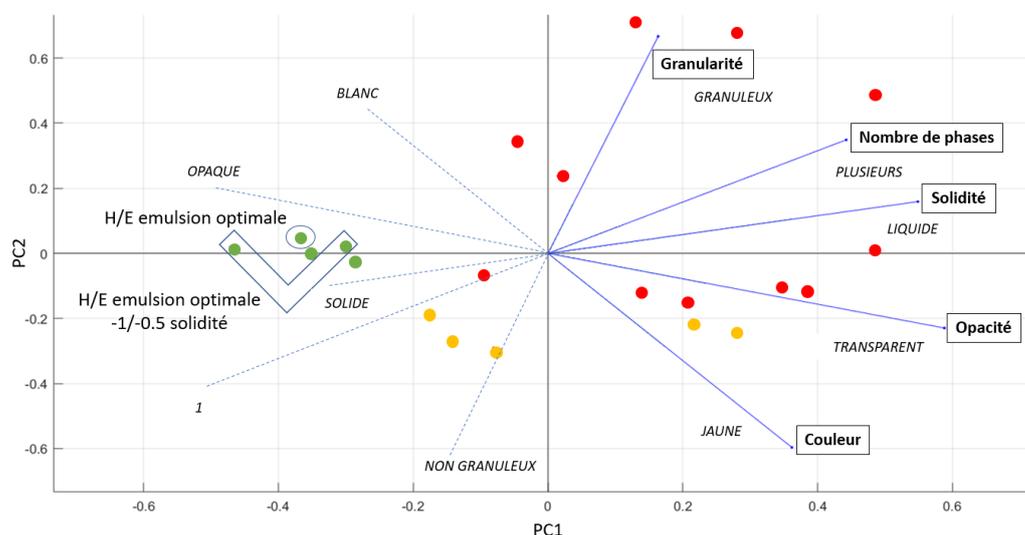


Figure 32. ACP du diagramme C (IPP/P80+Brij®93/Eau+CETD®2050).

La zone de stabilité (verte) correspond à une émulsion blanche et fluide.

Pour les composés I on remarque que la zone de stabilité des émulsions étudiées est séparée en deux (Figure 33). Si l'on se base sur ces critères organoleptiques, il y a donc un risque lors de la montée en échelle qu'une déstabilisation imprévue apparaisse.

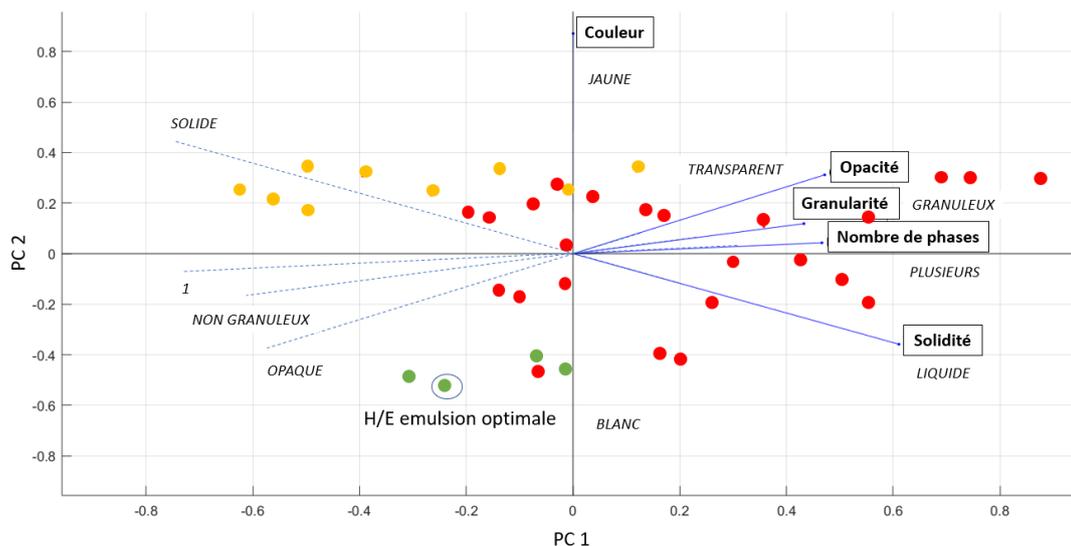


Figure 33. ACP du diagramme de compositions I (HT/P80+GMS/Eau+CETD®2050).

Les tensioactifs étant, dans ce cas, à l'état solide initialement, il n'est pas aberrant de voir une augmentation de la solidité du mélange si la quantité de tensioactifs augmente. On note que l'augmentation de la quantité d'huile entraîne néanmoins une augmentation de l'opacité, de la granularité et du nombre de phases. La zone de stabilité (verte) suppose donc une grande proportion d'eau, ce qui induira une coloration des mélanges tendant vers le blanc.

Enfin pour les composés K la zone d'instabilité est très étendue (Figure 34).

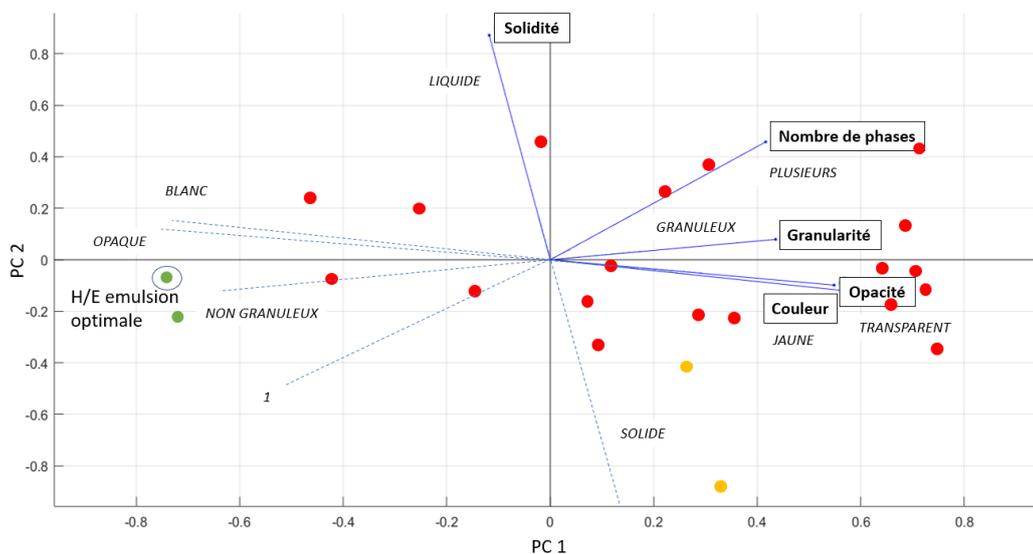


Figure 34. ACP du diagramme de composition K (HT/P80+Brij®93/Eau+CETD®2050).

Parmi les émulsions stables, seule la solidité varie légèrement. Le nombre de phase va principalement dépendre de la quantité d'eau, de même que la granularité, la couleur et l'opacité. Seule la solidité des émulsions va être liée aux tensioactifs.

En résumé :

Diagramme	TA	H	E	Observations et conditions
A	Polysorbate 80 (P80) + Glycérol MonoStéarate (GMS) Mélange solide jaune	Isopropyl palmitate (IPP) Liquide transparent	Eau + CETD® 2050 Liquide blanc	* Opacité ↗ si E ↗ * Solidité et couleur jaune ↗ si TA ↗ (car TA colorés) * Nombre de phase ↗ si H ↗ (car la fraction volumique augmente)
C	Polysorbate 80 (P80) + Brij®93 Mélange liquide jaune	Isopropyl palmitate (IPP) Liquide transparent		* Opacité ↗ si E ↗ * Solidité ↘ si TA ↗ (car TA liquide) * Granularité ↗ si H ↗ * Couleur jaune ↘ si TA ↘ (car TA colorés)
I	Polysorbate 80 (P80) + Glycérol MonoStéarate (GMS) Mélange solide jaune	Huile de tournesol (HT) Liquide jaune		* Opacité ↗ si H ↘ * Solidité ↗ si TA ↗ (car TA solides à température ambiante) * Nombre de phases et granularité ↗ si H ↗ * Couleur jaune ↗ si E ↘ (car TA et H colorés)
K	Polysorbate 80 (P80) + Brij®93 Mélange liquide jaune	Huile de tournesol (HT) Liquide jaune		* Opacité et couleur jaune ↗ si la quantité de phase dispersée est supérieure à la phase continue * Granularité ↘ si E ↗ * Nombre de phases ↗ si E ↘ (car la fraction volumique augmente)

Tableau 3. Tableau récapitulatif des observations sur les ACP A, C, I et K.

Ce sont ces zones qui seront plus amplement étudiées dans le Chapitre V dans le suivi de stabilité.

III.4 Conclusion

L'optimisation de la stabilité des émulsions suppose de tenir compte d'un grand nombre de grandeurs d'influences, même pour une émulsion simple eau-huile-tensioactifs. Une réelle stratégie de caractérisation multidimensionnelle est alors nécessaire pour espérer faire des émulsions stables, reproductibles, à grande échelle. La stratégie méthodologique de caractérisation préliminaire mise en place dans ce chapitre est synthétisée dans ce graphique.

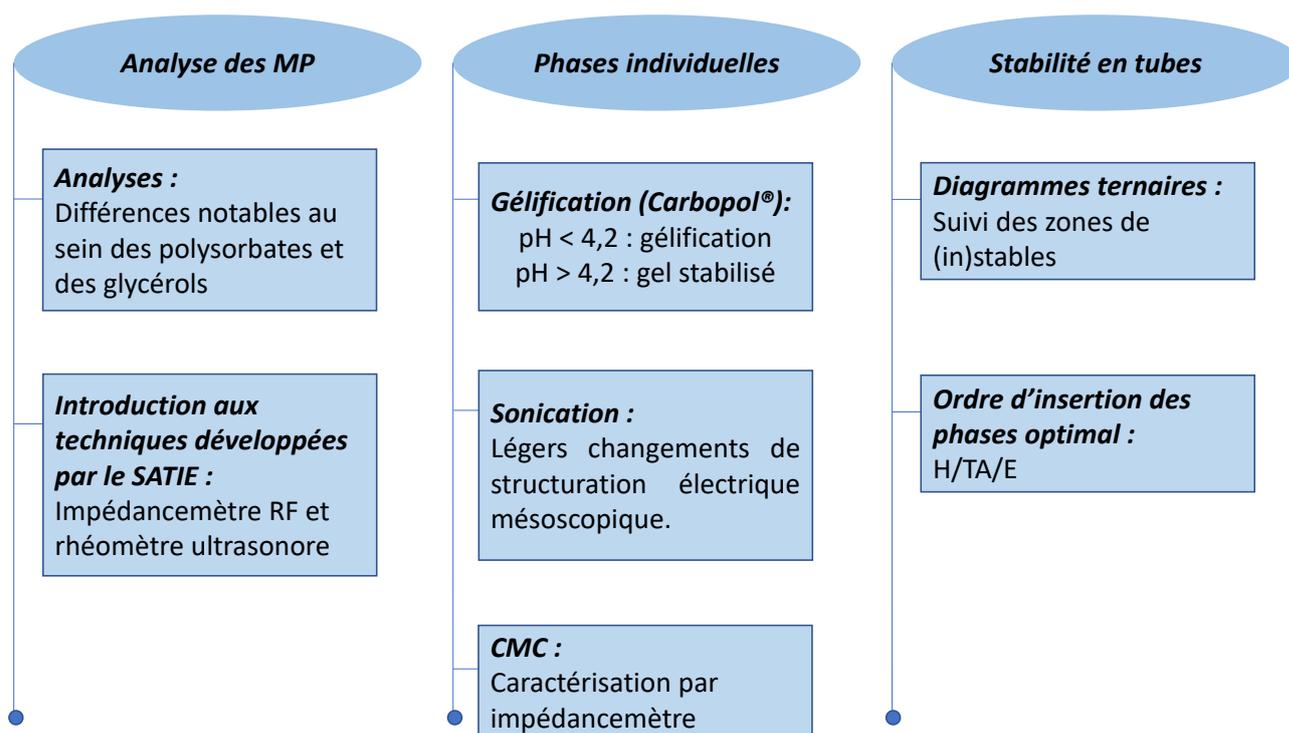


Figure 35. Graphique récapitulatif du Chapitre III.

L'un des fils conducteurs a été de déterminer les échelles de caractérisation et les méthodes associées pertinentes, pour étudier de manière optimisée un panel d'émulsions, faites dans des tubes à essai.

Le choix et l'influence de la qualité des matières premières sur le produit fini, et sa stabilité, sont bien sûr étudiés par cette approche. Une attention particulière a été également portée sur la répétabilité et la reproductibilité des procédés d'émulsification, mais également sur la manière de formuler (répétabilité entre lots de matières premières d'un même fournisseur, vérification de l'impact de l'ordre d'introduction des phases, etc.). L'influence de l'ordre d'insertion des phases, ainsi que leurs caractéristiques, est d'ailleurs étudiée pour la première fois à l'échelle mésoscopique.

Du point de vue électrique, l'intérêt de l'impédancemétrie RF pour évaluer sans contact les propriétés diélectriques a été démontré. Elle permet, par exemple, de mesurer précisément la CMC, quel que soit le type de phase d'insertion (eau, eau avec des polymères, ou huile). Outre les temps de mesure particulièrement courts (quelques minutes par concentration), son caractère non destructif et non invasif ainsi que sa sensibilité, rendent cette technique très importante pour caractériser les émulsions. Cette technique sera très utilisée dans les prochains chapitres.

De même, et d'un point de vue mécanique, la capacité de la microrhéologie ultrasonore à suivre l'évolution structurelle mésoscopique, voire microscopique, des émulsions a été démontrée pour la première fois. Dans le même esprit, elle a permis de corrélérer les évolutions diélectriques aux évolutions structurelles.

Grâce à ces analyses multiéchelles, multiphysiques, il a enfin été montré, que les conditions d'instabilité pouvaient être caractérisées de manière préventive.

Toutes ces études ont finalement servi à identifier les conditions limites de stabilité macroscopique des émulsions. Ce chapitre constitue une étape préliminaire essentielle d'analyse sur tubes, pour optimiser la stabilité des émulsions lors de la montée en échelle de la formulation.

III.5 Bibliographie du Chapitre III

- [1] J.-L. Salager, "Emulsion phase inversion phenomena," in *Emulsions and Emulsion Stability*, 2nd ed., T. and F. London, Ed. 2005, pp. 185–226.
- [2] U.S. National Library of Medicine : PubChem, "Isopropyl palmitate," 2022. .
- [3] H. A. Mudawi, M. S. M. Elhassan, and A. M. E. Sulieman, "Effect of frying process on physicochemical characteristics of corn and sunflower oils," *Food Public Heal.*, vol. 4, no. 4, pp. 181–184, 2014, doi: 10.5923/j.fph.20140404.0.
- [4] M. F. Jamil *et al.*, "Transesterification of mixture of castor oil and sunflower oil in millichannel reactor: FAME yield and flow behaviour," in *4th International Conference on Process Engineering and Advanced Materials*, 2016, pp. 378–384, doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.487.
- [5] S. A. Khodier, "Refractive index of standard oils as a function of wavelength and temperature," *Opt. Laser Tehnol.*, vol. 34, pp. 125–128, 2022, doi: 10.1016/s0030-3992(01)00101-3.
- [6] S. R. Choudhury, A. M. Bera, D. Chkaravorty, and M. Gopal, "Evaluation of physicochemical properties, and antimicrobial efficacy of monoclinic sulfur-nanocolloid," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 4, pp. 1–11, 2013, doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-013-1491-y>.
- [7] J. Coates, "Interpretation of infrared spectra, a practical approach," in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers, Ed. John Wiley & Sons Ltd, 2000, pp. 10815–10837.
- [8] Merck, "IR spectrum table & chart," 2020. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>. [Accessed: 07-Jan-2020].
- [9] W. P. Wuelfing, K. Kosuda, A. C. Templeton, A. Harman, M. D. Mowery, and R. A. Reed, "Polysorbate 80 UV/vis spectral and chromatographic characteristics - defining boundary conditions for use of the surfactant in dissolution analysis," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 41, pp. 774–782, 6AD, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.01.020>.
- [10] V. Gauthier, D. Desplan, S. Serfaty, M. Michiel, E. Caplain, and J.-Y. Le Hu erou, "Multi-frequency ultrasonic shear waves rheology for soft materials monitoring in cosmetics," in *2017 Cosmetic Measurements And Testing (COMET)*, 2017, doi:

<https://doi.org/10.1109/COMET.2017.8521464>.

- [11] B. H. Zimm, “Dynamics of polymer molecules in dilute solution: Viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss,” *J. Chem. Phys.*, vol. 24, no. 2, pp. 269–278, Feb. 1956, doi: 10.1063/1.1742462.
- [12] D. A. Berstad, B. Knapstad, M. Lamvik, P. A. Skjølsvik, K. Tørklep, and H. A. Øye, “Accurate measurements of the viscosity of water in the temperature range 19.5 - 25.5°C,” *Physica A*, vol. 151, pp. 246–280, 1988, doi: [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(88\)90015-5](https://doi.org/10.1016/0378-4371(88)90015-5).
- [13] O. O. Fasina and Z. Colley, “Viscosity and specific heat of vegetable oils as a function of temperature : 35°C to 180°C,” *Int. J. Food Prop.*, vol. 11, no. 4, pp. 738–746, 2008, doi: <https://doi.org/10.1080/10942910701586273>.
- [14] L. M. Diamante and T. Lan, “Absolute Viscosities of vegetable oils at different temperatures and shear rate range of 64.5 to 4835/s,” *J. Food Process.*, p. 6, 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/234583>.
- [15] G. A. Pereyra-Irujo, N. G. Izquierdo, M. Covi, S. M. Nolasco, F. Quiroz, and L. A. N. Aguirrezabal, “Variability in sunflower oil quality for biodiesel production: A simulation study,” *Biomass and Energy*, vol. 33, pp. 459–468, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.07.007>.
- [16] M. D. Marko, J. P. Kyle, Y. S. Wang, and E. J. Terrell, “Tribological investigations of the load, temperature, and time dependance of wear in sliding contact,” *PLoS One*, vol. 12, no. 4, 2017, doi: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0175198>.
- [17] J. Junge *et al.*, “Isopropyl palmitate as a viscosity-regulating lipid in cosmetic or dermatological emulsion preparations,” DE102011005176A1, 2011.
- [18] M. Spohner, “Dielectric properties of natural oils from different oilseeds,” in *23rd Conference STUDENT EEICT*, 2017, pp. 640–644.
- [19] I. Fofana, E. Gockenbach, and H. Borsi, “Challenge of mixed insulating liquids for use in high-voltage transformers, Part 1 : Investigation of mixed liquids,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 18, no. 3, pp. 18–31, 2002, doi: 10.1109/MEI.2002.1014964.
- [20] A. C. Braun *et al.*, “Predicting Critical Micelle Concentration and micelle molecular weight of polysorbate 80 using compendial methods,” *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 94, pp. 559–568, 2015, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpb.2014.12.015>.

- [21] D. M. Ćirin, M. M. Poša, V. S. Krstonošić, and M. L. Milanović, “Conductometric study of sodium dodecyl sulfate-nonionic surfactant (Triton X-100, Tween 20, Tween 60, Tween 80 or Tween 85) mixed micelles in aqueous solution,” *Hem. Ind.*, vol. 66, no. 1, pp. 21–28, 2012, doi: 10.2298/HEMIND110612059C.
- [22] K. Sliwa and P. Sliwa, “The accumulated effect of the number of ethylene oxide units and/or carbon chain length in surfactant structure on the nano-micellar extraction of flavonoids,” *J. Funct. Biomater.*, vol. 11, no. 57, 2020, doi: 10.3390/jfb11030057.
- [23] J. H. Clint, “Micellization of mixed nonionic surface active agents,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 71, no. 0, pp. 1327–1334, 1975, doi: <https://doi.org/10.1039/F19757101327>.
- [24] H. Lange and K. H. Beck, “Zur Mizellbildung in Mischlösungen homologer und nichthomologer Tenside,” *Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polym.*, vol. 251, no. 6, pp. 424–431, 1973, doi: <https://doi.org/10.1007/BF01498689>.
- [25] A. Patist, S. S. Bhagwat, K. W. Penfield, P. Aikens, and D. O. Shah, “On the measurement of Critical Micelle Concentrations of pure and technical-grade nonionic surfactants,” *J. Surfactants Deterg.*, vol. 3, no. 1, pp. 53–58, 2000.
- [26] Y. Pan and B. Bhushan, “The study of surface wetting, nanobubbles and boundary slip with an applied voltage: A review,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 1042–1065, 2014, doi: 10.3762/bjnano.5.117.
- [27] A. B. Mandal, B. U. Nair, and D. Ramaswamy, “Determination of the Critical Micelle Concentration of surfactants and the partition coefficient of an electrochemical probe by using cyclic voltammetry,” *Langmuir*, vol. 4, no. 3, pp. 736–739, 1988, doi: 10.1021/la00074a003.
- [28] A. Bratovic, S. Nazdrajic, A. Odobasic, and I. Sestan, “The influence of type of surfactant on physicochemical properties of liquid soap,” *Int. J. Mater. Chem.*, vol. 8, no. 2, pp. 31–37, 2018, doi: 10.5923/j.ijmc.20180802.02.
- [29] M. . Alshaikh, G. . Huff, and B. . Hascakir, “An innovative dielectric constant measurement method to determine the ideal surfactant candidate to Enhance heavy Oil Recovery,” in *Day 1 Tue, March 13, 2018*, 2018, doi: 10.2118/189752-MS.
- [30] N. Sata and K. Tyuzyo, “On the relation between viscosity and Critical Micelle Concentration of detergent solutions,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 31, no. 1, pp. 117–122, 1958, doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.26.177>.

- [31] T. F. Tadros, “A general introduction,” in *Emulsion Science and Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Ed. Weinheim, 2009, pp. 1–326.
- [32] E. Fredrick, P. Walstra, and K. Dewettinck, “Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 153, no. 1–2, pp. 30–42, 2010, doi: 10.1016/j.cis.2009.10.003.
- [33] B. P. Binks, R. Murakami, S. P. Armes, and S. Fujii, “Effects of pH and salt concentration on oil-in-water emulsions stabilized solely by nanocomposite microgel particles,” *Langmuir*, vol. 22, no. 5, pp. 2050–2057, 2006, doi: 10.1021/la053017+.
- [34] B. V. Farias and S. A. Khan, “Probing gels and emulsions using large-amplitude oscillatory shear and frictional studies with soft substrate skin surrogates,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 201, p. 111595, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111595>.
- [35] N. Guyader, M. Michiel, and S. Serfaty, “Multimodal O/W emulsion structuration characterization using water and emulsion thickening ranges,” in *11th International Colloids Conference, 2022*.
- [36] V. Gauthier, “La viscoélasticité des milieux complexes et leurs interactions avec la peau : Application à l’analyse sensorielle,” Université de Cergy Pontoise, 2019.
- [37] K. C. Guedes Silva and A. C. Kawazoe Sato, “Sonication technique to produce emulsions: The impact of ultrasonic power and gelatin concentration,” *Ultrason. - Sonochemistry*, vol. 52, pp. 286–293, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.001>.
- [38] V. Jhawat, M. Gulia, and A. K. Sharma, “Chapter 15 - Pseudoternary phase diagrams used in emulsion preparation,” in *Chemoinformatics and Bioinformatics in the Pharmaceutical Sciences*, Academic Press, 2021, pp. 455–481.
- [39] N. Guyader, M. Michiel, and S. Serfaty, “Etude multiechelle et multiphysique de l’ordre d’introduction des phases d’une émulsion,” in *Journée de Formulation - Substitution et reformulation (UTC Compiègne)*, 2021.
- [40] A. Perazzo, V. Preziosi, and S. Guido, “Phase inversion emulsification : Current understanding and applications,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 222, pp. 581–599, 2015, doi: 10.1016/j.cis.2015.01.001.

- [41] V. Preziosi, A. Perazzo, S. Caserta, G. Tomaiuolo, and S. Guido, “Phase Inversion Emulsification,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 32, pp. 1585–1590, 2013, doi: 10.3303/CET1332265.
- [42] F. Ostertag, J. Weiss, and D. J. McClements, “Low-energy formation of edible nanoemulsions: Factors influencing droplet size produced by emulsion phase inversion,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 388, no. 1, pp. 95–102, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.07.089.
- [43] J. F. Morse, “The colour and opacity of emulsions,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 32, pp. 941–947, 1936.
- [44] M. H. Vingerhoeds, R. A. De Wijk, F. D. Zoet, R. R. Nixdorf, and G. A. Van Aken, “How emulsion composition and structure affect sensory perception of low-viscosity model emulsions,” *Food Hydrocoll.*, vol. 22, no. 4, pp. 631–646, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.02.011>.

Chapitre IV Montée en échelle du suivi de stabilité

Les caractérisations réalisées dans le chapitre précédent concernaient des émulsions formulées dans des tubes à essai de 10 g. La question de la continuité des caractéristiques, lors de l'étape de montée en échelle (scale-up) de la formulation se pose. En effet, l'étape d'émulsification par cisaillement participe à la définition des conditions initiales spatiales des forces qui contribuent à l'équilibre hydrodynamique multiéchelle des émulsions obtenues. Les enjeux liés à la qualité du cisaillement appliqué, à la vitesse de cisaillement, et à l'apport des matières premières, conditionnent, en outre, non seulement la taille optimale moyenne des gouttelettes, mais également l'homogénéité de la structure et la reproductibilité du procédé de formulation. L'étape de montée en échelle est de ce fait cruciale lorsqu'on veut optimiser la stabilité long terme des émulsions.

C'est pourquoi, dans le cadre de ce travail, une étude sur les procédés d'émulsification a été réalisée. Elle a conduit à développer une cuve sur mesure de 600 mL, équipée de pales Rushton. Son dimensionnement et sa conception sont d'abord introduits et justifiés. Des tests de reproductibilité et une caractérisation des grandeurs d'influence à différentes échelles sont ensuite menés pour optimiser et valider le procédé d'émulsification à plus grande échelle.

IV.1 Enjeux liés aux procédés d'émulsification

Outre le choix des matières premières et la formulation, déjà traités dans les chapitres précédents, l'opération de mélange apparaît comme une étape critique dans le procédé de formulation d'une émulsion et de sa stabilité [1]. Par définition, le procédé de mélange est une opération physique, qui réduit l'hétérogénéité dans un fluide, par l'élimination des gradients physicochimiques macroscopiques et mésoscopiques, voire microscopiques [2].

Pour les émulsions, cette homogénéisation est alors obtenue en dispersant l'une des deux phases non-miscibles sous forme de gouttelettes les plus petites possibles. Ce processus, dit d'émulsification, suppose un apport énergétique mécanique ou thermique.

Pour qu'il y ait dispersion en gouttelettes, il faut que la contrainte exercée sur les dispersions soit suffisamment importante pour provoquer leur déformation au point de les fragmenter. Ce processus requiert donc un cisaillement contrôlé des phases, qui dépend du gradient (ou de la vitesse) de cisaillement et de la viscosité du milieu, conformément à la loi de Newton. On comprend alors que ce processus soit fortement dépendant du régime d'écoulement.

Conformément à l'effet Rayleigh, ce processus de fragmentation des gouttelettes, en gouttelettes plus fines, devrait en théorie aboutir en une distribution granulométrique étroite et finie, indépendante des diamètres initiaux des gouttelettes. Mais le type de régime d'écoulement (laminaire ou turbulent) limite l'homogénéité. En régime turbulent, des collisions très énergétiques sont, en effet, fréquentes et provoquent des phénomènes de recombinaisons aléatoires de gouttelettes aux tailles variables. En régime laminaire, les contraintes imposées favorisent au contraire des gouttelettes de taille plus uniformes et répétitives [3].

Concrètement, il est donc important de contrôler plusieurs grandeurs expérimentales, afin d'obtenir des lots de produits ayant des caractéristiques reproductibles [4] :

- Les techniques de cisaillement employées (fixant notamment le type d'agitation, le type de cuve);
- L'ordre d'ajout des matières premières ;
- Les conditions environnementales lors de l'émulsification : les températures et gradients de température appliqués, les vitesses et temps d'agitation, le temps de chauffage et/ou encore de refroidissement ;
- La durée d'émulsification en fonction des tensioactifs employés : pour un tensioactif qui s'adsorbe lentement, il faut privilégier une émulsification sur une plus longue durée, à l'inverse d'un tensioactif qui s'adsorbe rapidement, afin d'obtenir de fines gouttelettes.
- Le moment d'ajout d'un éventuel agent texturant. L'agent texturant (épaississant) modifie la viscosité du milieu. Son ajout lors de l'émulsification implique une

adaptation régulière de la vitesse de l'homogénéisateur, ce qui est difficile à optimiser. Il est, de ce fait, ajouté au mélange après émulsification.

Il existe donc plusieurs méthodes permettant de réaliser cette étape d'émulsification [5]. Elles doivent permettre non seulement la dispersion de gouttelettes, mais également leur homogénéisation. On peut les distinguer selon le mécanisme privilégié par la technique, qui peut faire appel au phénomène de cavitation ou au cisaillement mécanique.

Le premier type de mécanisme fait notamment appel à l'utilisation d'ondes ultrasonores modifiant fortement la pression locale des fluides. Grâce à ce procédé de sonication, les gouttelettes de la substance à émulsifier subissent un éclatement dépendant de la fréquence et de l'énergie de l'onde de pression associée [6]. La sonication peut se faire dans un bain ou grâce à l'usage d'électrodes. Ces dernières génèrent des ultrasons d'une intensité plus forte et plus localisée que les bains. Cette technique permet d'utiliser moins de tensioactifs que les agitateurs mécaniques ou la micro-fluidique [7]. En revanche, elle peut induire une hausse de température locale pouvant être problématique pour les actifs. Il est à noter que la sonication aura tendance à réduire la viscosité de la phase aqueuse et qu'une forte puissance de sonication améliore la stabilité [7].

Une autre technique consiste à utiliser des puces microfluidiques [8]. Principalement mise en place pour l'obtention d'émulsions de Pickering [9], [10] ou d'émulsions doubles [11] monodisperses, cette technique consiste à faire coexister deux fluides présents dans des tubes capillaires (10 à 100 μm), par réduction des forces de gravité et de l'inertie. Les fluides, en faible quantité (10^{-9} à 10^{-18} L), sont mis en mouvement par divers moyens : soit par l'effet d'un champ électrique (pour les fluides contenant des électrolytes), soit par un effet mécanique (force centrifuge, gradient de tension de surface, ondes de pression). Différentes jonctions peuvent être utilisées (parallèle, croisée ou focalisée) lors de l'introduction du premier liquide dans le second. Cette méthode ne déroge pas à l'utilisation de tensioactifs pour séparer plus efficacement les gouttes, mais nécessite une moindre quantité [9]. De plus, il s'agit d'un procédé hautement énergétique au regard des faibles quantités produites [12].

Le second mécanisme utilisant le cisaillement mécanique vise précisément à émulsifier de plus grandes quantités et/ou d'homogénéiser davantage l'émulsion. Un homogénéisateur type rotor-stator, (comme le modèle type Ultraturrax Ika®), est par exemple couramment utilisé [13]–[17]. Il consiste en un couple stator-rotor qui génère un mouvement de fluide contrôlé entre les deux (dans l'entrefer). Le stator possède des fentes uniformément réparties et le rotor entraîne le fluide à une vitesse de rotation élevée.

Le produit en mouvement dans l'entrefer est ainsi expulsé par les fentes en subissant un cisaillement intense [7]. L'entrefer est obligatoirement de faible dimension, ce qui limite le volume d'émulsification. Adapter la taille de l'homogénéiseur au volume de crème souhaité pose des problèmes de reproductibilité. Il faut alors lui associer un système de circulation de l'émulsion pour obtenir un volume important.

Une autre technique courante permettant l'obtention facile de mélanges de volumes plus importants dans des cuves, consiste à utiliser des pales dont les dimensions et la géométrie déterminent le type de turbulences générées. Lors de l'agitation d'un milieu liquide par une pale, différents courants et refoulements se forment :

- Un courant circulaire, autour de l'arbre pouvant entraîner la formation de vortex ;
- Un courant radial, qui s'étend de la pale jusqu'aux côtés de la cuve, puis remonte le long des parois, avant de revenir aux pales ;
- Un courant axial, qui se forme de bas en haut, mais peut aussi entraîner un courant circulaire.

Si ces pales sont judicieusement choisies, elles peuvent créer le cisaillement nécessaire à l'émulsification. Il s'agit donc de contrôler l'agitation générant le cisaillement et la circulation du produit pour garantir l'homogénéité. Suivant la viscosité du mélange visé et l'homogénéisation recherchée, plusieurs géométries des pales existent [18]. Ces différents agitateurs possèdent des caractéristiques distinctes de capacité de pompage, de turbulence créée ou encore de type de courant émis.

Les caractéristiques liées à l'usage des pales les plus courantes sont présentées dans le Tableau 1. Les refoulements axiaux sont issus des hélices. Les refoulements radiaux sont privilégiés par les turbines Rushton, tandis que les courants circulaires et donc les vortex sont favorisés notamment par les ancrés. Il est difficile en pratique de concilier sur un même système les performances de circulation et de cisaillement permettant l'obtention d'une grande quantité d'émulsion reproductible et de tailles de gouttelettes homogènes. Ces systèmes peuvent en effet provoquer des vortex et donc introduire de l'air dans l'émulsion. Par ailleurs, l'inhomogénéité du mélange, notamment sur les parois et dans le fond du contenant, est un problème fréquent. Enfin, la présence d'un gradient de température peut également contribuer à cette inhomogénéité [19].

Pale	Gamme de viscosité (mPa.s)	Caractéristiques	Inconvénients
Ancre (Anchor) 	$10^2 - 10^3$	Génère un courant tangentiel Privilégié pour ramener le produit des bords vers l'intérieur de la cuve	Génération de vortex
Vis hélicoïdale (Helical ribbon) 	$10^4 - 10^6$	Génère un courant axial	Introduction de bulles d'air
Hélice marine (propeller) 	$1 - 10^4$	Privilégiée pour les solides en suspension Génère un courant axial	Introduction de bulles d'air Instabilité du courant et du couple dans certains cas
Pale Rushton (Rushton turbine) 	$1 - 10^4$	Couramment utilisées pour la préparation d'émulsions rhéofluidifiantes Génère un courant radial	Dimensionnement spécifique du contenant nécessaire

Tableau 1. Caractéristiques de quelques pales [2], [18].

Pour une bonne homogénéisation le mouvement recherché doit être le plus radial possible. **Pour la réalisation de nos émulsions, c'est donc une pale Rushton qui est choisie.** Elle présente également un couple important utile à un cisaillement efficace [2].

IV.2 Dimensionnement de la cuve d'émulsification développée

Pour éviter au maximum les turbulences et les effets de bords lors de la rotation des pales, **la cuve est choisie cylindrique.** Compte tenu du type de pale retenu (Rushton), optimiser la circulation et le cisaillement suppose de respecter un dimensionnement spécifique de la cuve reliant, entre autres, les dimensions des pales et celles de la cuve.

Différents ouvrages et publications ont été étudiées, afin de dimensionner au mieux une cuve à pale Rushton [2], [20], [21], [22], [23]. Les dimensions et critères importants sont définis dans la Figure 1.

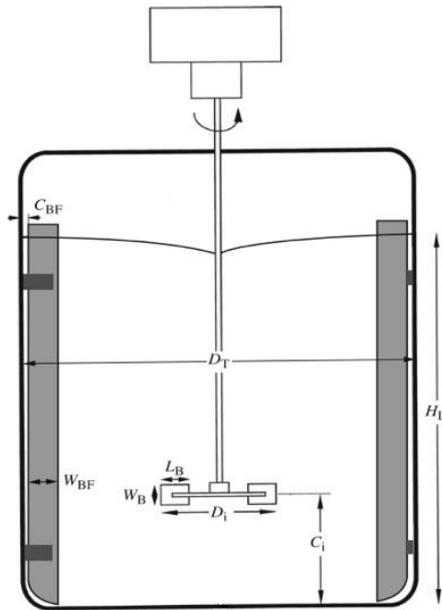


Figure 1. Schéma de dimensionnement d'une cuve équipée d'une pale Rushton [2].

L'ensemble des données répertoriées de la littérature pour le dimensionnement de la cuve est synthétisé dans le Tableau 2. Les cuves considérées sont toutes à fond plat. Pourtant, **il vaut mieux privilégier un fond arrondi de cuve**, lorsque cela est possible, afin de diminuer les zones de stagnation et les poches non homogènes dans les coins et au fond [2].

La cuve que nous développons a donc un fond arrondi.

Dans certaines publications, les cuves comportent des contre-pales, aussi appelées chicanes. Celles-ci ont pour but de diminuer le flux circulaire créée par la pale et donc de limiter les vortex responsables de l'apparition de bulles d'air dans l'émulsion. Le dimensionnement de la chicane dépend de la pale, mais également des caractéristiques viscoélastiques du fluide [2]. Toutefois, la présence de chicanes en régime circulaire nécessite un plus grand apport énergétique [23].

Compte tenu de l'homogénéité souhaitée notre cuve doit comporter des contre-pales légèrement arrondis de telle sorte à minimiser l'apport d'énergie supplémentaire.

Référence	Rushton J.H. et al [21], [24]	Costes J. [20]	Kerim Y. et al [22]	Doran P. [2]	Ammar M. et al [23]	Bouzgarrou G. et al [25]	Ameur H. et al [26]
D_T : diamètre de cuve	$D_T = H_L$	$D_T = H_L$	$D_T = H_L = 0,44 \text{ m}$	/	$D_T = H_L$	$D_T = H_L$	$D = 300\text{mm}$
H_L : Hauteur de cuve	$D_T = H_L$	$D_T = H_L$	$D_T = H_L$	$D_T \leq H_L \leq 1,25 \cdot D_T$	$D_T = H_L$	$D_T = H_L$	$D_T = H_L$
D_i : Diamètre de l'agitateur	$\frac{D_T}{3}$	$\frac{D_T}{4}$ à $\frac{D_T}{3}$	$\frac{D_T}{3}$	$D_i \geq \frac{D_T}{2}$	$\frac{D_T}{3}$	$\frac{D_T}{3}$	$\frac{D_T}{3}$
C_i : Hauteur de l'agitateur dans la cuve	$\frac{D_T}{3} = D_i$	$\frac{D_T}{3}$ à $\frac{D_T}{2}$	0,15 à 0,5 D_T	$\frac{D_T}{6} \leq C_i \leq \frac{D_T}{2}$ ici $\frac{D_T}{4}$	$\frac{D_T}{3}$	$\frac{D_T}{3}$	0,3 D_T
Nombre de pales	6	6	6	6	6	4, 6 et 8	/
W_B : Hauteur de pale	$\frac{D_i}{5}$	$\frac{D_i}{5}$	$\frac{D_i}{5}$	$\frac{D_i}{5}$	/	/	/
L_B : Largeur de pale	$\frac{D_i}{4}$	$\frac{D_i}{4}$	$\frac{D_i}{4}$	$\frac{D_i}{4}$	/	/	/
Épaisseur de pale	/	2 mm	/	/	/	/	/
Diamètre du disque	$\frac{3D_i}{4}$	$\frac{3D_i}{4}$	$\frac{3D_i}{4}$	/	/	/	0,15 D_T
Épaisseur du disque	/	/	0,035 D_i	/	/	/	/
Nombre de chicanes	4	4	4	4	4	0	4
W_{BF} : Largeur des chicanes	$\frac{D_T}{10}$ ou $\frac{D_T}{12}$	$\frac{D_T}{10}$	$\frac{D_T}{10}$	$\frac{D_T}{12} \leq W_{BF} \leq \frac{D_T}{10}$	$\frac{D_T}{10}$	0	$\frac{D_T}{20}$ et $\frac{D_T}{10}$
C_{BF} : Détachement des chicanes	/	/	/	$\frac{D_T}{50}$	/	0	/
Vitesse d'agitation (rpm)	/	40 à 210	165	/	250	/	/

Tableau 2. Ensemble des données de dimensionnement de cuve avec une pale Rushton, issues de la littérature.

Pour éviter au maximum les interactions contenu-contenant, la cuve a été conçue en verre borosilicaté 3,3. La conception de la cuve est présentée en Figure 2. La fabrication de la cuve que j'ai dessinée et développée a été assurée par le verrier Cloups®.

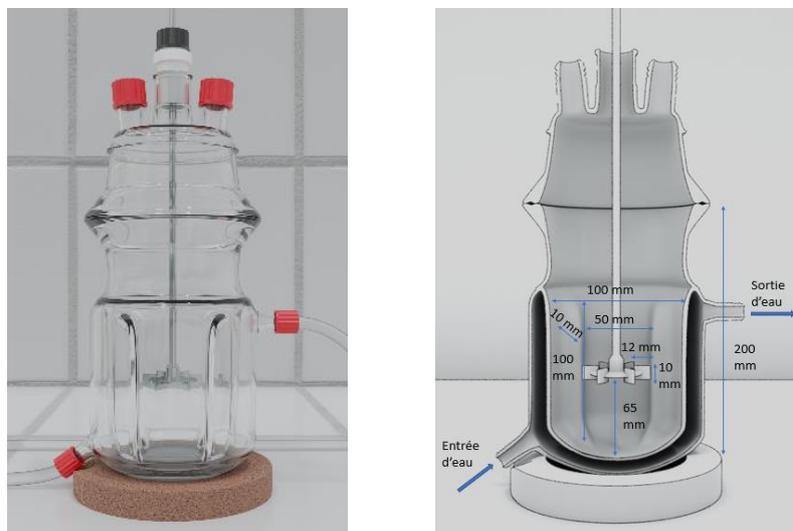


Figure 2. Visuel extérieur et vue en coupe dimensionnée de la cuve de fabrication sur mesure. Le visuel a été réalisé avec le logiciel Blender® par Yohan Le Diraison.

L'entrée centrale du couvercle est équipée d'un palier d'agitation de dimension GL25, permettant de stabiliser la rotation de la tige d'agitation IKA® de 50 mm. La tige est connectée à un moteur IKA® Eurostar 40 Digital. L'entrée gauche est équipée d'un adaptateur PTFE/PPS, de dimension GL25 orientable, prévue pour l'insertion du thermomètre ou de la sonde pH. L'entrée droite est équipée d'un bouchon de fermeture, également de dimension GL25, prévue pour l'insertion des matières premières. La jonction supérieure de la cuve contient un joint en silicone DN100 remplaçable, permettant de limiter l'évaporation entre le couvercle et la cuve. Le collier de serrage permettant de sceller le couvercle à la cuve est également de dimension DN100.

Le corps de la cuve est composé d'un double manteau permettant la mise à température de l'émulsion par circulation d'eau. Les entrées et sorties d'eau du double manteau sont de dimension GL14. Elles sont branchées à un bain à circulation thermostaté Huber® Compatible Control CC3, qui assure l'ajustement en température lors de la formulation. Afin d'être facilement remplaçables, les pièces, jointures et tailles d'entrée sont de diamètres standards.

En ce qui concerne les dimensions à proprement dites, le volume de production visé est d'environ 600 mL. En s'appuyant directement sur les recommandations de Rushton [21], [24], les dimensions choisies sont présentées en Tableau 3. Elles sont conformes à ce qui est décrit dans la littérature [2], [20], [22], [23], [25].

<i>Eléments de la cuve</i>	<i>Dimensions choisies</i>
<i>D_r : Diamètre de cuve</i>	<i>D_r = H_L = 100 mm (130 mm avec double manteau inclus)</i>
<i>H_L : Hauteur du liquide dans la cuve</i>	<i>D_r = H_L (avec une hauteur totale = 200 mm)</i>
<i>Di : Diamètre de l'agitateur</i>	<i>Di ≥ $\frac{D_T}{2}$ soit 50 mm</i>
<i>Ci : Hauteur de l'agitateur dans la cuve</i>	<i>Ci = $\frac{H_L}{2}$ soit 65 mm</i>
<i>Nombre de pales</i>	6
<i>W_b : Hauteur de pale</i>	10 mm
<i>L_b : Largeur de pale</i>	12 mm
<i>Epaisseur de pale</i>	2 mm
<i>Largeur du disque</i>	38 mm
<i>Epaisseur du disque</i>	2 mm
<i>Nombre de chicanes</i>	4
<i>W_{BF} : Largeur des chicanes</i>	<i>$\frac{D_T}{12} \leq W_{BF} \leq \frac{D_T}{10}$, ici 10 mm</i>
<i>C_{BF} : Détachement des chicanes</i>	0

Tableau 3. Dimensions de cuve choisies pour l'utilisation d'une pale Rushton.

IV.3 Étude des émulsions conçues dans la cuve

Afin de montrer le potentiel de reproductibilité de la cuve que j'ai développée et la pertinence de son dimensionnement, onze émulsions composées de différentes concentrations de tensioactifs et d'huiles ont été étudiées. Pour des raisons évidentes de temps d'analyses globaux, ces émulsions ont été choisies en fonction de leur stabilité potentielle déjà déduite des études du Chapitre III. Comme pour le chapitre précédent cette étude est menée à différentes échelles. Dans l'approche globale recherchée d'optimisation des émulsions au regard de leur stabilité, ces résultats seront comparés avec les caractéristiques observées lors des formulations en tube.

IV.3.1 Formulations réalisées et caractéristiques macroscopiques organoleptiques

Les paramètres de composition des émulsions réalisées sont déclinés dans le Tableau 4. La nomenclature choisie des émulsions reprend les paramètres de formulation. Le code alphanumérique correspondant indique dans l'ordre de lecture :

- Le type d'huile (I pour IPP, T pour l'huile de tournesol) ;
- Les tensioactifs (PG pour P80+GMS, EC pour Eumulgin®+Cutina®, ou PB pour P80+Brij®93) ;
- La valeur correspondant à la fraction volumique Φ (en %) ;
- La dernière lettre correspond à l'ordre d'insertion des phases (H pour H/TA/E ou E pour E/H/TA).

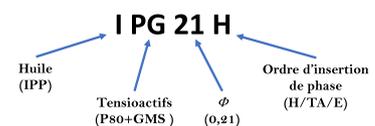


Figure 3. Exemple de nomenclature pour une émulsion de fraction volumique 0,21, stabilisée par le couple de tensioactifs P80+GMS, suivant un ordre d'introduction des phase H/TA/E.

Nom	IPG21H	IPG36H	IPG51H	IEC21E (référence)	TPG21H	IPB21H	IPB36H	IPG81H	IEC21H	TPG36H	TEC21H
Huile	IPP (15%)	IPP (30%)	IPP (45%)	IPP (15%)	HT (15%)	IPP (15%)	IPP (30%)	IPP (75%)	IPP (15%)	HT (30%)	HT (15%)
TA	P80 + GMS (6%)	P80 + GMS (6%)	P80 + GMS (6%)	Eumulgin® + Cutina® (6%)	P80 + GMS (6%)	P80 + Brij®93 (6%)	P80 + Brij®93 (6%)	P80 + GMS (6%)	Eumulgin + Cutina (6%)	P80 + GMS (6%)	Eumulgin® + Cutina® (6%)
Eau + CETD®	(79%)	(64%)	(49%)	(79%)	(79%)	(79%)	(64%)	(19%)	(79%)	(64%)	(79%)
Φ	0,21	0,36	0,51	0,21	0,21	0,21	0,36	0,81	0,21	0,36	0,21
Ordre	H/TA/E	H/TA/E	H/TA/E	E/H/TA	H/TA/E	H/TA/E	H/TA/E	H/TA/E	H/TA/E	H/TA/E	H/TA/E
pH J ₀₊₃ (±0,2)	6,32	6,82	6,57	6,38	6,11	6,29	6,61	4,94	6,00	6,62	6,26
Densité	0,978	0,952	0,928	0,976	0,987	0,975	0,951	0,859	0,975	0,974	0,978
Organoleptique	Fluide Blanc Opaque	Crémeux Blanc Opaque	Crémeux Blanc Opaque	Fluide Blanc Opaque	Crémeux Jaune pâle Opaque	Fluide Blanc Opaque	Fluide Blanc Opaque	2 phases : Transparent / Crémeux Blanc Suintant	Fluide Blanc Opaque	Crémeux Jaune pâle Opaque	Epaisse Blanche Opaque Poudreuse
											

Tableau 4. Composition des émulsions formulées en cuve.

Afin de faire le lien avec le Chapitre III, les onze émulsions formulées en cuve et caractérisées sont positionnées sur les diagrammes de compositions en Figure 4.

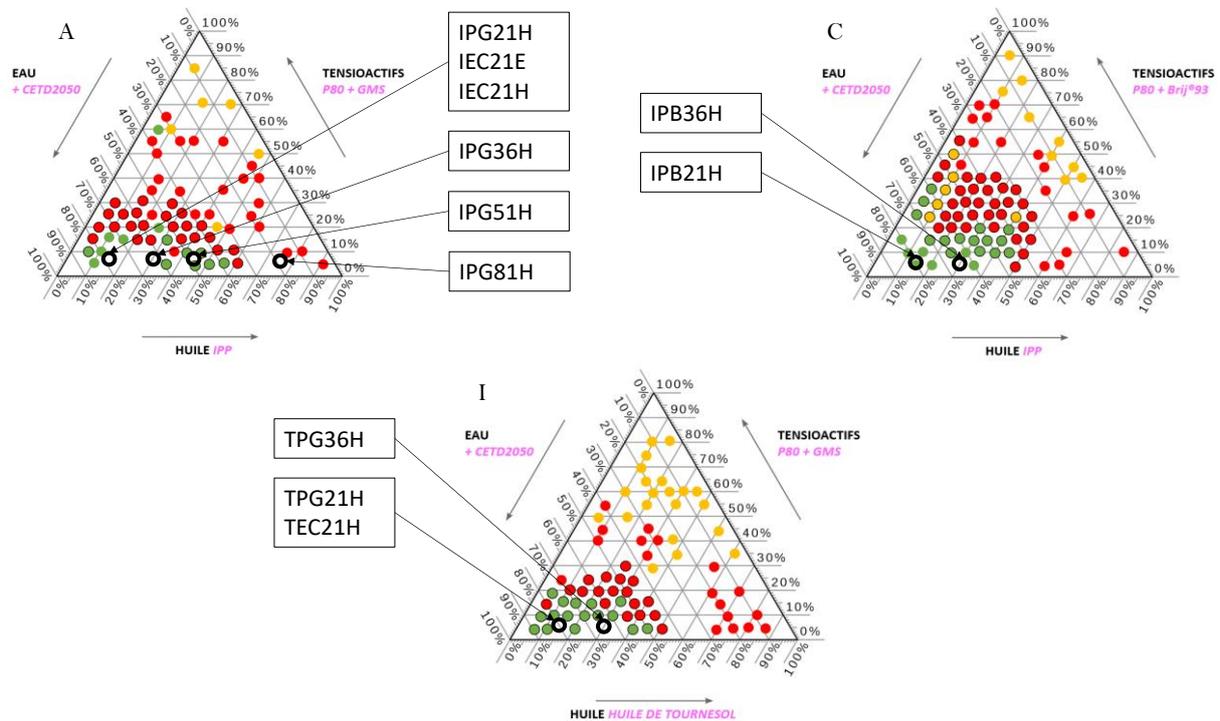


Figure 4. Mise en lien des diagrammes de compositions du Chapitre III avec les émulsions formulées. Diagrammes de compositions A (IPP/P80+GMS/Eau+CETD®) en haut à gauche, C (IPP/P80+Brij®93/Eau+CETD®) en haut à droite et I (HT/P80+GMS/Eau+CETD®) en bas.

Les émulsions réalisées sont supposées donner une seule phase en raison des observations faites au Chapitre III. Toutefois, seules les émulsions composées d'IPP sont H/E, tandis que les émulsions contenant de l'huile de tournesol sont E/H. Cela est dû au HLB requis des huiles, qui est plus bas pour l'huile de tournesol que pour l'IPP. Afin d'égaliser le HLB requis et le HLB de mélange, une quantité plus importante de tensioactifs à HLB faible est ajoutée dans les émulsions contenant de l'huile de tournesol, donnant lieu à des émulsions E/H. Bien que le phénomène soit observé, il existe des exceptions pour lesquels, même à HLB faible, l'émulsion peut être H/E, selon le positionnement du tensioactif à l'interface [27].

IV.3.2 Analyse de la reproductibilité des émulsions

Pour étudier la reproductibilité, trois essais de la formule de référence (voir Chapitre II.1.2 et en gras dans le Tableau 4) ont été analysés à 25°C dans la semaine suivant leur formulation (J₀+7, c'est-à-dire après une semaine).

La densité mesurée par pycnomètre (en comparant avec l'eau déminéralisée) présente également des différences très faibles : $0,975 \pm 0,001$. D'un point de vue

organoleptique, les observations semblent identiques tant dans la texture (sans grumeaux et fluide) que dans la couleur (blanche et opaque).

D'un point de vue électrique, les tests de reproductibilité effectués ont été réalisés par pH-métrie et conductimétrie. Le pH des essais est constant aux alentours de $6,40 \pm 0,25$. La conductivité, quant à elle, est autour de $0,40 \pm 0,02 \text{ mS.cm}^{-1}$. La variabilité des mesures observée est de l'ordre de grandeur de l'erreur de mesure (inférieure à 5%). Les trois essais produits sont également suivis par impédancemètre RF (à 139 MHz). On note également une faible variabilité des mesures à l'échelle mésoscopique des propriétés diélectriques, puisque le facteur de pertes $\frac{\sigma}{\varepsilon\omega}$ mesuré est de $0,066 \pm 0,003$, soit 5% de variabilité.

D'un point de vue mécanique, plusieurs tests rhéologiques en basse fréquence ont été réalisés. Les courbes d'écoulement en contrainte imposée sont présentées, dans la Figure 5.

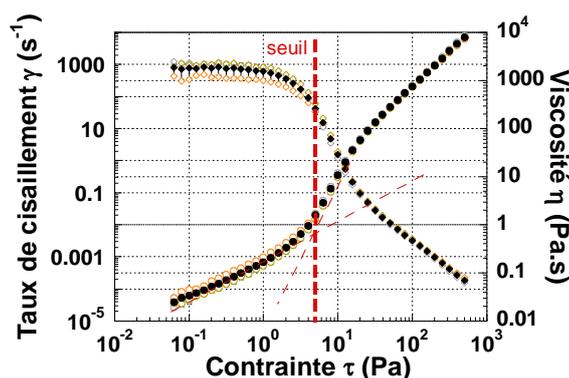


Figure 5. Courbes d'écoulement (mode rotatif) en contrainte imposée J_0+9 25°C . (\bullet γ , \blacklozenge η). Chaque essai est la moyenne de trois mesures indépendantes. L'essai 1 est représenté en orange, l'essai 2 en gris et l'essai 3 en jaune ; la moyenne des trois essais est indiquée en noir.

Les résultats de rhéologie basse fréquence, des trois essais, stockés à 25°C pendant deux jours, se superposent correctement. Les courbes d'écoulement indiquent que les émulsions sont rhéofluifiantes avec une contrainte seuil à $5,20 \pm 0,5 \text{ Pa}$ ($\pm 9,6 \%$).

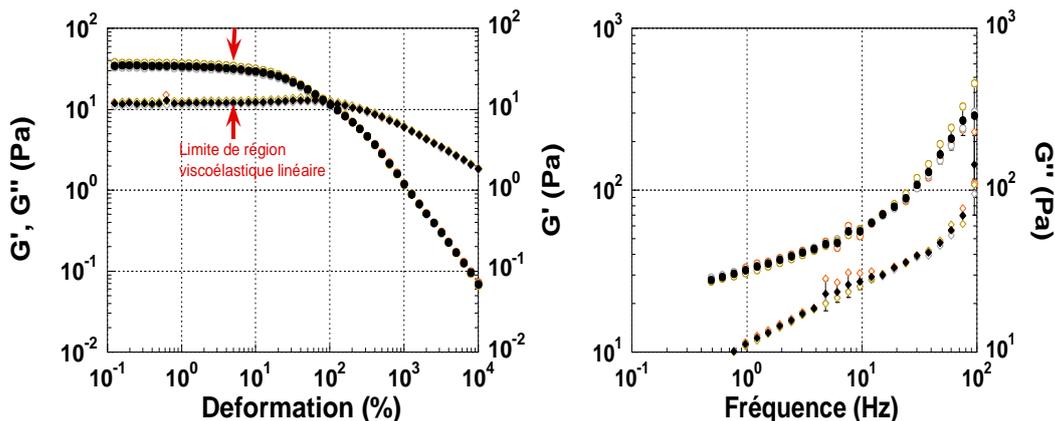


Figure 6. A gauche. Balayage en déformation imposée (mode oscillation) à 1 Hz à J_0+8 25°C (● G' , ◆ G''). A droite : Balayage en fréquence (mode oscillation) à $\gamma = 0,5\%$, à J_0+8 à 25°C (● G' , ◆ G''). Chaque essai est la moyenne de trois mesures indépendantes. L'essai 1 est représenté en orange, l'essai 2 en gris et l'essai 3 en jaune ; la moyenne des trois essais est indiquée en noir.

Le balayage en déformation imposée (à la fréquence constante de 1 Hz), pour les différents essais, met en évidence une limite de la région viscoélastique linéaire (LVER) pour laquelle G' et G'' sont constants quelle que soit la déformation appliquée. La chute de ces grandeurs indique un changement de régime mécanique caractérisé par une déformation critique (γ_c). Ici γ_c est estimée à 5% (Figure 6 gauche). A cette fréquence, le point de croisement entre G' et G'' se trouve à une valeur moyenne de γ de $89,00 \pm 5,0\%$. Le comportement élastique des essais est ainsi dominant pour des déformations inférieures à cette valeur. En termes de reproductibilité, on remarque G'' au point de croisement des courbes, qui vaut $12,3 \pm 0,8$ Pa (6,5% d'erreur), ce qui est conforme aux bonnes variabilités macroscopiques précédentes.

Par ailleurs, le balayage en fréquence pour une déformation constante choisie dans la région viscoélastique linéaire (ici, $\gamma = 0,5\%$), permet d'identifier les changements de régimes liés aux temps de relaxation viscoélastiques macroscopiques (Figure 6 droite). On note en effet un changement de pente autour de 10 Hz, caractéristique d'un temps de relaxation unique et commun aux trois essais de 16 ms. Ce temps étant représentatif de la structure intrinsèque du milieu, on peut conclure que la structure semble reproductible avec le système d'émulsification en cuve.

Pour le confirmer, on compare ces grandeurs caractéristiques macroscopiques aux grandeurs équivalentes à l'échelle mésoscopique, obtenues par rhéologie ultrasonore. Les trois essais ont donc été suivis en rhéologie haute fréquence, à 15, 25 et 35 MHz, après une semaine de stabilité à 25°C. La variabilité des grandeurs mésoscopiques obtenues pour chaque fréquence (et donc pour chaque échelle d'investigation) est présentée dans le tableau ci-dessous.

Grandeur mésoscopique moyenne	15 MHz	25 MHz	35 MHz
α	0,51 ± 0,01	0,64 ± 0,01	0,69 ± 0,01
η_{app} (Pa.s)	1,78 ± 0,06	1,95 ± 0,06	2,07 ± 0,07

Tableau 5. Résultats de microrhéologie pour la reproductibilité des émulsions produites.

La variabilité de α et de η_{app} ne dépasse pas respectivement 2,5% et 3%.

Lorsqu'on compare les variations de mesure des différentes grandeurs macroscopiques et mésoscopiques, on peut conclure que la reproductibilité liée au processus de formulation en cuve a été vérifiée et validée, quelle que soit l'échelle d'investigation (variabilité inférieure à 5%, excepté pour les mesures d'écoulement inférieures à 10%). Bien que les résultats soient satisfaisants, les protocoles de formulation et de mesure ont été améliorés au fur et à mesure pour affiner le processus. L'agencement des équipements pendant la formulation a été modifié, afin de faciliter les étapes clés du protocole, comme l'insertion de la phase grasse dans la phase aqueuse et inversement.

IV.3.3 *Caractérisation de l'effet de la phase aqueuse gélifiée de l'émulsion*

Le protocole d'activation par la TEA de l'agent de texture, dans la phase aqueuse, après émulsification, a également été étudié. Dans le chapitre précédent, nous avons suivi le processus de gélification dans la phase aqueuse uniquement. Dans notre procédé en cuve, cette gélification s'opère après émulsification (en présence de gouttelettes). Il convient donc de vérifier, à différentes échelles, l'effet de l'ajustement du pH nécessaire à l'optimisation de l'émulsion.

Comme précédemment, les caractéristiques électriques ont été suivies par conductimétrie et impédancemétrie RF, pour étudier, à différentes échelles, l'évolution des propriétés électriques du produit en fonction du pH (Figure 7).

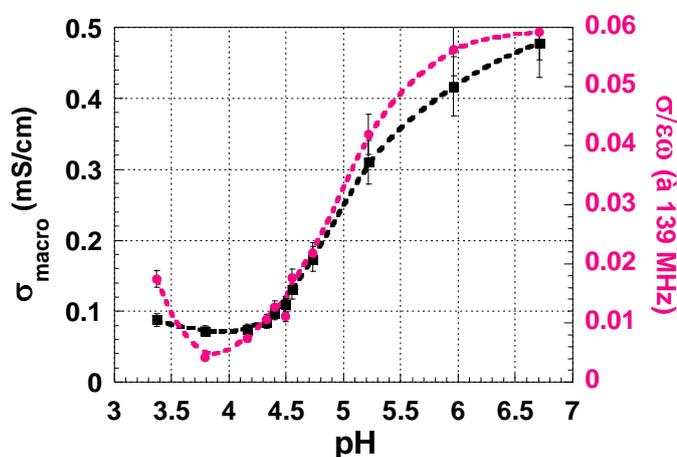


Figure 7. Caractéristiques électriques de la gélification de l'émulsion suivie par conductivité σ_{macro} à gauche (■ noir) et par impédancemètre RF avec le facteur de perte $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ à droite (● rose) selon le pH à J_0+30 (stockage 25°C) [28].

On note que l'évolution des propriétés électriques présente toujours une allure globale identique aux deux échelles. Le minimum observé correspond à un pH identique à celui obtenu lors de la formulation en tube (pH = 3,8), mais est plus net à l'échelle mésoscopique que dans le chapitre précédent. Ce minimum se situe en effet dans la même zone critique où la variation de la polarisabilité des macromolécules est maximale (entre pH = 3,6 et pH = 4,5). On confirme par ce résultat, que cette zone correspond bien à celle pour lequel le processus de gélification est significatif. Il correspond à l'effet de l'ajout des charges permettant la mise en place du gel de monomères d'acide acrylique [29]. Le fait d'avoir un minimum plus marqué à l'échelle mésoscopique met en lumière le fait que le changement de conformation de l'ensemble *gouttelettes – phase continue gélifiée* impacte clairement la structure interne et donc l'équilibre thermodynamique.

Après percolation (au-delà de pH = 4,5), les courbes suivent la même évolution croissante représentative d'un changement de conductivité essentiellement. Le gel est en place et la pente linéaire suit l'ajout de charges, qui ne participent pas à la formation du gel. **On note néanmoins une stabilisation des propriétés électriques au-delà d'un pH de 6, ce qui semble montrer qu'un équilibre des forces est atteint pouvant renforcer la stabilité de l'émulsion. Ce résultat est d'autant plus intéressant qu'en cosmétique une crème de pH légèrement acide voire neutre est plutôt favorisée pour limiter les irritations.**

Cette évolution structurale observée d'un point de vue électrique peut également être suivie d'un point de vue rhéologique. On compare donc les évolutions des propriétés viscoélastiques mésoscopiques et macroscopiques de l'émulsion, en fonction du pH (voir Figure 8). A gauche de la figure, l'évolution du coefficient de structure α (à 15 MHz) est comparée à celle de l'angle de perte macroscopique ($\frac{G''}{G'}$ à 1 Hz) mesuré dans la Région Viscoélastique Linéaire (LVER). A droite de la figure, la variation de la viscosité apparente (mésoscopique) η_{app} est comparée à celle de la viscosité statique η_0 macroscopique.

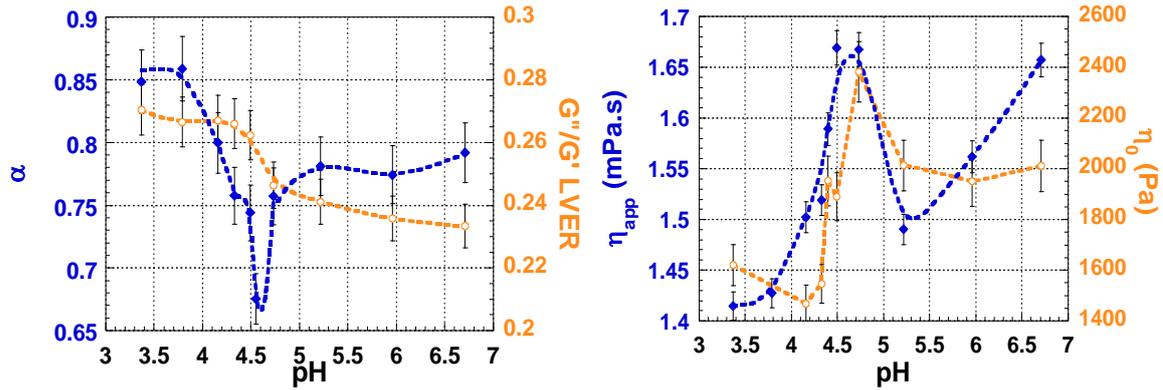


Figure 8. Mesures aux rhéomètres hautes et basses fréquences des émulsions (respectivement \blacklozenge bleu à 15 MHz et \circ orange à 1 Hz) stockées à 25°C à J_0+30 . A gauche : comparaison du coefficient de structure α avec le rapport de $\frac{G''}{G'}$. A droite : comparaison de la viscosité mésoscopique η_{app} et macroscopique η_0 . Notons que η_0 doit être divisé par 2π pour avoir une idée de la viscosité statique à l'échelle macroscopique.

En ce qui concerne les variations structurales, la diminution de l'angle de perte, autour d'un pH de 4,5, confirme une structuration macroscopique à partir de cette valeur. Cette réorganisation peut être due aux forces stériques qu'exerce le gel présent dans la phase aqueuse entre les gouttelettes. Ainsi, les gouttelettes tendent à se rapprocher, se déformer voire flocculer par répulsion stérique. Une réorganisation du système, visant à atteindre un équilibre des forces, a donc lieu pour un pH supérieur à 4,5. Cela provoque une chute brutale de la viscosité macroscopique. Cette chute de la viscosité peut traduire une réorganisation de l'agencement des gouttelettes [30].

A l'échelle mésoscopique, on constate que mécaniquement la structure est la plus "rigide" à pH = 4,6. Cette valeur traduit l'effet optimal de la gélification de la phase continue sur les interactions structurales de l'émulsion entre gouttelettes. Par comparaison avec les propriétés observées dans le Chapitre III 2.2, les valeurs de α , à ce pH critique, sont particulièrement basses par rapport à celles de la phase continue seule. Ce qui laisse supposer que l'interaction optimale entre les gouttelettes immergées dans le gel est atteinte pour un pH de 4,6. Compte tenu des valeurs obtenues, l'émulsion possède alors des propriétés viscoélastiques proches de celles classiquement observées pour les polymères fortement réticulés [31], [32]. Au-delà de pH = 4,6, une réorganisation des gouttelettes, due à une modification électrique et d'encombrement stérique, explique probablement le palier de structuration mésoscopique plus lâche autour de $\alpha = 0,8$.

Les mesures de viscosité, nous montrent, qu'à ce palier, la viscosité macroscopique est maximale. D'un point de vue mésoscopique, la viscosité semble augmenter linéairement avec le pH lorsque celui-ci est supérieur à 5,5, ce qui est conforme avec l'hypothèse d'une augmentation de la taille apparente des gouttelettes. Ces charges peuvent en effet, réagir

avec les composants du système comme les tensioactifs ou les fonctions polaires des huiles, augmentant le risque d'agrégation des gouttelettes. Il est donc nécessaire de les limiter lors de la formulation.

Un parallèle peut ainsi être réalisé avec la théorie DLVO évoquée au Chapitre I [33]. En effet, si les forces d'attraction (type Van der Waals) sont plus fortes que les forces de répulsion, une agrégation des gouttelettes dispersées peut être observée [34]. Ce réajustement de la structure est d'ailleurs observé au-delà d'un pH de 4,5. Il est intéressant de noter que la zone pouvant correspondre à une agrégation des gouttelettes (floculation) et à une augmentation de la taille de gouttelettes, au-delà d'un pH de 5,5, correspond à une augmentation de la viscosité mésoscopique.

D'un point de vue industriel, les émulsions cosmétiques sont souvent ajustées à des pH compris entre 5,5 et 7,5 (pH proches de celui de la peau), ce qui semble le plus adapté dans notre cas puisqu'après un pH de 5,5, une stabilisation de la structure est observée.

IV.3.4 *Ordre d'insertion de phases*

Pour rappel, lors du chapitre précédent et grâce à l'étude de formulation des émulsions en tubes, il avait été mesuré qu'électriquement et mécaniquement, les formules TA/E/H et H/TA/E semblaient les plus stables et E/H/TA semblait le moins stable.

Ainsi, deux émulsions de même composition (*IPP/GMS+P80/Eau+CETD®*) sont formulées et stockées à 25°C selon les ordres d'insertion des matières premières suivants : H/TA/E et E/H/TA correspondant aux ordres avec les mesures les plus significativement différentes (voir Chapitre III). Ces deux ordres sont tout d'abord étudiés électriquement (Figure 9).

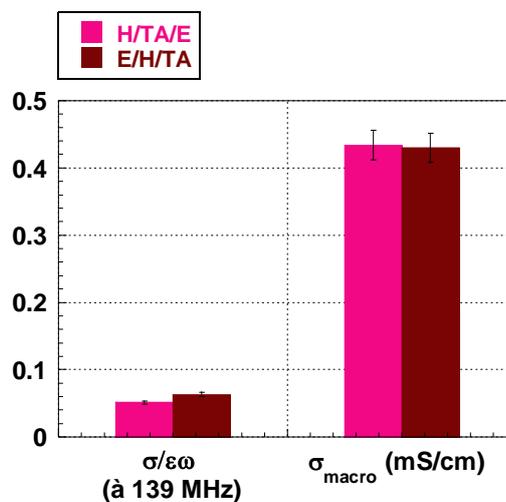


Figure 9. Comparaison de l'ordre d'insertion des phases à J_0+3 de H/TA/E (rose) et E/H/TA (bordeaux) par impédancemètre RF avec le facteur de pertes $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ (à gauche) et par conductivité macroscopique σ_{macro} (à droite).

Macroscopiquement, par conductimétrie, les valeurs sont comparables entre les ordres d'insertion de phases (ce qui était déjà le cas en tube). Cependant, l'échelle mésoscopique (facteur de pertes RF) montre une structuration légèrement différente en fonction de l'ordre d'insertion. En comparant avec la conductivité macroscopique, cette légère différence ne met pas en exergue une différence de polarisabilité importante.

D'un point de vue mécanique et à l'échelle mésoscopique, la comparaison multiéchelle mécanique (entre quelques μm et quelques centaines de nanomètres) est menée pour les fréquences d'investigation 5, 15, 25, 35 et 45 MHz. La Figure 10 présente les valeurs du coefficient de structure et de la viscosité apparente à ces échelles.

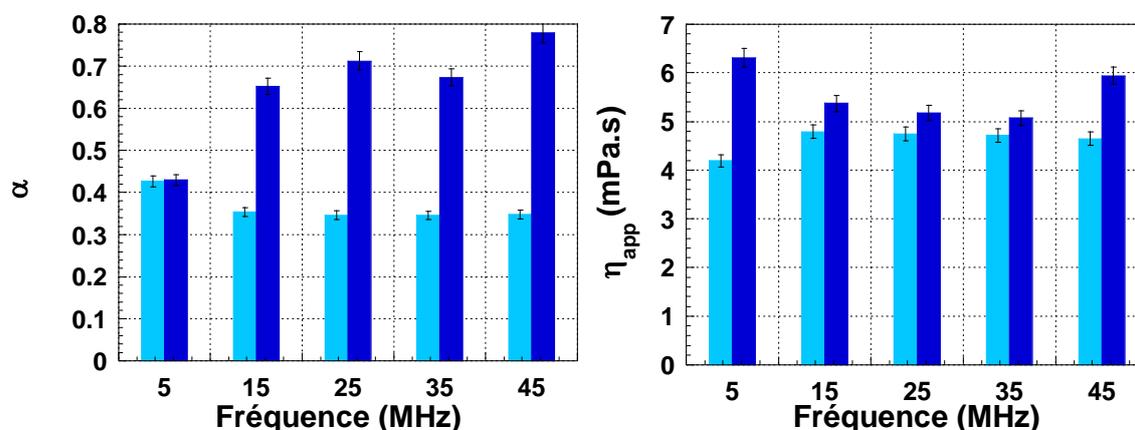


Figure 10. Comparaison de l'ordre d'insertion des phases par rhéomètre ultrasonore : à gauche le coefficient de structure α et à droite la viscosité apparente η_{app} pour l'ordre H/TA/E (bleu clair) et E/H/TA (bleu foncé) à 25°C à J_0+3 .

On note qu'à part à 5 MHz (échelle mésoscopique d'investigation la plus grande), les deux émulsions sont structurellement distinctes aux échelles mésoscopiques. H/TA/E montre en effet une émulsion bien plus structurée (α deux fois plus faible). La viscosité apparente reste en revanche comparable. Ces résultats tendent à montrer une structure, plus renforcée pour cet ordre d'insertion des phases, comme observé dans le Chapitre III avec les tubes. Les observations mécaniques et électriques valident les observations du chapitre précédent.

Pour balayer les zones de stabilité observées dans les diagrammes de compositions du chapitre précédent, une étude de la fraction volumique est menée.

IV.3.5 Effet du gélifiant sur la fraction volumique optimale : diagramme A

L'effet de la gélification de la phase aqueuse, faite après émulsification par régulation du pH, peut être importante. Différentes émulsions, dont les compositions en matières premières correspondent à celles du diagramme de compositions A

(IPP/GMS+P80/Eau+CETD®), ont été réalisées en cuve. Les émulsions sont gélifiées à pH équivalent à $6,40 \pm 0,30$ et stockées à 25°C pendant 3 jours, et sont comparées aux formulations faites en tube (sans CETD® mais ajustées en pH de la même manière).

La mise en place du gélifiant doit influencer non seulement sur la taille des gouttelettes, mais également sur la fraction volumique de phase dispersée optimale. On s'intéresse donc aux formulations qui font varier la fraction volumique.

La comparaison des propriétés mécaniques est faite à 15 MHz.

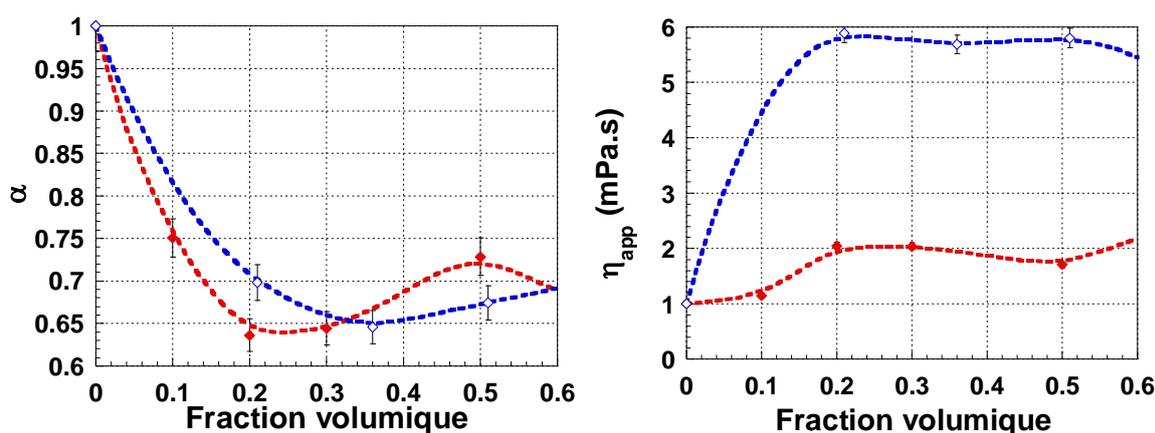


Figure 11. Évolution mécanique par rhéomètre ultrasonore (à 15 MHz) en fonction de la fraction volumique à $J.+3$: à gauche le coefficient de structure α , à droite la viscosité apparente η_{app} pour des émulsions avec gélifiant (\diamond bleu) et sans gélifiant (\blacklozenge rouge).

On note qu'il existe bien une valeur optimale de la fraction volumique pour laquelle l'émulsion avec gélifiant est la plus structurée ($\alpha = 0,65$ pour $\Phi = 0,36$). Ce minimum est d'ailleurs décalé par rapport à l'émulsion sans gel ($\alpha = 0,64$ pour $\Phi = 0,25$), dans la mesure où le gélifiant modifie drastiquement les forces stériques dans la phase continue. Ainsi, l'augmentation de la proportion d'huile semble compenser cet effet stérique. Il en résulte une modification des gouttelettes si l'on dépasse cette fraction volumique optimale. On note néanmoins que le gel introduit peu d'effets élastiques supplémentaires, puisque la valeur de α optimal est presque inchangée avec ou sans gel.

La présence de gel change en revanche la viscosité, puisqu'on assiste naturellement à une augmentation de la viscosité apparente. Dans notre cas, la proportion de gélifiant fait que la viscosité apparente mésoscopique est légèrement supérieure à celle de l'huile seule (avec $\eta_{app} = 5,5$ mPa.s), ce qui explique une diminution de la viscosité apparente aux fortes concentrations d'huile.

Pour compléter les observations, un suivi par impédancemètre RF a été réalisé. Les valeurs de conductivité ne sont pas indiquées, car elles sont semblables avec ou sans

gélifiant, puisque le pH a été ajusté de la même manière dans les deux cas (comme pour les expériences précédentes).

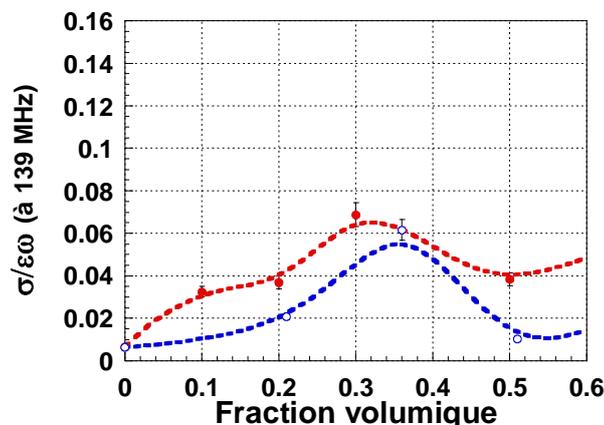


Figure 12. Evolution électrique du facteur de pertes $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ par impédancemètre RF en fonction de la fraction volumique de phase dispersée à J_0+3 pour des émulsions avec gélifiant (○) et sans gélifiant (●).

On remarque que globalement la tendance du facteur de pertes $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ semble être la même dans les deux cas (avec et sans gélifiant). On note néanmoins un décalage du maximum local de $\Phi = 0,30$ pour l'émulsion sans gélifiant et $\Phi = 0,36$ (avec gélifiant). Ce maximum diélectrique correspond à la structure optimale identifiée précédemment par microrhéologie. Du point de vue électrique, il correspond à un minimum de polarisabilité de l'émulsion, ce qui augure d'une bonne stabilité.

En effet, pour des proportions d'huile identiques, les émulsions sans gélifiant ont moins de « tenue » et sont moins stables que les émulsions gélifiées. Les déplacements des gouttelettes sont moins contraints, ce qui peut faciliter la déstabilisation. Ces conclusions sont en accord avec la littérature [35], [36].

Enfin, une ouverture sur d'autres compositions est réalisée. C'est l'impact du type d'huile ou de tensioactif, qui a été suivi en fonction de la fraction volumique, afin d'observer comment l'émulsion réagit à ces changements.

IV.3.6 Effets du type d'huile et des tensioactifs sur la fraction volumique optimale : diagramme A, C et I

Si le type d'huile (HT ou IPP) et le type de tensioactif (GMS ou Brij®93) changent, nous avons noté des diagrammes de stabilité totalement différents. Les diagrammes de compositions de la Figure 13 rappellent les zones de stabilité (en vert). Dans ces zones, nous avons choisi plusieurs émulsions de même composition, mais dont la fraction volumique change. Pour le diagramme A (IPP/GMS+P80/Eau+CETD®), quatre fractions volumiques ont été choisies : 0,21, 0,36, 0,51 et 0,81. Pour le diagramme C

(IPP/Brij®93+P80/Eau+CETD®) et le diagramme I (HT/GMS+P80/Eau+CETD®), deux mêmes fractions volumiques dans la zone stable ont été choisies : 0,21 et 0,36.

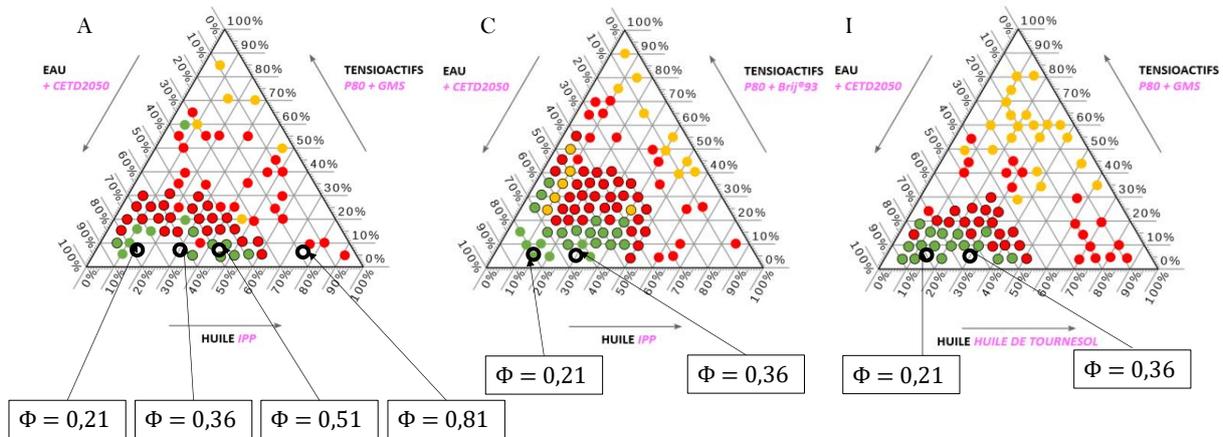


Figure 13. Diagrammes de compositions A, C et I (de gauche à droite) à J_0+1 . Les fractions volumiques des émulsions réalisées en cuve sont indiquées.

Les diagrammes de compositions ont été comparés après trois jours de stockage à 25°C. Les propriétés organoleptiques obtenues sont semblables à celles obtenues en tube avec les diagrammes.

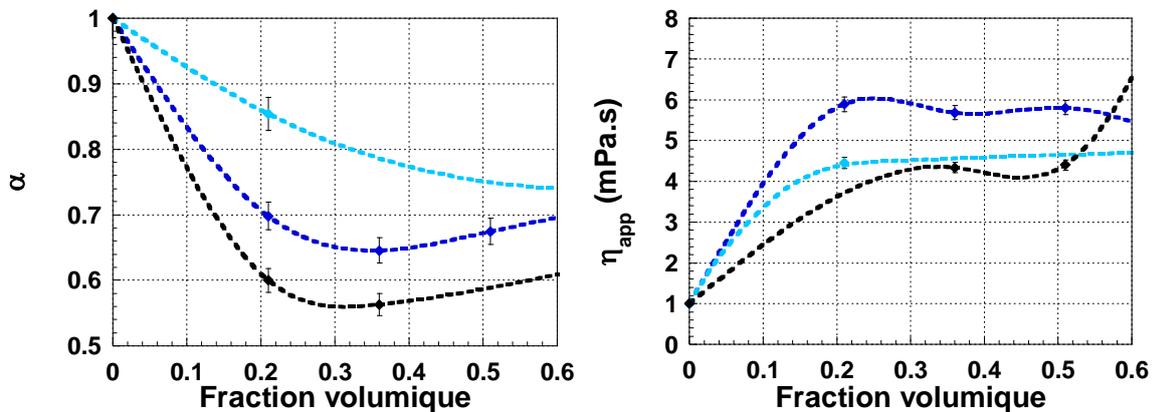


Figure 14. Suivi du coefficient de structure α et de la viscosité apparente η_{app} (à 15 MHz) en fonction de la fraction volumique à J_0+3 pour les diagrammes de compositions A (bleu foncé), C (bleu clair) et I (noir) en stockage à 25°C.

L'huile de tournesol (avec le GMS) est celle avec le coefficient de structure le plus bas (en noir). Elle semble suivre la même tendance que la courbe bleue pour laquelle seule l'huile est modifiée (IPP avec le GMS - en bleu foncé). La moins structurée des émulsions est celle contenant de l'IPP et du Brij®93 (bleu clair). Cela est dû à la forme du tensioactif qui est liquide. Un minimum à $\Phi = 0,36$ est observé, pouvant correspondre à une structuration optimale.

En ce qui concerne la viscosité apparente, celle-ci semble rester identique dans des faibles proportions d'huile. Pour les fortes proportions, l'augmentation pourra être d'autant

plus forte que la viscosité de l'huile est grande, mais surtout que l'affinité entre phases et donc la stabilité est importante. Le suivi électrique par conductimétrie et impédancemétrie RF semble donner des tendances analogues quelle que soit la composition des émulsions (Figure 15). L'effet de l'huile ne joue pas drastiquement, dans notre cas, sur les évolutions de la structure électrique en fonction de la fraction volumique.

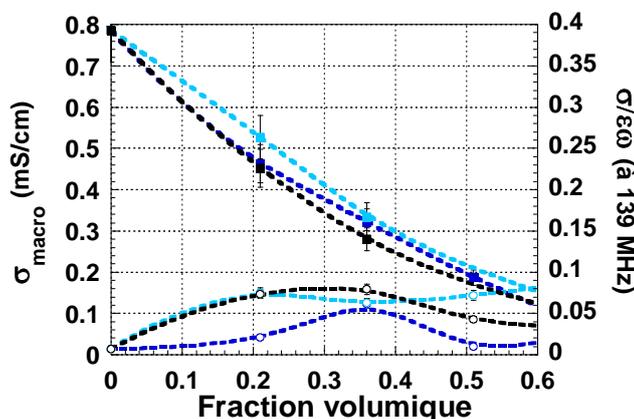


Figure 15. Suivi des propriétés électriques en fonction de la fraction volumique à J_0+3 pour trois compositions : les diagrammes de compositions A (bleu foncé), C (bleu clair) et I (noir). La température de stockage est 25°C. La conductivité macroscopique σ_{macro} est représentée par les carrés (■) et le facteur de pertes diélectrique $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ est représenté par des points (○).

IV.4 Effets de la température sur les émulsions en vue d'une étude de la stabilité long terme

Un des moyens pour évaluer le domaine de températures de stockage possible des crèmes réalisées dans la cuve, est de faire une étude de la température d'inversion de phase (PIT), dans la mesure où elle est, d'une certaine manière, caractéristique du processus thermodynamique de déstabilisation accélérée. C'est aussi un moyen de caractériser l'émulsion, car on cherche indirectement à identifier l'évolution de la Déviation Hydrophile Lipophile (HLD) susceptible de provoquer une démixtion voire une transition de phase [37]. Pour les émulsions stables et selon les cartes de formulation (Annexe A), la ligne de transition, correspondant à une valeur de HLD nulle, peut être franchie en faisant varier la température de stockage de l'émulsion, puisque la température d'inversion de phase correspond à une valeur de HLD nulle.

IV.4.1 Impact de la fraction volumique sur la PIT (macroémulsions)

Nous allons nous intéresser à l'impact du changement de fraction volumique sur la PIT. Quatre fractions volumiques de formulations du diagramme A (IPP/GMS+P80/Eau+CETD®) ont été étudiées : 0,21, 0,36, 0,51 et 0,81. Les formulations correspondantes sont IGP21H, IGP36H, IGP51H et IGP81H. Le pH des émulsions est légèrement plus élevé pour se situer sur le plateau de stabilité de pH. On

rappelle qu'organoleptiquement, les émulsions sont blanches et opaques comme en tubes. La différence entre les fractions volumiques porte sur l'épaisseur de la crème qui semble augmenter avec la hausse de la quantité d'huile.

Cette différence porte aussi sur la stabilité de l'émulsion. Afin de situer l'impact du changement de fraction volumique sur la stabilité de ces crèmes, elles sont repositionnées dans le diagramme de compositions ci-après en précisant la valeur de la fraction volumique.

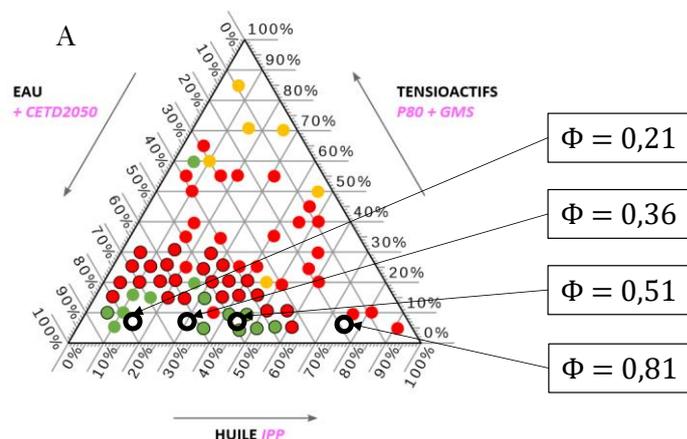


Figure 16. Schéma des 4 émulsions (de $pH = 6,4 \pm 0,4$) superposées sur le diagramme de compositions A à $pH = 5,50$, pour lesquelles seule la fraction volumique (le rapport H/E) est modifiée à J_0+1 .

Le changement de fraction volumique se traduit par le déplacement dans ce diagramme vers des zones de moins bonne stabilité. A la fraction volumique 0,81, l'émulsion se déphase en moins de 7 minutes à 25°C . L'émulsion de fraction volumique 0,81 étant rapidement instable, son analyse en fonction de la température n'a pas été possible.

IV.4.1.a. Évolution des propriétés électriques et PIT

L'analyse de la PIT a été réalisée de deux manières : par analyse de l'évolution des propriétés électriques macroscopique et mésoscopique, et par analyse de l'évolution viscoélastique mésoscopique uniquement (la rhéologie basse fréquence étant une méthode destructive). Les deux techniques mésoscopiques utilisant des capteurs sensibles à la température, elles ont été adaptées, afin de permettre le suivi des propriétés en fonction de la température. Même si la température de l'émulsion étudiée a été mesurée en temps réel, des paliers de température ont été appliqués de telle sorte à laisser le temps à la structure interne des émulsions de se rééquilibrer. Le temps de suivi pour chaque émulsion est par conséquent d'une trentaine d'heures pour une analyse complète comprise entre 10°C et 90°C avec un pas de 5°C (sans compter la calibration). La Figure 17 présente les suivis des propriétés électriques des émulsions.

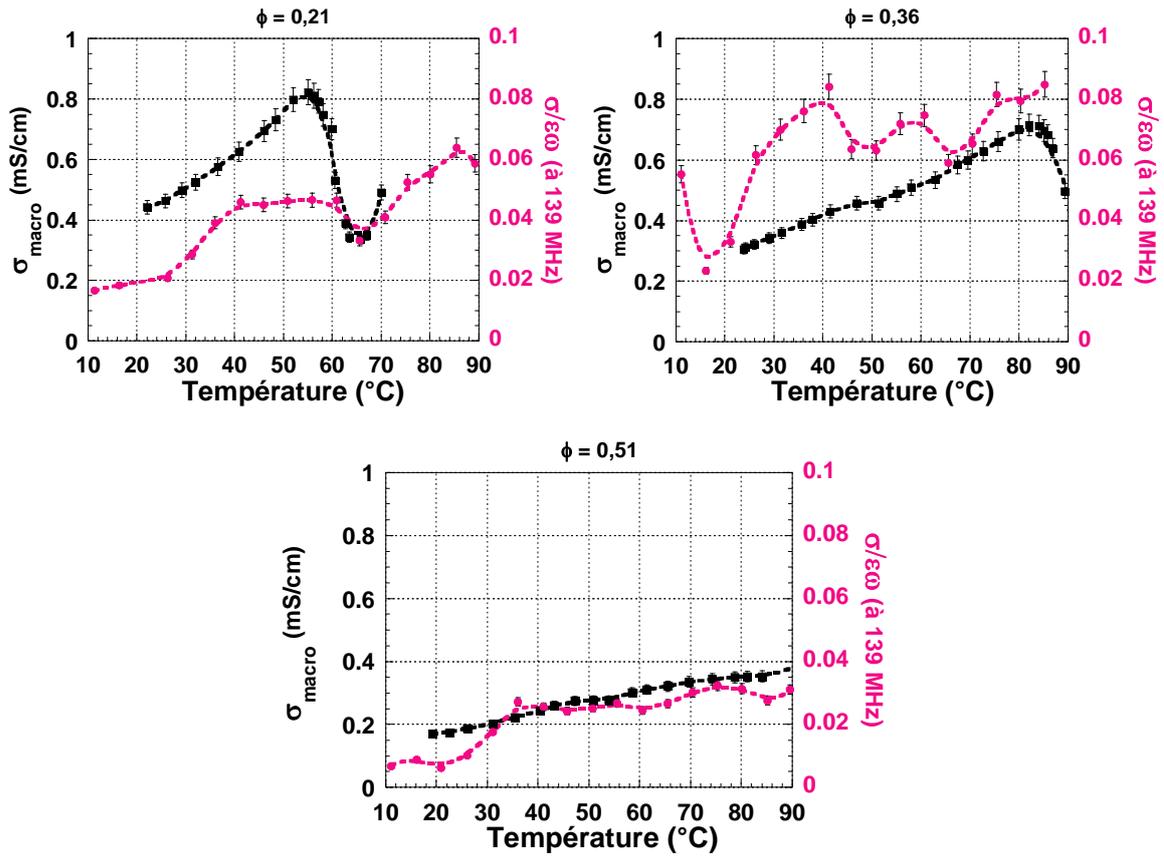


Figure 17. Suivi de l'évolution de la PIT selon la fraction volumique avec la conductivité σ_{macro} (■ noir) et par impédancemétrie RF avec le facteur de pertes $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ (● rose) de IPG21H, IPG36H et IPG51H, de fractions volumiques respectives 0,21, 0,36 et 0,51, de pH $6,32 \pm 0,20$, $6,82 \pm 0,20$ et $6,57 \pm 0,20$ de 10 à 90°C à J_0+3 .

Lors de la transition de phase il est classique de voir une brusque variation de la conductivité électrique puisque la phase continue change de nature (E vers H ou H vers E). Les trois émulsions étant H/E, à la PIT la conductivité diminue brutalement. On note néanmoins une divergence de point de vue selon la littérature à ce sujet, certains auteurs considérant que la transition de phase est totale au minimum de conductivité [38], et d'autres définissant une zone de PIT entre le maximum et le minimum [39].

Pour rester cohérent avec l'interprétation multiéchelle physique de notre étude, nous considérerons que la PIT correspond à la température pour laquelle le processus de transition de phase est significatif (c'est-à-dire au maximum de conductivité). **Dans ces conditions, on note que plus la fraction volumique augmente et plus la température d'inversion de phase macroscopique augmente (56°C pour $\Phi=0,21$, 84°C pour $\Phi=0,36$). La PIT n'est plus observée pour $\Phi = 0,51$.**

En ce qui concerne le facteur de pertes diélectrique $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$, on note plusieurs températures caractéristiques. La première (autour de 28°C) pour laquelle la polarisabilité change significativement, correspond au fait que l'IPP, solide à 15°C, ne peut être

totallement liquéfié qu'au-delà 28°C. La deuxième délimite une zone entre 40°C et 60°C pour laquelle le processus de modifications significatives des deux phases justifie un facteur de pertes constant pour $\Phi = 0,21$ et quasi constant pour $\Phi = 0,36$ (la variation de permittivité entre 52°C et 60°C étant justifiée par la meilleure dissolution du GMS qui est à l'état solide avant cette température). Ce phénomène est aussi clairement perceptible pour $\Phi = 0,51$, où les deux courbes macroscopiques et mésoscopiques ne suivent plus la même allure entre 40°C et 60°C. Enfin au-delà de la PIT, le facteur de pertes augmente nécessairement puisque la permittivité de l'huile est beaucoup plus faible que celle de l'eau. Au-delà de la PIT, au minimum de conductivité, le facteur de pertes semble suivre la variation de la conductivité (voir $\Phi = 0,21$).

Pour étayer cette hypothèse et valider les interprétations données pour les mesures radiofréquences, j'ai souhaité suivre le comportement en température d'une nanoémulsion connue de la littérature.

IV.4.1.b. Validation du suivi RF de la PIT d'une nanoémulsion connue

La nanoémulsion choisie est celle étudiée dans l'article d'Izquierdo (2002) [40]. Sa composition est un mélange de Hexadecane/Brij®30/Eau+NaCl avec une forte concentration en tensioactifs ($\approx 8\%$). Les gouttelettes observées sont plus fines et permettent d'obtenir à 25°C un produit transparent (caractéristique des nanoémulsions) légèrement irisé en fonction des longueurs d'ondes de la lumière incidente.

Cette émulsion est analysée par conductimètre et impédancemétrie RF entre 25°C et 51,2°C (Figure 18).

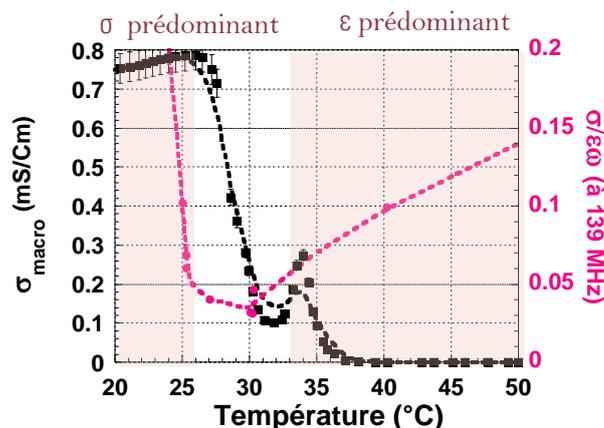


Figure 18. Suivi de la PIT d'une nanoémulsion avec la conductivité σ_{macro} (■ noir) et par impédancemétrie RF avec le facteur de pertes $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ (● rose) de 20 à 50°C.

On remarque tout d'abord que l'allure de la courbe de conductivité basse fréquence est conforme à celle obtenue dans la littérature. La chute rapide de la conductivité est

caractéristique de la PIT dès 27°C et atteint un minimum local à 32°C. On note, un maximum local à 34°C préfigurant la chute définitive de la conductivité, lorsque l'huile devient la phase continue. Ce maximum local est attribué par l'auteur à la formation de cristaux liquides au sein de l'émulsion, dans la zone de passage d'un système H/E vers E/H via la formation de phases lamellaires et éponges [40].

Par impédancemétrie RF, la chute du facteur de pertes diélectrique est observée bien plus tôt. Dès 25°C, on note néanmoins une variation forte de permittivité compensant la chute de conductivité caractéristique d'un fort changement de conformation structurel. A partir de 30°C, le facteur de pertes $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ augmente quasi linéairement, représentatif d'une diminution linéaire de la permittivité. Comme le montre la Figure 19, cette diminution s'explique aisément par le déphasage progressif de l'émulsion en trois phases distinctes.

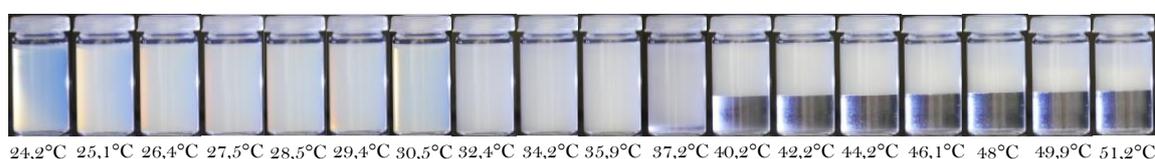


Figure 19. Photos d'un échantillon de la nanoémulsion réalisée durant un suivi de température entre 24°C à 51°C.

La permittivité et la conductivité effectives dépendent alors du rapport des volumes et des propriétés diélectriques respectives des phases.

En conclusion, les mesures radiofréquences sont bien adaptées pour suivre le processus complet de PIT d'une émulsion et son déphasage. La sensibilité de la mesure à l'échelle mésoscopique en complément de la mesure de conductivité, permet d'anticiper le phénomène de transition de phase voire de démixtion. Les interprétations données précédemment semblent être conformes aux variations structurelles.

IV.4.1.c. Vérification du processus de PIT par microrhéologie

Pour conforter cette conclusion, l'évolution de la structure mésoscopique par microrhéologie ultrasonore est analysée. La Figure 20 montre l'évolution du coefficient de structure en fonction de la température pour les trois formulations précédentes.

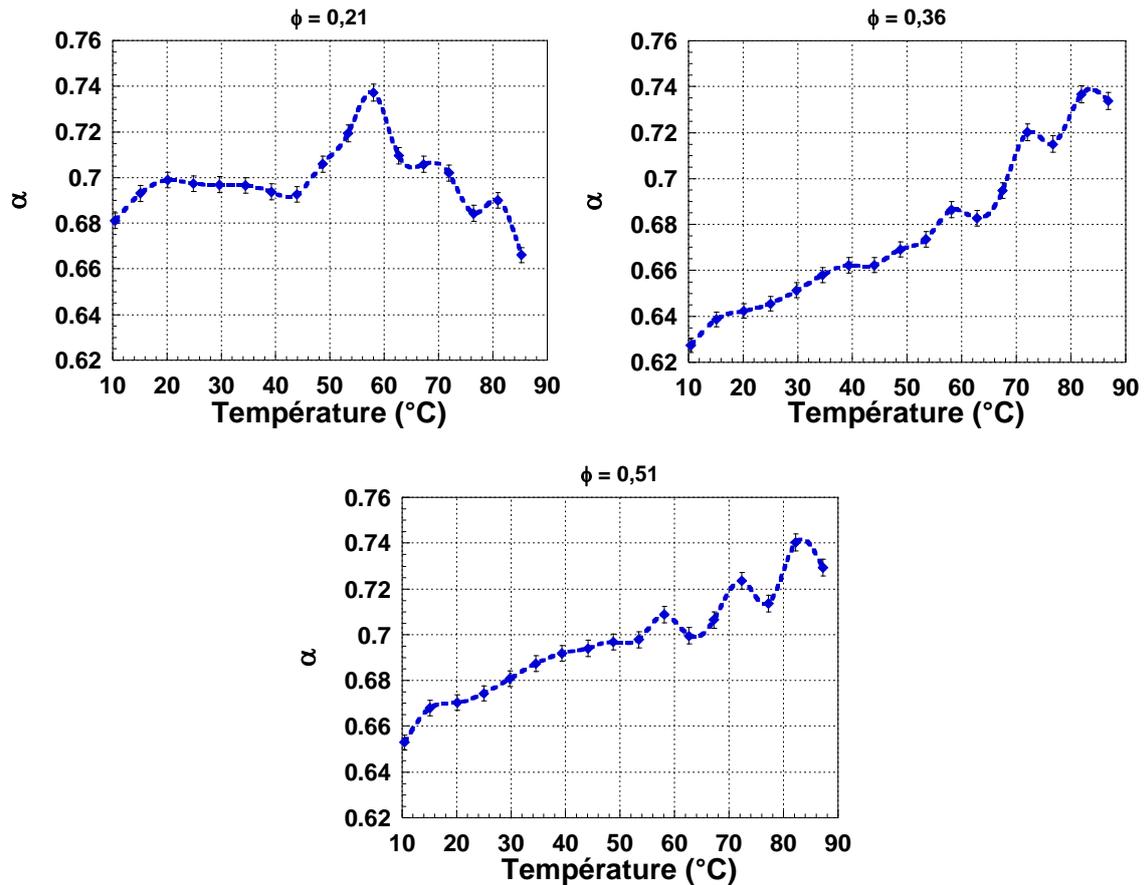


Figure 20. Suivi du coefficient de structure mécanique α à l'échelle mésoscopique (15 MHz) de l'évolution de la PIT pour 3 fractions volumiques : $\Phi = 0,21$ (IPG21H à gauche), $\Phi = 0,36$ (IPG36H à droite) et $\Phi = 0,51$ (IPG51H en bas) à J_0+3 . Les pH respectifs sont $6,32 \pm 0,20$, $6,82 \pm 0,20$ et $6,57 \pm 0,20$.

D'un point de vue rhéologique, lors de la transition de phase, la structure équivalente est semblable à un fluide très peu élastique, constitué de deux liquides non miscibles entremêlés. A la PIT, la valeur de α doit donc tendre vers un maximum se rapprochant de la valeur de la phase aqueuse gélifiée (autour de 0,8). On remarque que le maximum des valeurs mesurées de α , quelle que soit la fraction volumique est légèrement en dessous (aux alentours de 0,74), ce qui s'explique par l'interaction *huile - phase aqueuse* toujours persistante. Pour $\Phi = 0,21$, ce maximum est obtenu à 58°C. Pour $\Phi = 0,36$ et $\Phi = 0,51$, ce maximum est observé respectivement à 87°C et à 85°C. A l'exception de $\Phi = 0,51$, ces résultats correspondent aux PIT trouvées précédemment. Ils confirment le postulat énoncé initialement qui consiste à dire que la PIT est bien détectée au maximum de conductivité [41].

On note aussi un changement de comportement rhéologique autour de 20°C, sans doute lié à la décongélation progressive de l'IPP.

Par ailleurs, on remarque que plus l'émulsion se rapproche de la zone d'instabilité, plus des effets de réarrangement ou de reconstruction des gouttelettes se font sentir au-

delà de 50°C (oscillations de α de plus en plus importantes). Ce résultat semble être en accord avec la variation du facteur de pertes diélectrique observée en RF.

IV.4.1.d. Conclusion sur l'impact de Φ sur la PIT

On a pu montrer grâce à des analyses inédites à l'échelle mésoscopique que le processus de transition de phase représentatif d'une instabilité importante est détectable et peut même être anticipé. A cette échelle, les variations des propriétés diélectriques et viscoélastiques sont représentatives de la réorganisation des gouttelettes provoquée par la montée de la température de stockage.

Ainsi, par l'étude des PIT, on a pu montrer l'effet de l'huile sur cette stabilité relative. Plus la quantité d'huile est importante (augmentation de Φ), plus la température d'inversion de phase est décalée, ce qui pourrait être bénéfique si l'on veut limiter l'effet de la température de stockage. En revanche, cela signifie aussi la croissance de la taille des gouttelettes et donc une possible augmentation de l'instabilité liée aux phénomènes de floculation ou de coalescence. **Il faut donc, dans une stratégie d'optimisation de la stabilité d'une émulsion, choisir un juste milieu entre un stockage plus loin de la PIT ou des gouttelettes plus fines.** De plus cela permet de valider l'hypothèse d'une ligne d'inversion standard courte pouvant faire apparaître des PIT différentes selon si l'émulsion est située près des lignes verticales de celle-ci.

Afin de faire le lien avec la littérature (voir Annexe A), et des résultats étudiés aux chapitres précédents, la carte de formulation est tracée en fonction de la fraction volumique pour la composition A. Les valeurs extrêmes de 0 et 100% ont été obtenues grâce aux caractérisations des matières premières pures. Les valeurs retenues sont celles à J_0+3 .

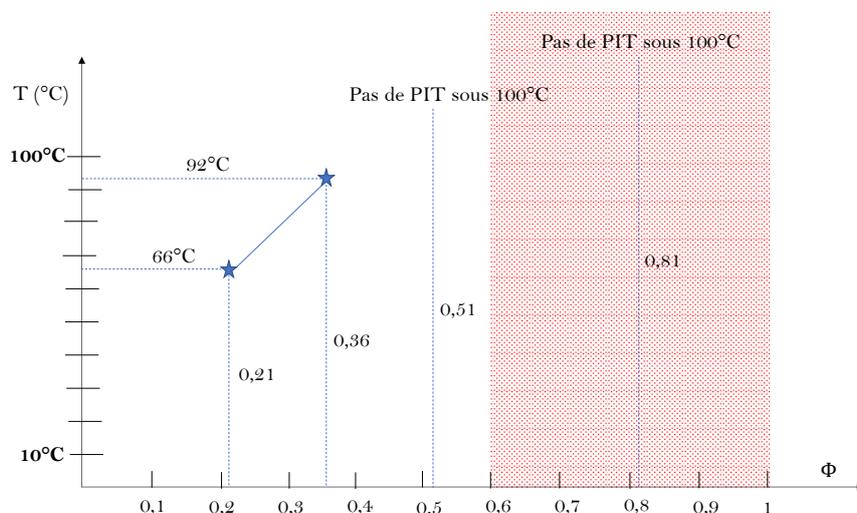


Figure 21. Carte de formulation du diagramme de compositions A (IPP/P80+GMS/Eau+CETD®) pour une fraction volumique de 0,21, 0,36, 0,51 et 0,81 correspondant respectivement à IPG21H, IPG36H, IPG51H et IPG81H. La zone rouge

indique une zone d'instabilité (correspondant à celle observée sur le diagramme de compositions). Les étoiles indiquent la PIT de chaque émulsion et sont reliées par un trait bleu symbolisant la ligne d'inversion standard.

Contrairement aux cartes de formulation théoriques, on remarque que la ligne d'inversion standard est courte (en bleu). Les branches verticales n'ont pas été suivies dans le cadre de ce travail. De plus, la partie droite du graphique est difficilement analysable car les émulsions sont instables au-delà de $\Phi = 0,6$.

On remarque que la ligne d'inversion standard n'est pas horizontale pour cette composition. Il y a une évolution de la valeur de PIT au fil du temps. Le caractère horizontal de la ligne standard d'inversion évolue avec la fraction volumique [42]. On note toutefois que la différence de température semble trop importante pour la ligne d'inversion standard horizontale. Il est donc possible que la ligne horizontale ne soit pas représentée et qu'il s'agisse, en réalité, d'une branche verticale de la ligne d'inversion avec un partie horizontale non représentée et relativement courte.

IV.5 Conclusion

Afin d'illustrer simplement les résultats obtenus dans ce chapitre, un schéma récapitulatif est présenté en Figure 22.

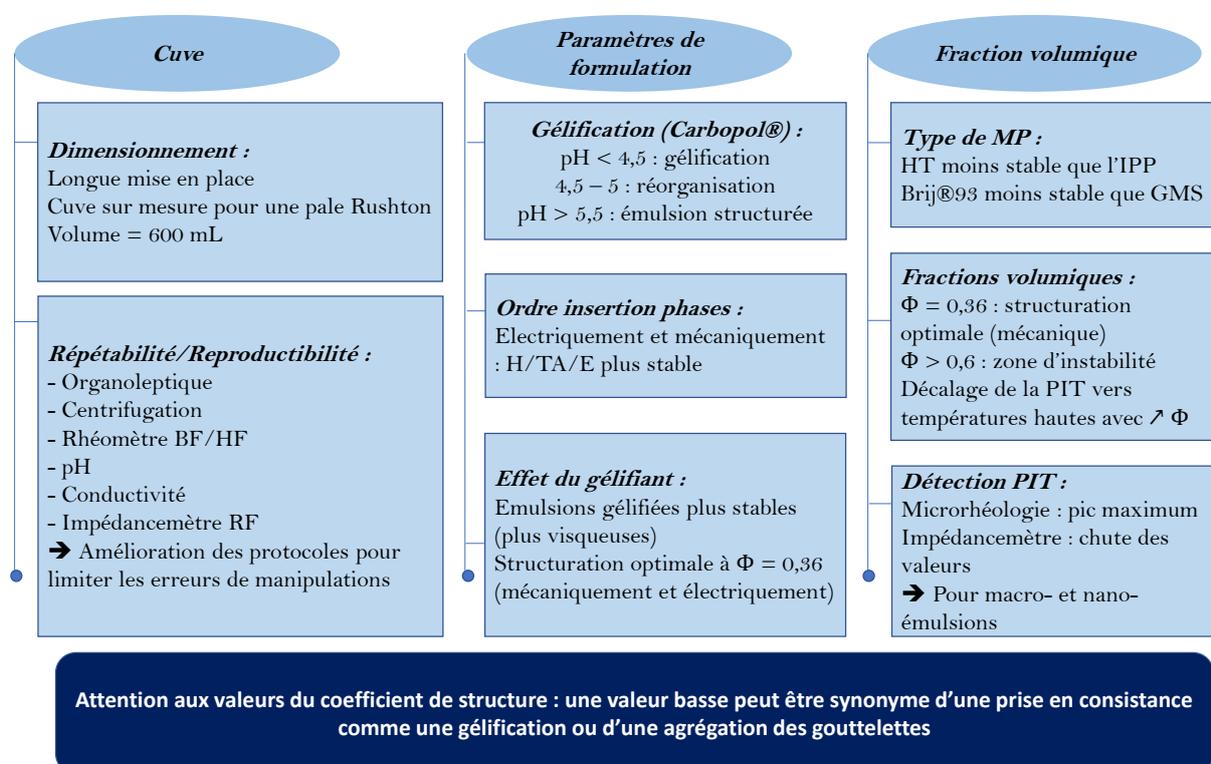


Figure 22. Schéma récapitulatif du Chapitre IV.

Ce chapitre a permis de valider le procédé d'émulsification en cuve à échelle intermédiaire (600 mL) que j'ai développée. Le dimensionnement de la cuve et sa mise en

œuvre ont été détaillés. Les produits formulés ont ensuite été analysés, afin de vérifier la reproductibilité du procédé optimisé de formulation. Les mesures de validation d'un grand nombre de propriétés à différentes échelles montrent que ce procédé permet une étude comparative fiable en vue d'une étude de la stabilité. J'ai pu ainsi montrer que la montée en échelle de production des émulsions n'est pas seulement nécessaire, afin de se rapprocher des conditions d'un pilote de production, mais également pour mieux contrôler l'émulsification des émulsions.

Comme pour le chapitre précédent, l'analyse méthodique des émulsions selon les différentes phases a été réalisée dans un objectif de compréhension de l'effet des matières premières et d'optimisation du procédé. J'ai pu confirmer que l'ordre d'insertion des phases avait un impact sur la structuration de l'émulsion. L'ordre H/TA/E est celui qui sera préférentiellement retenu pour la suite de notre étude. L'étude de gélification de la phase aqueuse, transposée à l'émulsion, a permis d'obtenir des informations précieuses concernant le comportement à l'échelle mésoscopique des émulsions gélifiées, en fonction de l'ajustement du pH après émulsification. Enfin, l'étude de l'effet des matières premières a pu montrer que la fraction volumique optimale pouvait évoluer en fonction des quantités de chacune.

Enfin, les deux techniques mésoscopiques mises au point au laboratoire ont pu mettre en exergue, pour la première fois, le rôle de la température de stockage dans l'évolution de la structure interne des émulsions. Ces techniques de caractérisation rhéologiques et diélectriques RF rendent en effet possible un suivi précis "en temps réel" de l'évolution de la structure à cette échelle, notamment autour de la PIT. Elles devraient permettre de mieux prévoir le comportement des émulsions, en fonction de la température de stockage et ainsi d'optimiser leur stabilité.

IV.6 Bibliographie du Chapitre IV

- [1] J.-L. Salager, "Emulsion phase inversion phenomena," in *Emulsions and Emulsion Stability*, 2nd ed., T. and F. London, Ed. 2005, pp. 185–226.
- [2] P. Doran, "Chapitre 8 : Mixing," in *Bioprocess Engineering Principles (Second Edition)*, Second Edi., Elsevier Ltd., Ed. 2013, pp. 255–332.
- [3] T. G. Mason and J. Bibette, "Emulsification in Viscoelastic Media," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 16, pp. 3481–3484, Oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3481.
- [4] U. T. Lashmar, J. P. Richardson, and A. Erbod, "Correlation of physical parameters of an oil in water emulsion with manufacturing procedures and stability," *Int. J. Pharm.*, vol. 125, no. 2, pp. 315–325, 1995, doi: <https://doi.org/10.1016/0378-5173%2895%2900149-D>.
- [5] M. Poux and J. Canselier, "Procédés d'émulsification - Techniques et appareillages," *Formulation*, Jun. 2004, doi: 10.51257/a-v1-j2153.
- [6] O. Behrend, K. Ax, and H. Schubert, "Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 7, pp. 77–85, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(99\)00029-2](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(99)00029-2).
- [7] K. C. Guedes Silva and A. C. Kawazoe Sato, "Sonication technique to produce emulsions: The impact of ultrasonic power and gelatin concentration," *Ultrason. - Sonochemistry*, vol. 52, pp. 286–293, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.001>.
- [8] F. Ostertag, J. Weiss, and D. J. McClements, "Low-energy formation of edible nanoemulsions: Factors influencing droplet size produced by emulsion phase inversion," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 388, no. 1, pp. 95–102, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.07.089.
- [9] V. Nardello-Rataj and J. F. Ontiveros, "Microfluidique et formulation - Emulsions et systemes colloïdaux complexes," J8010 V1, 2019.
- [10] S. Fouilloux, "Nanoparticules et microfluidique pour un système modèle d'émulsions de pickering. Etude des mécanismes de stabilisation et déstabilisation," Université Paris VI, 2011.
- [11] F. Stauffer, "La préparation d'émulsions doubles par un système microfluidique," Université de Lorraine, 2014.
- [12] C. Guyard, "Vers des émulsions plus efficaces et moins énergivores," *Industries et Technologies*, Nov-2006.
- [13] D. Desplan, "Caractérisation rhéologique multi-échelle des émulsions cosmétiques pour leur stabilité et leur conservation," Université de Cergy Pontoise, 2018.
- [14] D. Terescenco, "Évaluation et compréhension de la structure de l'émulsifiant et son impact sur les propriétés physiques, physico-chimiques et sensorielles d'émulsions cosmétiques," Normandie Université, 2018.
- [15] L. Gilbert, "Caractérisation physico-chimique et sensorielle d'ingrédients cosmétiques : Une approche méthodologique," Université du Havre, 2012.
- [16] P. Dubuisson, "Influence de la phase grasse et des polymères naturels sur les paramètres physicochimiques en lien avec la perception tactile de l'émulsion,"

Université du Havre, 2017.

- [17] M. Rossano, “Utilisation des nanoparticules de dioxyde de titane dans les émulsions cosmétiques : Impact sur la santé humaine et l’environnement,” Université du Havre, 2014.
- [18] IKA, “Overview Stirrers / Geometry / The key to successful mixing,” Staufen, 2019.
- [19] O. Doumeix, “Opérations unitaires en génie biologique : Les émulsions,” in *Bio Tech*, Bio Tech., CNDP-CRDP, Ed. Scérén, 2011, pp. 1–21.
- [20] J. Costes, “Structure des écoulements générés par une turbine de Rushton dans une cuve chicanée,” INPT Toulouse, 1986.
- [21] J. H. Rushton, E. W. Costich, and H. J. Everett, “Power characteristics of mixing impellers - Part 2,” *Chem. Eng. Prog.*, vol. 46, no. 9, pp. 467–476, 1950.
- [22] Y. Kerim, K. Bulent, S. Michael, and U. Yusuf, “Numerical investigation of the effect of the Rushton type turbine design factors on agitated tank flow characteristics,” *Chem. Eng. Process.*, vol. 47, no. 8, pp. 1340–1349, 2008.
- [23] M. Ammar, D. Zied, C. Wajdi, and M. S. Abid, “Effects of baffle length on turbulent flows generated in stirred vessels,” *Cent. Eur. J. Eng.*, vol. 1, no. 4, pp. 401–412, 2011, doi: 10.2478/s13531-011-0040-7.
- [24] J. H. Rushton, E. W. Costich, and H. J. Everett, “Power characteristics of mixing impellers - Part 1,” *Chem. Eng. Prog.*, vol. 46, no. 8, pp. 395–404, 1950.
- [25] G. Bouzgarrou, Z. Driss, A. Kaffel, and M. S. Abid, “Caractérisation hydrodynamique des turbines de Rushton dans une cuve agitée en régime turbulent,” in *19^{eme} Congrès Français de mécanique*, 2009.
- [26] H. Ameur, M. Bouzit, M. Helmaoui, and F. Bouzit, “Modélisation numérique des écoulements générés dans une cuve mécaniquement agitée par une turbine de Rushton,” in *20^e Congrès Français de Mécanique*, 2011.
- [27] N. Ng and M. A. Rogers, “Surfactants,” in *Encyclopedia of Food Chemistry*, 2019, pp. 276–282.
- [28] N. Guyader, M. Michiel, and S. Serfaty, “Multimodal O/W emulsion structuration characterization using water and emulsion thickening ranges,” in *11th International Colloids Conference*, 2022.
- [29] V. S. Kulkarni and C. Shaw, “Chapter 5 : Use of polymers and thickeners in semisolid and liquid formulations,” in *Essential Chemistry for Formulators of Semisolid and Liquid Dosages*, 2016, pp. 43–69.
- [30] R. Pal, “Effect of droplet size on the rheology of emulsions,” *AIChE J.*, vol. 42, no. 11, pp. 3181–3190, 1996, doi: 10.1002/aic.690421119.
- [31] P. E. Rouse, “A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers,” *J. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 7, p. 1272, 1953, doi: 10.1063/1.1699180.
- [32] R. Zwanzig, “Theoretical basis for the Rouse-Zimm model in polymer solution dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 60, no. 7, pp. 2717–2720, Apr. 1974, doi: 10.1063/1.1681433.

- [33] T. F. Tadros, "Colloid aspects of cosmetic formulations with particular reference to polymeric surfactants," in *Colloids and Interface Science Series*, vol. 4, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Ed. Weinheim, 2011, pp. 1–34.
- [34] A. Langford, M. Bruchsaler, and M. Gupta, "8 - Suspension properties and characterization of aluminum-adjuvanted vaccines," in *Practical Aspects of Vaccine Development*, 2022, pp. 225–266.
- [35] E. Fredrick, P. Walstra, and K. Dewettinck, "Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 153, no. 1–2, pp. 30–42, 2010, doi: 10.1016/j.cis.2009.10.003.
- [36] T. F. Tadros, "A general introduction," in *Emulsion Science and Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Ed. Weinheim, 2009, pp. 1–326.
- [37] A. Witthayapanyanon, J. H. Harwell, and D. A. Sabatini, "Hydrophilic-lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 325, no. 1, pp. 259–266, 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2008.05.061.
- [38] F. PourjavaheriFiroozeh, P. Rajarathinam, N. KaoNhol, and K. NgothaiYung, "Comparison of n-Dodecane/Brij 30/water and n-Decane/Brij 30/water nano-emulsions produced by PIT method," in *Conference: Chemeca 2012 "Quality of life through chemical engineering"*, 2012, pp. 150–159.
- [39] G. Lemahieu, J. F. Ontiveros, V. Molinier, and J.-M. Aubry, "Using the dynamic Phase Inversion Temperature (PIT) as a fast and effective method to track optimum formulation for Enhanced Oil Recovery," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 557, pp. 746–756, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.050>.
- [40] P. Izquierdo *et al.*, "Formation and stability of nano-emulsions prepared using the Phase Inversion Temperature method," *Langmuir*, vol. 18, pp. 26–30, 2002, doi: 10.1021/la010808c.
- [41] J. M. Maffi, G. R. Meira, and D. A. Estenoz, "Mechanisms and conditions that affect phase inversion processes. A review," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 99, no. 1, pp. 178–208, 2020, doi: 10.1002/cjce.23853.
- [42] A. Pizzino, V. Molinier, M. Catté, J. F. Ontiveros, J. L. Salager, and J. M. Aubry, "Relationship between phase behavior and emulsion inversion for a well-defined Surfactant (C10E4)/n-Octane/Water ternary system at different temperatures and Water/Oil ratios," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 12, pp. 4527–4538, 2013, doi: 10.1021/ie302772u.

Chapitre V Stabilité des émulsions

Dans les précédents chapitres, l'impact d'un changement de composition, de variation de pH ou encore de température (incluant la PIT) a été analysé sur des produits intermédiaires (phases aqueuse ou grasse) et sur des émulsions. Ces analyses ont servi à comprendre comment optimiser la composition (choix des matières premières) et la formulation (proportions des matières premières). Elles ont également permis de suivre les variations structurelles potentiellement impliquées dans le processus de la stabilité des émulsions.

Dans ce chapitre, les effets à long termes liés à la température de stockage sur les émulsions sont investigués. Au-delà de la température de stockage, il s'agit de savoir comment une émulsion réagit face aux variations environnementales, en particulier comment sa structure et son intégrité mécanique, électrique et optique évoluent. Les onze émulsions introduites précédemment sont donc étudiées sur six mois.

Ce chapitre vient clore l'analyse, certes non exhaustive, des facteurs influents impliqués dans le processus de stabilité des émulsions. Il vise également à identifier une méthode d'analyse multiéchelle pour étudier le comportement en stabilité des émulsions.

V.1 Conditions de suivi de la stabilité des émulsions

L'enjeu est désormais de chercher à optimiser la stabilité des émulsions, vieilles de manière accélérée sur six mois, à l'aide d'une méthode d'analyses pas à pas. Les méthodes de vieillissement utilisées sont classiques. Outre la centrifugation, qui permet une déstabilisation très accélérée, la température de stockage est la principale variable environnementale utilisée pour l'étude cinétique de stabilité des émulsions.

Parmi les produits étudiés dans ce paragraphe, les trois émulsions utilisées pour l'estimation de la reproductibilité du procédé de formulation ont été analysées à différentes températures (4°C, 25°C et 45°C), afin de tenter de les corrélérer à la cinétique de stabilité. Ces températures ont été choisies pour plusieurs raisons :

- La température basse correspond aux conditions de stockage dans un réfrigérateur. Il s'agit normalement de la température de référence. Toutefois, il arrive que lors de la conservation des émulsions au réfrigérateur par les consommateurs, la température puisse passer en dessous de 0°C risquant de congeler partiellement ou totalement la crème. Pour tenir compte de ces variations, le stockage a été réalisé dans un réfrigérateur du laboratoire (température de 4°C non contrôlée). L'effet de la congélation potentielle a été succinctement étudié en complément à une température de -20°C.
- La température ambiante a en revanche été fixée à 25°C. Le stockage sur six mois a dans ce cas été fait dans des conditions contrôlées.
- La température la plus élevée de 45°C, a été choisie car il s'agit d'une température classiquement utilisée dans la littérature pour accélérer le vieillissement, tout en étant une température de stockage atteignable l'été dans certaines parties du globe. Elle a également été choisie compte tenu des PIT les plus basses observées dans le chapitre précédent pour nos onze formulations. Nous avons pu remarquer dans cette étude que certaines émulsions présentaient une modification structurelle dans une zone de température entre 40 et 60°C : la température de 60°C étant la température pour laquelle l'inversion de phase est effective et visible macroscopiquement. La température de 45°C permet de nous mettre dans des conditions climatiques de stockage plausibles (à l'ombre) pour laquelle le processus de transition de phase est initié à l'échelle mésoscopique.

Les émulsions stockées à ces températures ont donc été caractérisées à différentes échelles. L'enjeu étant de corréliser ces caractéristiques à la cinétique de déstabilisation à court terme. Cette caractérisation multiéchelle a été réalisée au bout de quatre périodes réparties sur six mois. Par convention, nous appellerons J_0 , le moment initial d'émulsification de la crème. J_0+1 et J_0+7 , correspondent aux jours d'analyse peu après la formulation (respectivement un jour après ou sept jours après). Lorsque l'analyse est faite au bout de plusieurs mois, nous noterons le moment considéré par J_0+x mois (x étant la durée en mois considérée).

Le Tableau 1 synthétise les conditions de stockage et les dates d'observations considérées pour assurer le suivi cinétique des caractéristiques optiques, mécaniques et électriques.

Température de stockage	J ₀ +1	J ₀ +7	J ₀ +1 mois (soit 30 jours)	Autour de J ₀ +3 mois (soit env. 90 jours)	J ₀ +6 mois (soit 180 jours)
-20°C	Suivi : Organoleptique, pH-métrie, microscopique, conductimétrie, impédancemétrie, rhéométrie basse fréquence et ultrasonore.				
4°C					
25°C					
45°C					

Tableau 1. Suivi de la cinétique de stabilité pour différentes températures de stockage. Les dates d'observation correspondent aux durées de stockage plutôt données en jour.

Notons que pour toutes les mesures, les émulsions ont été placées dans une étuve à température contrôlée au moins trois heures avant leur analyse, afin de les caractériser à 25°C. Plusieurs échantillons individuels homogénéisés (issus d'une crème formulée en cuve), stockés en aliquots individuels dans des pots en verre fermés hermétiquement, ont été systématiquement mesurés pour limiter les effets aléatoires du processus de vieillissement des émulsions.

V.2 Première caractérisation de la stabilité des émulsions après centrifugation

Une première étude de vieillissement accéléré par centrifugation est réalisée, afin d'observer un éventuel déphasage des émulsions (crémage ou sédimentation), représentatif d'une déstabilisation prématurée. La centrifugeuse permet l'utilisation de la contrainte de compression et de la gravité, afin de forcer les gouttelettes à se rapprocher, se déformer puis coalescer. Ainsi, il est possible d'accélérer l'apparition de phénomènes de déstabilisation en imposant une force centrifuge liée à la vitesse de rotation pendant un temps donné. Le Tableau 2 décline les conditions de centrifugation de quelques études retrouvées dans la littérature [1], [2].

Auteur.e.s	Centrifugeuse	Émulsion	Vitesse (RPM) ou force centrifuge (g)	Temps de centrifugation	Température
F. L. Bourezg [3]	Ultracentrifugeuse Optima MAX-XP	Pickering stabilisées par des particules polymériques biodégradables	40 000 RPM	40 minutes	/
D. Desplan [4]	Eppendorf Centrifuge 5804 R	H/E	10 000 RPM	10 minutes	/
K.I. Segall <i>et al</i> [5]	Beckman L8-M Ultracentrifuge	Contenant une phase cristalline	5000, 10 000 et 15 000 g	20, 40 et 60 minutes	5, 20 et 40°C

D. Darling et al [6]	Sorvall Superspeed RC2-B avec un rotor GSA	Emulsion de matière grasse laitière	10 000 g	60 minutes	5°C
J. Gelin et al [7]	Jouan GR 4.11	Emulsion de matière grasse laitière	4 000 g	40 minutes	4°C
E. Robson et al [8]	MSE Superspeed 65	Emulsion de matière grasse laitière	125 200 g	90 minutes	20°C
R. Sharma et al [9]	Sorvall RC5C	Emulsion de matière grasse laitière	18 000 g	20 minutes	20°C
A. Tomas et al [10]	RC-5B Sorvall	Emulsion de matière grasse laitière	10 320 g	30 minutes	20°C
C. Berton et al [11]	Jouan GT 422	H/E	2 000 g	20 minutes	20°C
L. Flesinski [2]	Hettrich 320 R Universal	E/H	4 000 RPM	Différents temps	30°C

Tableau 2. Résumé des paramètres de centrifugation de différentes thèses et publications, inspiré du tableau résumé de Segall et al [5].

Pour les macroémulsions, les vitesses de centrifugation sont autour de 10000 RPM sur quelques dizaines de minutes. Trois tests faisant varier le temps et la vitesse de centrifugation ont été choisis, afin d'accélérer le processus de démixtion. Les observations organoleptiques en fonction de ces tests sont présentées dans le Tableau 3.

Nom	IPG21H	IPG36H	IPG51H	IEC21E (ref)	TPG21H	IPB21H	IPB36H	IPG81H	IEC21H	TPG36H	TEC21H
Centrifugation 2 min ; 10000 RPM ¹	 ☹️						 ☹️	 ☹️			
Centrifugation 5 min ; 10000 RPM	 ☹️	 ☹️			 ☹️	 ☹️	 ☹️	 ☹️		 ☹️	 ☹️
Centrifugation 60 min ; 14000 RPM	 ☹️	 ☹️	 ☹️	 ☹️	 ☹️	 ☹️	 ☹️	 ☹️	 ☹️	 ☹️	 ☹️

¹ 1 RPM = 1 tour par minute

Tableau 3. Tests de centrifugation à J_0+1 mois. Les échantillons de crème sont successivement soumis à trois centrifugations de durée et d'intensité variables à 25°C. Le symbole ☹ indique que l'échantillon de crème a déphasé organoleptiquement à l'issue de la centrifugation.

Nous pouvons remarquer qu'une centrifugation prolongée à grande vitesse de rotation (14000 RPM) provoque une démixtion totale ou partielle de l'ensemble des crèmes étudiées. Pour les vitesses et les temps intermédiaires, plusieurs constats peuvent être faits en fonction des matières premières et de leur formulation.

- Concernant l'effet de la fraction volumique de la phase grasse sur la cinétique de démixtion accélérée : pour les compositions contenant de l'IPP (IPGxH), plus la fraction volumique augmente et plus la crème semble résistante à la centrifugation (IPG21H, IPG36H et IPG51H). Pour une fraction volumique de 0,81 (IPG81H), la démixtion est totale, ce qui est consistant avec l'instabilité généralement constatée pour des fractions volumiques supérieures à 0,6. Concernant l'huile de tournesol, ce constat est difficile à vérifier, dans la mesure où l'augmentation du temps de centrifugation rend instable les deux formulations testées. L'effet du type d'huile est tout de même à souligner comme observé dans les chapitres précédents. Cependant, aucune conclusion n'est possible avec l'analyse par centrifugation.
- Concernant le type de tensioactifs, différentes comparaisons sont possibles.
 - Si les tensioactifs sont de même nature chimique mais issus de fournisseurs différents (couples P80+GMS et Eumulgin®+Cutina® (IPG21H et IEC21H / TPG21H et TEC21H) : dans l'IPP, le couple Eumulgin®/Cutina® semble le plus stable tandis que dans l'huile de tournesol, aucun des deux couples ne se différencie. Cela tend à confirmer que deux produits dont la dénomination est identique ne sont pas équivalents selon le fournisseur.
 - Pour des tensioactifs de nature chimique différente : pour les couples P80+GMS et P80+Brij®93 (IPG21H et IPB21H / IPG36H et IPB36H), le couple P80+GMS est moins stable à fraction volumique faible (0,21), tandis qu'à fraction volumique plus haute (0,36), c'est le couple P80+Brij®93 qui est le moins stable.
- Concernant l'ordre d'insertion de phases, il ne semble pas y avoir d'impact à cette étape puisque H/TA/E (IEC21H) et E/H/TA (IEC21E) réagissent de la même façon aux centrifugations.

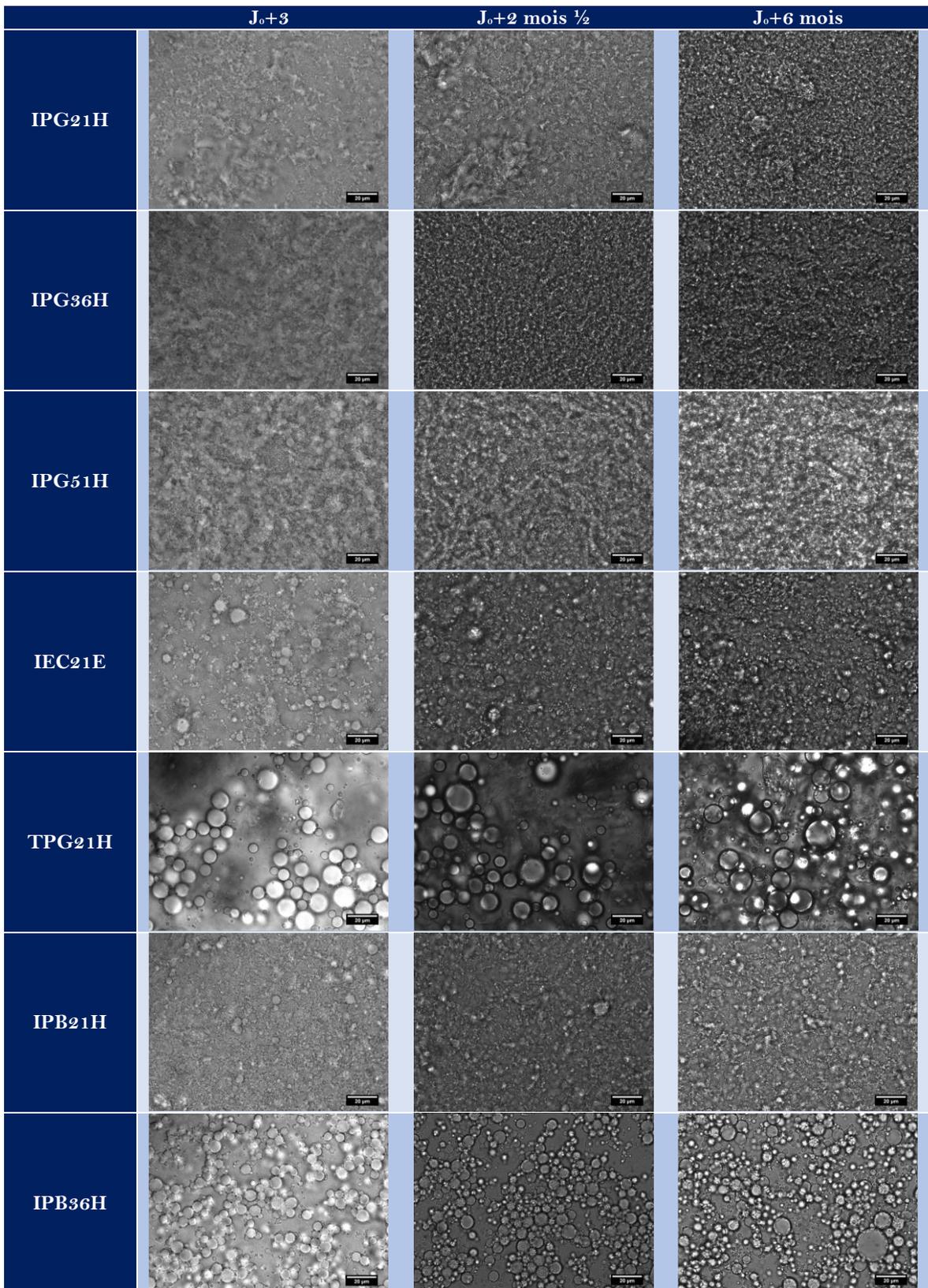
En conclusion, à ce stade trois émulsions semblent être restées stables après centrifugation dont la formulation de référence (IPG51H, IEC21E et IEC21H).

V.3 Étude de la cinétique de stabilité long-terme à 25 °C

V.3.1 Analyses au microscope

Des clichés de microscopie optique, ont été réalisés sur des échantillons des onze émulsions, conservées à 25°C, quelques jours après leur formulation (à J₀+3), après deux mois et demi et après six mois. Le Tableau 4 présente les images représentatives de chaque émulsion et leur évolution. Compte tenu de la qualité des images obtenues avec le microscope à notre disposition, il n'est pas possible d'extraire une tendance sur l'évolution structurelle long terme.

Néanmoins, ces images montrent la grande diversité d'organisations microscopiques des onze émulsions formulées. Les différences sont encore plus flagrantes entre les émulsions E/H (HT) et H/E (IPP). L'étude cinétique par microscopie des formulations de J₀+3 jusqu'à J₀+6 mois de conservation à 25°C ne fait pas ressortir fondamentalement des changements structurels à cette échelle. Pour l'émulsion IPG81H, qui déphase dès sa formulation, il n'a pas été réalisé de clichés de microscopie optique, en raison du caractère trop hétérogène des échantillons à manipuler.



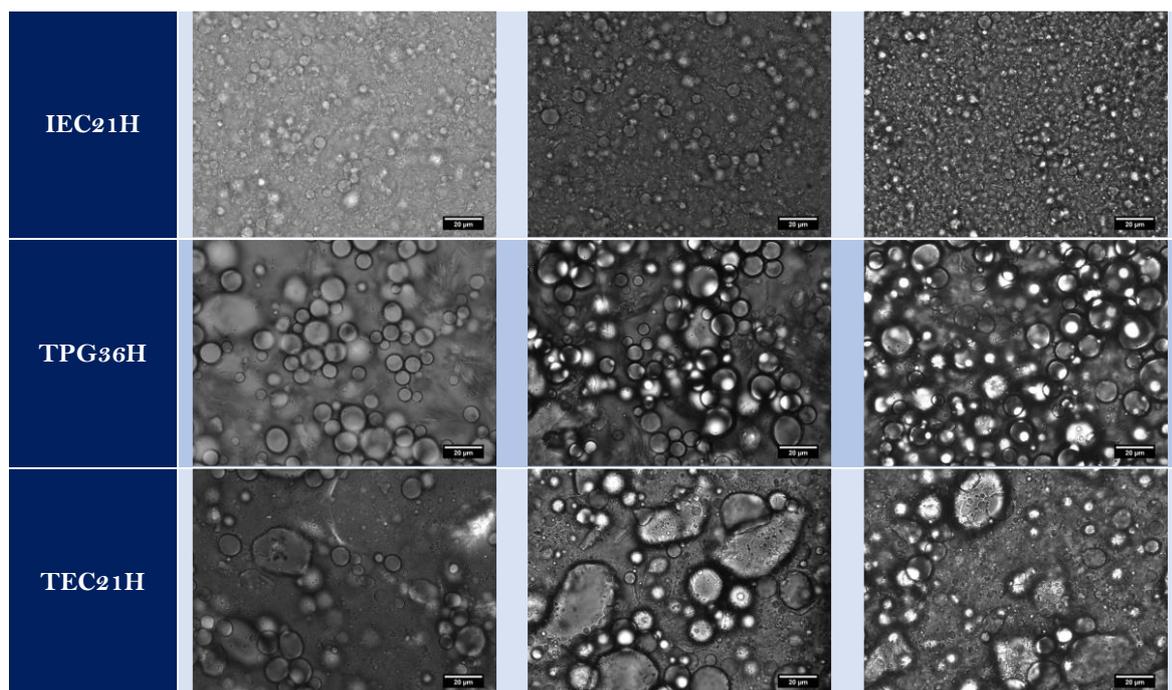


Tableau 4. Clichés de microscopie optique x63 (barre d'échelle 20 μm) à 25°C à J₀+3, J₀+2 mois 1/2 et J₀+6 mois, stockées à 25°C.

Enfin, en ce qui concerne l'indice de réfraction sur six mois (trois mesures à J₀+3, J₀+2 mois ½ et J₀+6 mois), les valeurs sont proches et non significativement différentes, respectivement $1,367 \pm 0,003$ nD et $1,370 \pm 0,001$ nD.

V.3.2 Effets de la fraction volumique (Φ) à l'échelle mésoscopique

Les conclusions précédentes sur l'effet de la fraction volumique sur l'instabilité potentielle après centrifugation, nous amènent à approfondir l'étude de cet effet à l'échelle mésoscopique pour un vieillissement naturel des émulsions. En s'appuyant sur les diagrammes de compositions présentées au Chapitre IV, les propriétés rhéologiques et diélectriques sont donc étudiées sur une période relativement long terme (jusqu'à six mois). On suppose que les formulations étudiées n'ont pas subies de déshydratation significative durant leur stockage.

V.3.2.a. Effet sur le vieillissement pour une même composition : diagramme A

Si l'on souhaite, dans un premier temps, évaluer le seul effet de la fraction volumique, nous sommes amenés à nous déplacer dans un même diagramme de compositions. Pour rappel, les trois émulsions (IPG_xH) comparées lors de l'étude en vieillissement accéléré sont issues du diagramme de compositions A de nouveau présenté dans la Figure 1.

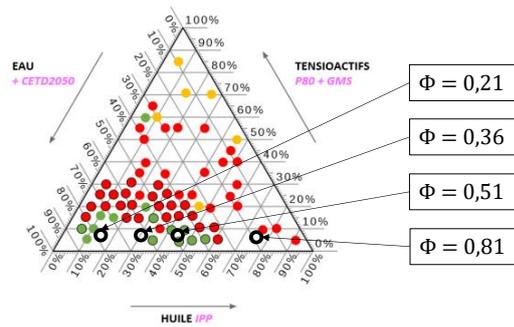


Figure 1. Diagramme de compositions A incluant les quatre émulsions aux fractions volumiques variables

La comparaison des propriétés mécaniques à J_0+3 et à J_0+6 mois pour des émulsions stockées à 25°C est présentée dans la Figure 2.

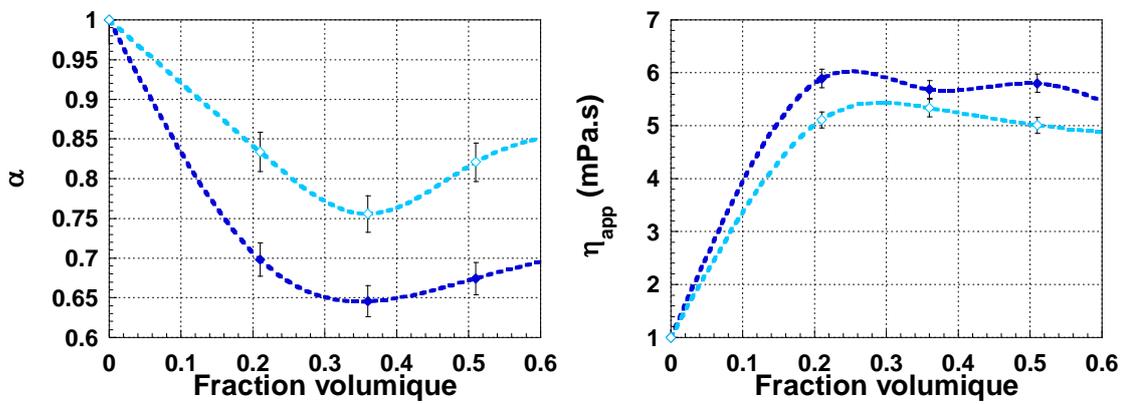


Figure 2. Propriétés rhéologiques à l'échelle mésoscopique (à gauche le coefficient de structure α et à droite la viscosité apparente η_{app} à 15 MHz) des émulsions de composition A stockées à 25°C en fonction de la fraction volumique : à J_0+3 (♦ bleu foncé) et J_0+6 mois (◇ bleu clair).

Aux fractions volumiques extrêmes (0 et 1), les valeurs de α respectives sont celles de la phase aqueuse (1, liquide Newtonien) et de l'IPP (0,82, l'huile est un fluide complexe). Ces deux fluides n'évoluent pas entre J_0+3 et J_0+6 mois.

On note, en revanche, que la fraction volumique optimale ($\Phi = 0,36$) correspondant à une rigidité maximum de l'émulsion (soit un minimum du coefficient de structure), reste inchangé à J_0+3 et J_0+6 mois. Toutefois, sa valeur est plus faible après 6 mois de stockage ($\alpha_{J_0+3} = 0,65$ contre $\alpha_{J_0+6 \text{ mois}} = 0,76$), ce qui tend à montrer que la structuration de l'émulsion se délite : la structure de l'émulsion est moins "ferme" ou plus "liquide". Cette évolution peut être assimilée à un processus d'instabilité potentielle. La mesure de viscosité, confirme cette liquéfaction relative à J_0+6 mois. On peut néanmoins noter que la viscosité apparente reste constante à partir de $\Phi = 0,2$ avec une valeur de $\eta_{app} = 4,5$ mPa.s proche de celle de l'IPP, ce qui semble confirmer la démixtion relative à cette échelle. Autrement dit, il y a à cette échelle potentiellement des gouttelettes plus grosses et moins nombreuses, ce

qui facilite l'écoulement de la phase continue et abaisse la viscosité. Ces résultats prédictifs d'une instabilité sont conformes aux tests de centrifugation.

En complément, l'évolution des propriétés diélectriques RF à la même échelle est présentée dans la Figure 3. Aux valeurs extrêmes de fraction volumique, on retrouve les propriétés respectives de l'eau ($\Phi = 0$) ajustée au même pH que les émulsions, et l'IPP ($\Phi = 1$). Classiquement, on observe une baisse de la conductivité de l'émulsion avec la hausse de la proportion d'huile [12]. Contrairement à l'évolution de la conductivité macroscopique, les évolutions des propriétés diélectriques entre J_0+3 et J_0+6 mois montrent une variation flagrante de la permittivité.

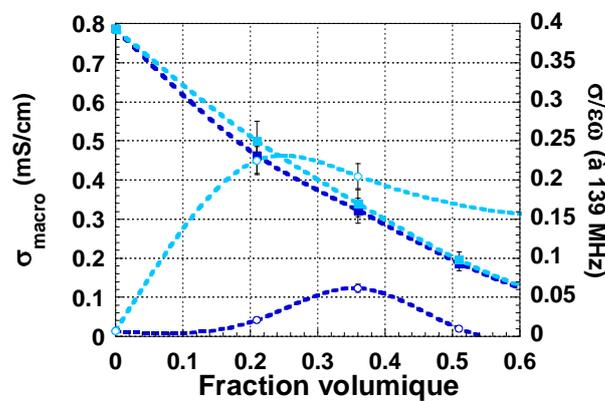


Figure 3. Évolution électrique selon la fraction volumique : à gauche la conductivité σ_{macro} (■) et à droite le facteur de pertes $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ (○) d'émulsions de composition correspondant à celle du diagramme de compositions A, stockées à 25°C à J_0+3 (bleu foncé) et J_0+6 mois (bleu clair).

A J_0+6 mois, la courbe de suivi du rapport $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ montre clairement une diminution importante de la polarisabilité des émulsions, signe de changements de conformations importants quelle que soit la fraction volumique. Il semble néanmoins que ces changements subis pendant le vieillissement soient plus faibles à la fraction volumique optimale. Ceci est conforme avec le constat d'une structure mécanique plus rigide observée par microrhéologie.

En conclusion, on observe à l'échelle mésoscopique une évolution de la structure dans le temps rendant l'émulsion de plus en plus liquide. Ceci est compatible avec une augmentation de la taille des gouttelettes avant déphasage. Même si l'augmentation, dans une certaine mesure, de la fraction volumique aura tendance à réduire la déstabilisation, celle-ci ne peut être optimisée qu'en ajustant la quantité de tensioactifs ou en modifiant les matières premières.

V.3.2.b. Effet du type d'huile et des tensioactifs : diagramme A, C et I

Si l'on compare les caractéristiques à l'échelle mésoscopique des émulsions, dont le type d'huile (HT ou IPP) et le type de tensioactif (GMS ou Brij®93) ont été modifiés, il est possible d'appréhender l'effet de ces deux variables sur la stabilité. Cela revient à comparer des émulsions issues des trois diagrammes de compositions A (IPP/GMS+P80/Eau+CETD®), C (IPP/Brij®93+P80/Eau+CETD®) et I (HT/GMS+P80/Eau+CETD®), dont les fractions volumiques sont comparables. Pour rappel, la Figure 4 replace les émulsions comparées dans leur diagramme respectif.

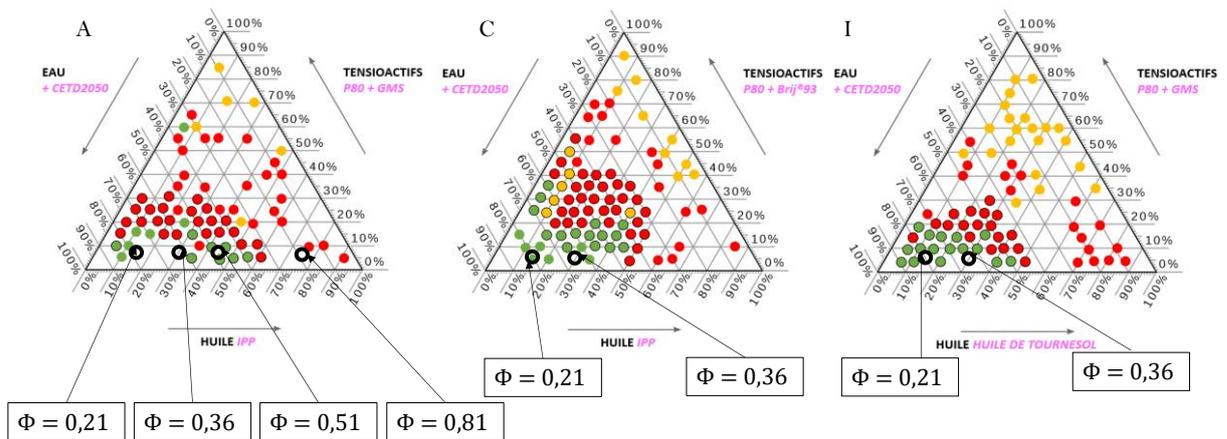


Figure 4. Diagrammes de compositions A, C et I (de gauche à droite). Les fractions volumiques des émulsions réalisées en cuve sont indiquées.

La Figure 5 et la Figure 6 comparent les propriétés rhéologiques mésoscopiques observées, après un stockage à 25°C pendant trois jours et six mois.

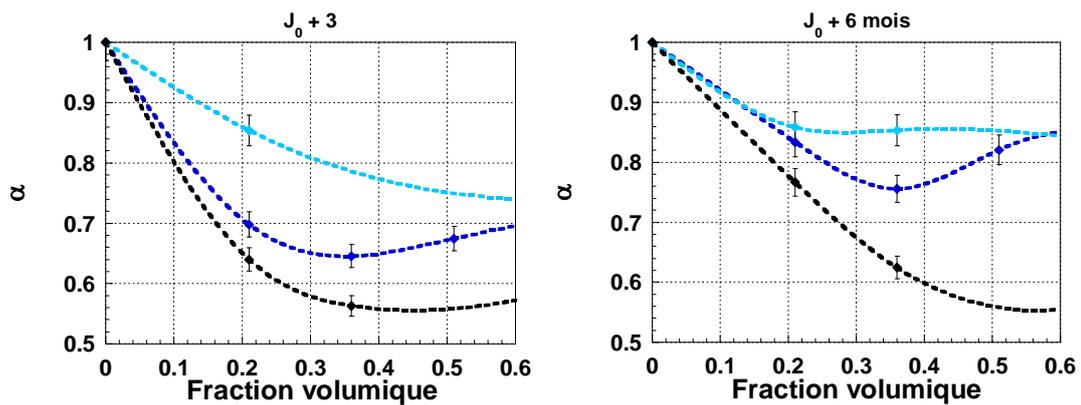


Figure 5. Suivi du coefficient de structure α par rhéomètre ultrasonore (à 15 MHz) selon la fraction volumique après stockage à 25°C : à J_0+3 (à gauche) et J_0+6 mois (à droite) pour des émulsions dont les compositions sont issues des diagrammes de compositions A (bleu foncé), C (bleu clair) et I (noir).

L'effet structurant de l'huile pour un même tensioactif (GMS) est clairement lié à la composition de l'huile. Les courbes en fonction de la fraction volumique liées à l'huile de tournesol (tracé noir) et à l'IPP (en bleu foncé) ont de ce fait à J_0+3 des formes identiques.

En revanche, leur évolution au cours du vieillissement diffère totalement. L'huile de tournesol, contenant plusieurs acides gras de nature différente, semble avoir un processus de démixtion plus lent.

Par ailleurs, l'utilisation du Brij®93 (courbes bleu clair) par rapport au GMS (courbes bleu foncé) semble avoir un effet sur le processus de démixtion relativement faible au cours du temps. L'écart de valeurs de α , entre les deux émulsions aux tensioactifs différents, étant essentiellement lié à la capacité de ses tensioactifs à se dissoudre dans les phases et à leur état initial (l'un est liquide, l'autre est solide).

La variation de la viscosité en fonction du temps de stockage (Figure 6) semble néanmoins montrer que le processus de démixtion est plus important pour l'IPP+GMS (courbe bleu foncé) que pour l'huile de tournesol (courbe noire). On peut noter un comportement stable aux basses fractions volumiques des compositions C et I.

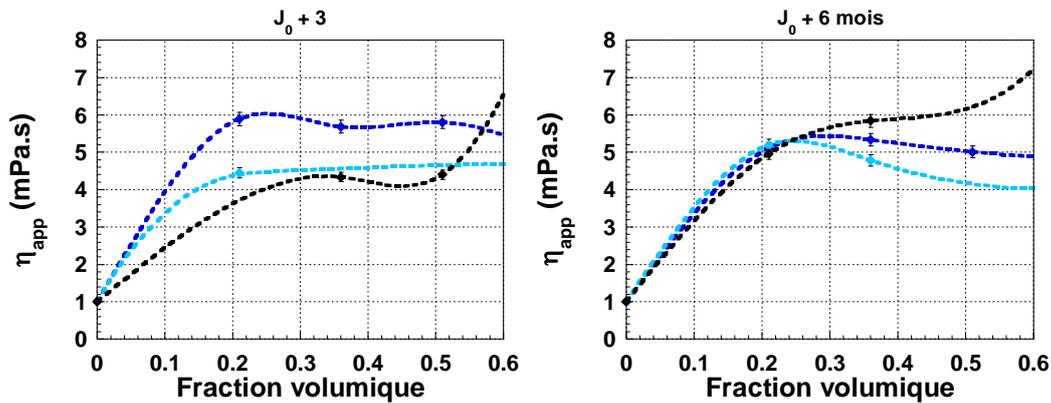


Figure 6. Suivi mécanique par rhéomètre ultrasonore (à 15 MHz) selon la fraction volumique à J₀+3 (à gauche) et J₀+6 mois (à droite) avec la viscosité apparente η_{app} pour des émulsions dont les compositions sont issues des diagrammes de compositions A (bleu foncé), C (bleu clair) et I (noir), en stockage à 25°C.

En ce qui concerne les propriétés électriques, le suivi électrique par conductimétrie et impédancemétrie RF a été réalisé (Figure 7).

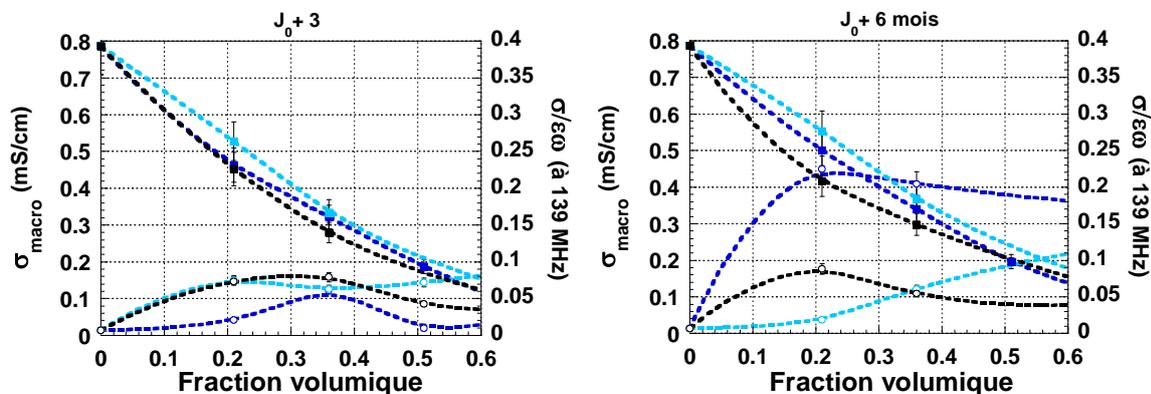


Figure 7. Suivi des propriétés électriques à J₀+3 (à gauche) et J₀+6 mois (à droite), avec la conductivité macroscopique σ_{macro} (■) et le facteur de pertes diélectrique à l'échelle mésoscopique $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ (○) pour des émulsions dont les compositions sont issues des diagrammes de compositions A (bleu foncé), C (bleu clair) et I (noir), en stockage à 25°C.

Sur six mois, la conductivité évolue très peu et décroît quand la fraction volumique augmente, comme précédemment. Cette décroissance s'explique par la réduction du nombre de charges libres au fur et à mesure que la proportion d'huile croît. Elle varie peu d'une composition à une autre. On note, en revanche, une forte variation temporelle des profils de facteur de pertes diélectriques RF (entre J_0+3 et J_0+6 mois). Cette variation confirme un processus cinétique de recombinaison structurale dû au vieillissement de la crème. Comme pour les propriétés mécaniques, ce sont les compositions A (IPP + GMS), qui subissent le plus de variations des propriétés diélectriques au cours du vieillissement (courbe bleu foncé). De plus, on note une évolution de la permittivité entre J_0+3 et J_0+6 mois pour les compositions C, contrairement à l'évolution des propriétés mécaniques. Cette augmentation de la permittivité est vraisemblablement révélatrice de changements interfaciaux précurseurs d'instabilité. Les mesures RF sont, dans ce cas, complémentaires aux mesures mécaniques, et essentielles pour optimiser la stabilité d'une émulsion. Enfin, on remarque avec cette technique, qu'à l'échelle mésoscopique, les compositions I restent stables sur six mois pour les faibles fractions volumiques et pour une température de stockage de 25°C .

V.4 Étude de la cinétique de stabilité en fonction des conditions de stockage

Dans cette partie, l'enjeu est de vérifier, en particulier, l'effet de la température de stockage sur le processus de vieillissement des crèmes. Pour des raisons de temps d'étude, j'ai choisi de me limiter à l'analyse des caractéristiques multiéchelles et des évolutions des émulsions stockées à quatre températures distinctes à -20°C , à 4°C , à 25°C et à 45°C . Dans un premier temps, l'émulsion de référence est utilisée pour comprendre l'effet de la température de stockage sur la cinétique de vieillissement. Les critères pouvant aider à conclure sur la stabilité des émulsions de manière anticipée sont, dans un second temps, recherchés à partir d'un suivi structurel sur six mois (soit 180 jours).

V.4.1 Cinétique de stabilité des émulsions en fonction de la température de stockage

V.4.1.a. Analyse de l'émulsion de référence

En tout premier lieu, une étude organoleptique de déstabilisation par centrifugation a été réalisée aux dates d'observations suivantes : un jour, trois jours, un mois (soit 30 jours), autour de trois mois (soit proche de 90 jours) et au bout de six mois (soit 180 jours). Après passage dans la centrifugeuse, les émulsions de référence stockées à 4°C déstabilisent partiellement dès deux minutes à 10000 g. En revanche, pour les températures plus élevées,

les émulsions commencent à déphaser trois minutes plus tard, toujours à 10000 g. Après soixante minutes à 14000 g, les quatre émulsions ont déphasé intégralement.

Un autre moyen de faire varier la cinétique de vieillissement est de modifier la température de stockage. Plus la température augmente plus cette cinétique est accélérée. Il convient donc de caractériser cette cinétique du point de vue des évolutions électriques et mécaniques à différentes échelles. Du point de vue des propriétés électriques, on a d'abord vérifié que le pH est resté constant à $6,36 \pm 0,25$, quelle que soit la température de stockage. Les évolutions des caractéristiques électriques macroscopiques et mésoscopiques ne seront donc pas liées à des changements de transport ionique. Les évolutions de la conductivité et des propriétés diélectriques par impédancemétrie RF sont présentées dans la Figure 8. On rappelle que ces résultats sont moyennés à partir de mesures réalisées sur plusieurs échantillons stockés dans les mêmes conditions.

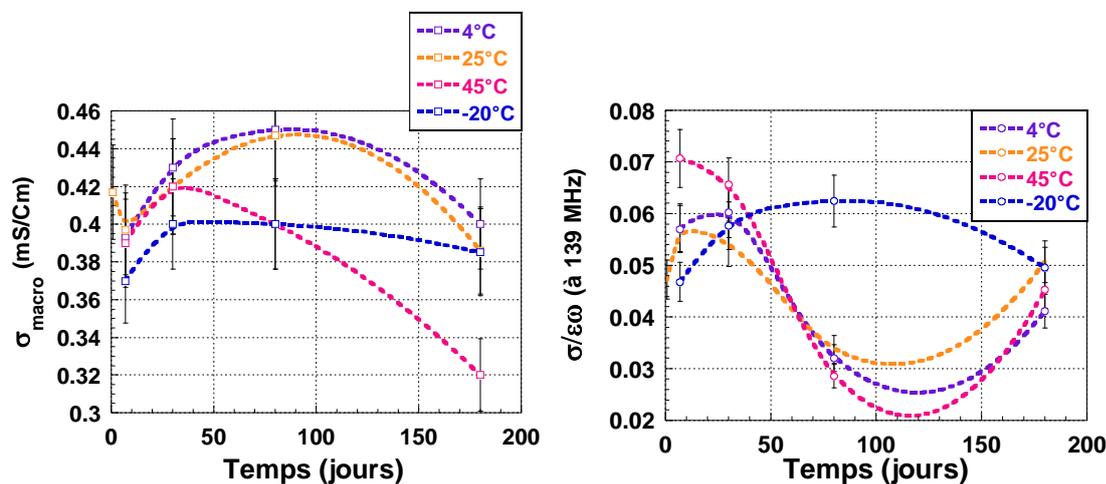


Figure 8. Suivi de la conductivité moyenne σ_{macro} (à gauche) et du facteur de pertes diélectrique $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ (à droite) de trois émulsions stockées à 4°C (violet), 25°C (orange), 45°C (rose) et -20°C (bleu foncé).

Le premier constat est lié à l'effet de la congélation. Congeler le produit à -20°C revient à quasi stabiliser la structure de l'émulsion du point de vue de la conductivité macroscopique. Dans notre formulation, l'IPP (donc les gouttelettes) se solidifie en-dessous de 13°C, bien avant la phase continue. De manière réversible, lors de la décongélation, la phase continue se liquéfie avant les gouttelettes laissant ainsi l'état d'équilibre aux interfaces électriquement inchangées.

On note ensuite, pour les deux premières températures de stockage (4°C et 25 °C), que les cinétiques de stabilité sont analogues d'un point de vue macroscopique. Leur conductivité reste au bout de six mois relativement inchangée, même si celle-ci semble amorcer une légère chute à partir du centième jour environ. Cette chute est en effet à mettre

en regard avec la chute significative de la conductivité des émulsions stockées à 45°C dans les 100 premiers jours.

Pour l'expliquer, il est intéressant d'analyser la variation du facteur de pertes à l'échelle mésoscopique (Figure 8 – droite), sur les cent premiers jours. Si l'on se fie à la variation de conductivité macroscopique, pour un stockage à 45°C, les 25% de chute du facteur de pertes diélectrique $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ sont imputables à une diminution de la phase continue (la plus conductrice). Le reste est lié à l'augmentation de la permittivité (augmentation de la polarisabilité aux interfaces). Le changement de conformation aux interfaces amène donc dans les cent premiers jours à un changement des forces interfaciales conduisant à terme à une légère augmentation de la taille moyenne des gouttelettes d'huile. On note d'ailleurs que les changements de conformation sont d'autant plus importants que la température de stockage augmente.

Après cent jours, on peut noter l'augmentation du facteur de pertes diélectriques qui prouve que l'augmentation de taille des gouttelettes d'huile est détectée. En effet, la permittivité effective de l'huile étant très inférieure à celle de la phase aqueuse (près d'un ordre de grandeur), la coagulation des gouttelettes peut entraîner une diminution importante de la permittivité apparente à l'échelle mésoscopique. Ce phénomène explique alors l'existence d'un minimum et l'augmentation du facteur de pertes observé après cent jours dans la Figure 8.

D'un point de vue mécanique, on a d'abord remarqué en rhéologie macroscopique, peu d'évolution viscoélastique au cours du temps avec un rapport quasi constant de G''/G' . Conformément à la littérature, la viscosité macroscopique est en effet relativement faible et décroît pour les températures de stockage plus élevées (de l'ordre de 1.10^3 Pa.s) [13]. A l'échelle mésoscopique, la structure des émulsions reste également peu impactée au cours du vieillissement, sur six mois, comme on peut le voir sur la Figure 9. On note néanmoins une rigidité qui augmente pour les émulsions stockées à 45°C (α diminue). Deux phénomènes peuvent être à l'origine de ce comportement : la phase aqueuse de l'émulsion peut avoir une teneur en eau qui se réduit au cours du temps de stockage par évaporation ; le gel devient alors plus rigide. Les tailles de gouttelettes augmentant, les forces stériques s'opposent de plus en plus aux forces attractives entre gouttelettes. La structure apparente à l'échelle mésoscopique paraît alors plus rigide. Parallèlement, plus la température augmente et plus les chaînes de tensioactifs (non-ioniques) se déshydratent, ce qui précipite la coalescence [14], [15].

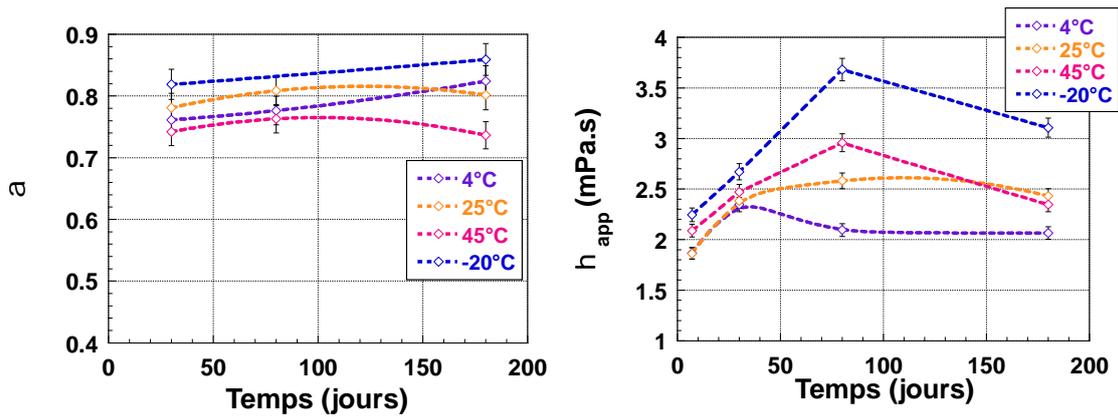


Figure 9. Suivi par rhéomètre ultrasonore de trois émulsions stockées à 4°C (violet), 25°C (orange), 45°C (rose) et -20°C (bleu foncé) avec à gauche le coefficient de structure α et à droite la viscosité apparente η_{app} , réalisé sur des triplicats d'émulsions.

L'évolution de la viscosité apparente confirme l'interprétation de l'évolution structurale déduite des propriétés diélectriques. Deux cinétiques sont en effet distinctes : l'augmentation de la viscosité pendant les 90 premiers jours est révélatrice d'une augmentation relative de la surface de contact entre les deux phases, donc de la taille des gouttelettes. Après cent jours, la diminution de la viscosité apparente correspond à une diminution du nombre de gouttelettes certainement liée à la coalescence. Les pentes confirment que le processus de vieillissement est accéléré à 45°C. L'évolution de la viscosité observée à -20°C est semblable à celle de 45°C. Ce qui signifie que le processus de vieillissement a un impact important lors de la décongélation. La déstabilisation post-décongélation suit généralement deux étapes : la solidification des gouttelettes d'huile lors du refroidissement; puis l'effondrement de ce réseau de gouttelettes pendant la décongélation, qui conduit à une émulsion de structure complètement différente et moins stable [16]. En conclusion, les mesures à l'échelle mésoscopiques mettent bien en exergue l'effet d'accélération de la température de stockage sur le vieillissement de la crème. On constate également que le risque de congeler la crème en la mettant au réfrigérateur peut également accélérer le phénomène de déstabilisation.

V.4.1.b. Analyse des émulsions du diagramme de compositions A

Les émulsions correspondant au diagramme de compositions A (IPP/GMS+P80/Eau+CETD®, Figure 4), ont également été analysés pendant six mois. L'enjeu est alors de mesurer l'effet de la composition de l'émulsion sur la cinétique de vieillissement.

Si l'on compare les propriétés électriques à différentes échelles, en fonction de la fraction volumique, pour des émulsions stockées à 25°C et à 45°C durant six mois (Figure 10), on peut confirmer que leur évolution structurelle est très différente.

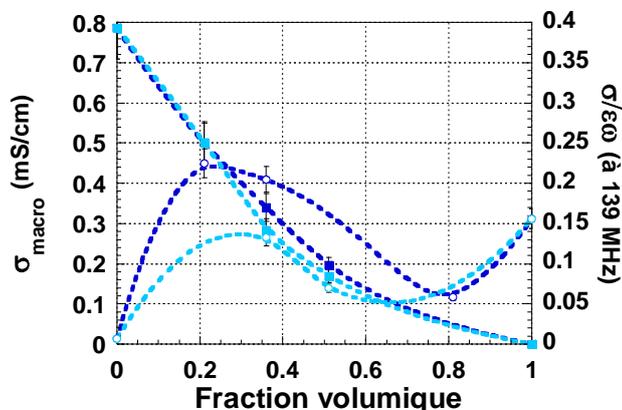


Figure 10. Suivi électrique selon la fraction volumique à J_0+180 : à gauche la conductivité macroscopique σ_{macro} (■) et à droite le facteur de pertes $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ (○) pour le diagramme de compositions A en stockage à 25°C (bleu foncé) et 45°C (bleu clair).

En effet, la chute significative de la valeur du facteur de pertes diélectrique $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ de l'émulsion stockée à 45°C (par rapport à 25°C) confirme que le changement des propriétés de polarisabilité aux interfaces entraîne un changement de conformation structurelle plus important. Pour conclure à une accélération des phénomènes de coalescence avec la hausse de température de stockage, il est nécessaire d'analyser l'évolution de leurs propriétés rhéologiques à l'échelle mésoscopique.

L'effet de la température de stockage sur les propriétés mécaniques au bout de 6 mois est présenté dans la Figure 11.

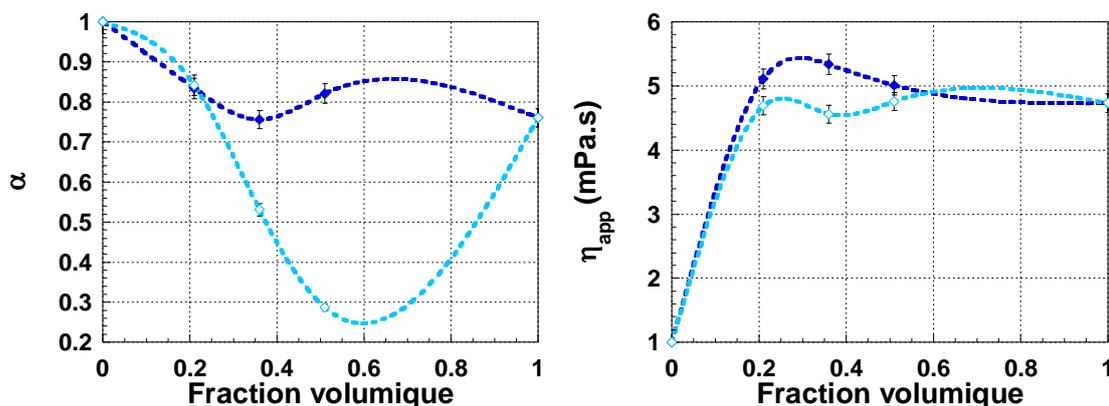


Figure 11. Suivi mécanique par rhéomètre ultrasonore (à 15 MHz) selon la fraction volumique à J_0+6 mois à 25°C : à gauche le coefficient de structure α et à droite la viscosité apparente η_{app} pour des émulsions dont les compositions sont issues du diagramme de compositions A en stockage à 25°C (◆ bleu foncé) et 45°C (◇ bleu clair).

Comme précédemment, on note un minimum du coefficient de structure pour une valeur de fraction volumique de 0,36. On remarque que ce minimum est très fortement

accentué après stockage à 45°C, ce qui pourrait être conforme avec l'hypothèse d'une légère déshydratation des tensioactifs ou de la phase aqueuse au cours du vieillissement. Si l'on considère que l'évolution des interactions entre les gouttelettes et leur mouvement Brownien peuvent entraîner un phénomène de floculation, voire de coalescence (ce qui rendrait les gouttelettes plus grosses) [17], il est plus probable que ce phénomène soit à l'origine de la diminution de α . On note néanmoins une valeur de viscosité apparente quasi-inchangée proche de celle de l'huile. Ce résultat confirme que ce phénomène joue un rôle vraisemblablement minime sur l'écoulement mésoscopique de la phase continue, à ce stade de vieillissement.

Malgré la mauvaise qualité des images de microscopie optique obtenues, on peut remarquer que la taille des gouttelettes d'huile augmente avec la fraction volumique (de Figure 12 a) vers Figure 12 c)). Ceci est conforme avec le facteur de structure qui diminue jusqu'à un minimum, où l'encombrement stérique impose une recombinaison des gouttelettes. Lorsque la température de stockage est plus élevée, l'amélioration des contours (amélioration du contraste) laisse présager l'existence d'un phénomène de floculation. Cette amélioration de contraste est particulièrement claire lorsqu'on compare les images Figure 12 a) et Figure 12 d) (pour $\Phi = 0,21$). Si la fraction volumique devient critique, ce phénomène entraîne de la coalescence, d'où l'apparition de gouttelettes plus importantes dans les images Figure 12 e) et Figure 12 f). C'est bien l'augmentation de la taille des gouttelettes qui rend l'ensemble plus rigide (coefficient de structure plus élevé) [18].

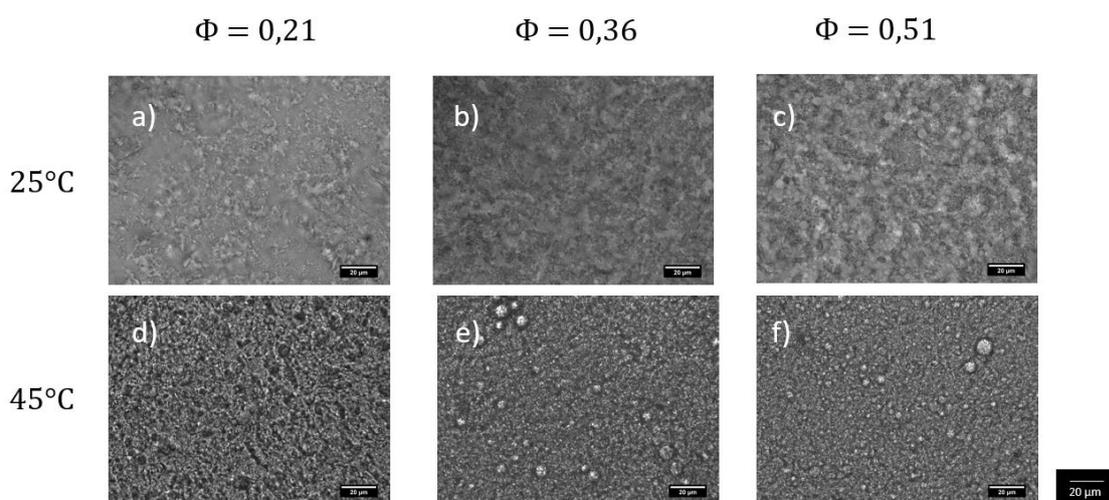


Figure 12. Images de microscopie en grossissement $\times 63$ des émulsions du diagramme A de différentes fractions volumiques en stockage à 25°C et 45°C à J_0+6 mois.

Cette première partie d'étude montre clairement l'intérêt d'avoir une approche multiéchelle pour optimiser la stabilité des émulsions. Les investigations à l'échelle mésoscopique permettent en particulier de détecter par anticipation les changements de conformation structurelle à l'origine de l'instabilité cinétique des émulsions. Si jusqu'à présent nous avons pu évaluer l'impact d'une température de stockage contrôlée pendant une longue durée, il est également important d'évaluer l'impact des fortes variations de température à plus court terme sur la stabilité des émulsions.

V.4.2 Impact des variations de température sur la stabilité des émulsions

Il n'est pas rare que l'émulsion puisse subir des variations importantes de température pendant sa durée de vie. De fait, ces variations peuvent participer à une accélération répétée des changements de structure. Des variations importantes, si elles sont très rapides (avec refroidissements soudains) sont d'ailleurs utilisées pour favoriser la formation de tailles de gouttelettes plus fines et une meilleure stabilité [19]. En revanche, dans les conditions de stockage ou d'utilisation réelles, celles-ci peuvent aboutir à une aggravation du processus d'instabilité de l'émulsion. Nous nous intéressons donc à l'impact des variations de température représentatives des conditions classiques d'utilisation et de transport.

Comme le montrent les images de la Figure 13, les variations de température pendant un court instant (de quelques minutes à quelques heures) impliquent une modification de la taille des gouttelettes quel que soit le type d'huile. Ces images sont prises après six mois de stockage à 25°C et après avoir subi une augmentation de température à 55°C, 75°C et 90°C.

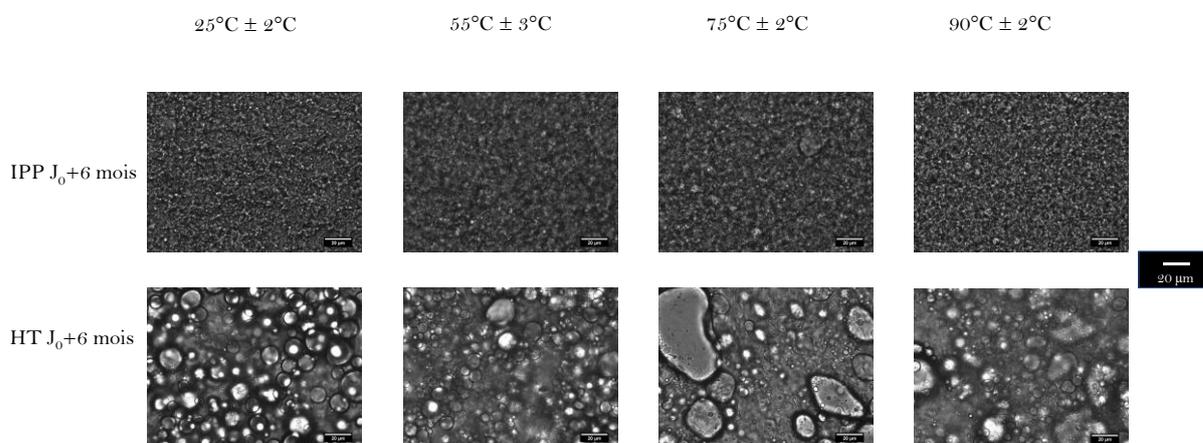


Figure 13. Évolution de la taille de gouttelette des émulsions IPG36H (IPP) et TPG36H (huile de tournesol) stockées pendant six mois à 25°C. Images de microscopie optique avec un grossissement x63, suite à un changement de température de court instant entre 25°C et 90°C.

On note que globalement les variations de température même de courtes durées impliquent un phénomène de grossissement des tailles de gouttelettes. A partir de 55°C, la polydispersité des gouttelettes est plus importante, due à l'accélération des phénomènes d'instabilité. Ce phénomène se voit particulièrement bien pour l'huile de tournesol, où les gouttelettes sont plus grosses.

Les conditions de stockage à plus long terme ont, par ailleurs, forcément un impact sur les variations ponctuelles de température, dans la mesure où l'état initial de la structure à forcément changé en fonction de l'état de vieillissement de l'émulsion. L'objectif de l'étude qui suit est précisément de mesurer cet impact sur les propriétés électriques et mécaniques.

V.4.2.a. Sensibilité aux variations de température en fonction de la fraction volumique

Cette analyse a été menée sur les onze crèmes formulées et stockées à 25°C et à 45°C pendant six mois. Les variations des caractéristiques électriques et mécaniques, en fonction des variations de températures, ont été suivies à trois "moments de vieillissement des produits" différents (J_0+3 , J_0+2 mois $\frac{1}{2}$ et J_0+6 mois). Compte tenu du nombre d'émulsions préparées et analysées, une synthèse des résultats les plus significatifs est présentée dans cette étude.

On peut ainsi remarquer que la sensibilité aux variations de température dépend de la fraction volumique et de son vieillissement. Afin d'illustrer ce propos, j'ai choisi de montrer les résultats correspondants aux émulsions qui présentent une inversion de phase (soit IPG21H et IPG36H) entre 10°C et 90°C.

On note dans un premier temps que la PIT augmente régulièrement en fonction du vieillissement pour les émulsions diluées ($\phi=0,21$). Ceci est conforme avec le fait que la sensibilité aux variations de température dépend de l'évolution de la tension interfaciale [20], [21].

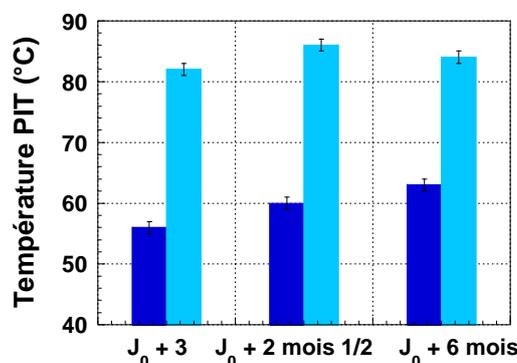


Figure 14. Évolution de la PIT en fonction du vieillissement pour les émulsions IPG21H (bleu foncé) et IPG36H (bleu clair) stockés à 25°C.

Si la fraction volumique augmente, l'équilibre des forces aux interfaces est moins dépendant des variations thermodynamiques. Ceci explique que la PIT reste quasi-inchangée à la fraction volumique optimale ($\Phi = 0,36$; tracé bleu clair).

Si la température de stockage est plus élevée, cette évolution peut changer. La Figure 15 illustre l'évolution des mesures de la conductivité des émulsions en fonction de la variation de température pour deux formules de fractions volumiques différentes stockées pendant six mois à 45°C.

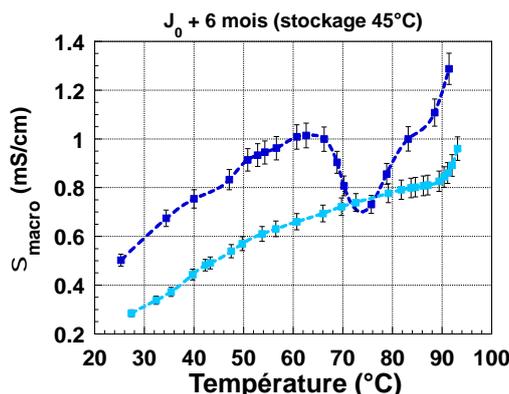


Figure 15. Évolution de la conductivité σ_{macro} des émulsions IPG21H (bleu foncé) et IPG36H (bleu clair), après six mois de stockage à 45°C.

On remarque que l'émulsion IPG21H conserve une même valeur de PIT lorsqu'elle est stockée à 45°C. En revanche, il n'est plus possible de déterminer une valeur de PIT pour IPG36H, après un stockage prolongé à 45°C. Ceci pourrait s'expliquer par un rapport huile/tensioactif insuffisant provoquant une baisse de la tension interfaciale trop importante au bout de six mois [22]. Ce constat est à mettre en regard avec le diagramme de compositions A (Figure 4) qui montre qu'une augmentation excessive de tensioactifs risque de rendre instable l'émulsion dès sa formulation.

Ce résultat obtenu à l'échelle macroscopique, est confirmé par les mesures RF qui prouvent que la polarisabilité aux interfaces augmente considérablement au cours du vieillissement, lorsque la température de stockage augmente (Figure 16).

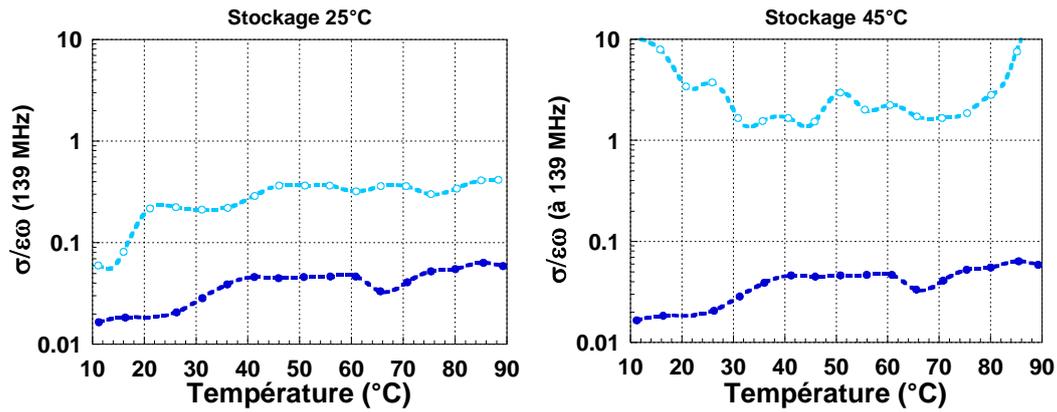


Figure 16. Suivi de l'évolution du facteur de pertes diélectrique $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ à 139 MHz entre 10 et 90°C de l'émulsion IPG21H à J_0+3 (● bleu foncé) et à J_0+6 mois (○ bleu clair) : stockés à 25°C (à gauche) et à 45°C (à droite).

En ce qui concerne les propriétés viscoélastiques, le même constat peut être fait. Outre une augmentation de la valeur de α représentative d'un relâchement de la structure au cours du vieillissement (comparaison entre les courbes bleu foncé et bleu clair), on peut remarquer qu'après un stockage à 45 °C de six mois, une transition de phase prématurée est observée à une température relativement basse (environ 30°C).

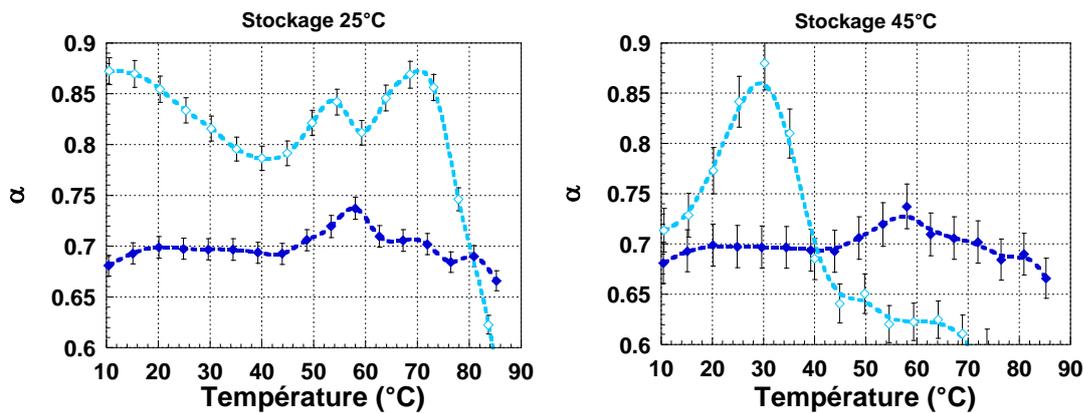


Figure 17. Suivi par rhéomètre ultrasonore du coefficient de structure α (à 15 MHz) entre 10 et 90°C à J_0+3 (◆ bleu foncé) et J_0+6 mois (◇ bleu clair) de l'émulsion IPG21H pour une température de stockage de 25°C (à gauche) et de 45°C (à droite).

Ceci est caractéristique d'une déstabilisation de la crème à cette température provoquant la chute de la viscosité apparente vers 1 mPa.s, Figure 18.

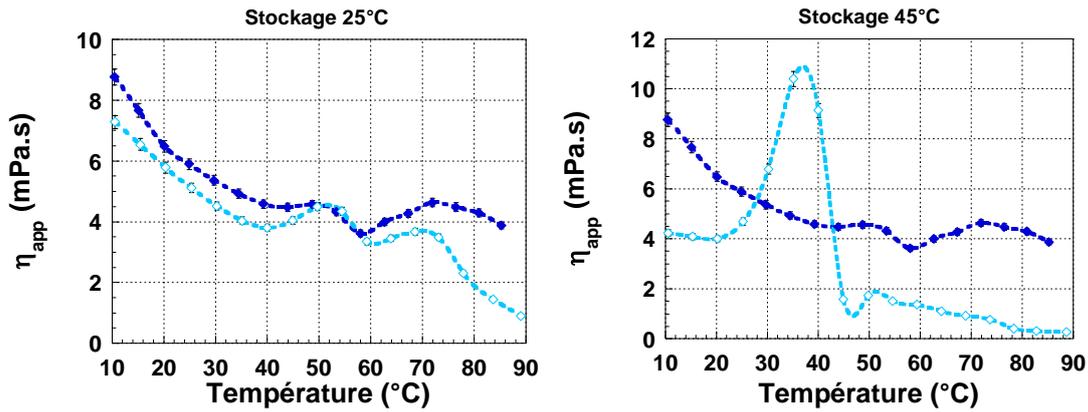


Figure 18. Suivi par rhéomètre ultrasonore de la viscosité apparente η_{app} (à 15 MHz) entre 10 et 90°C à J_0+3 (◆ bleu foncé) et J_0+6 mois (◇ bleu clair) de l'émulsion IPG21H : à gauche, la température de stockage est de 25°C et à droite de 45°C.

Ces résultats prouvent qu'il est intéressant de suivre les phénomènes de transition de phase anticipés, en fonction de la température, à l'échelle mésoscopique, en s'appuyant aussi sur l'accélération de la cinétique de vieillissement introduite par la température de stockage. Il semble qu'il ne soit pas forcément nécessaire d'attendre six mois pour détecter de manière prématurée ce phénomène, comme on peut le vérifier par les clichés de microscopie optique. Au bout de 2 mois $\frac{1}{2}$ de stockage, on voit clairement les phénomènes de floculation, voire de coalescence, prématurés lorsque la température varie (Figure 19).

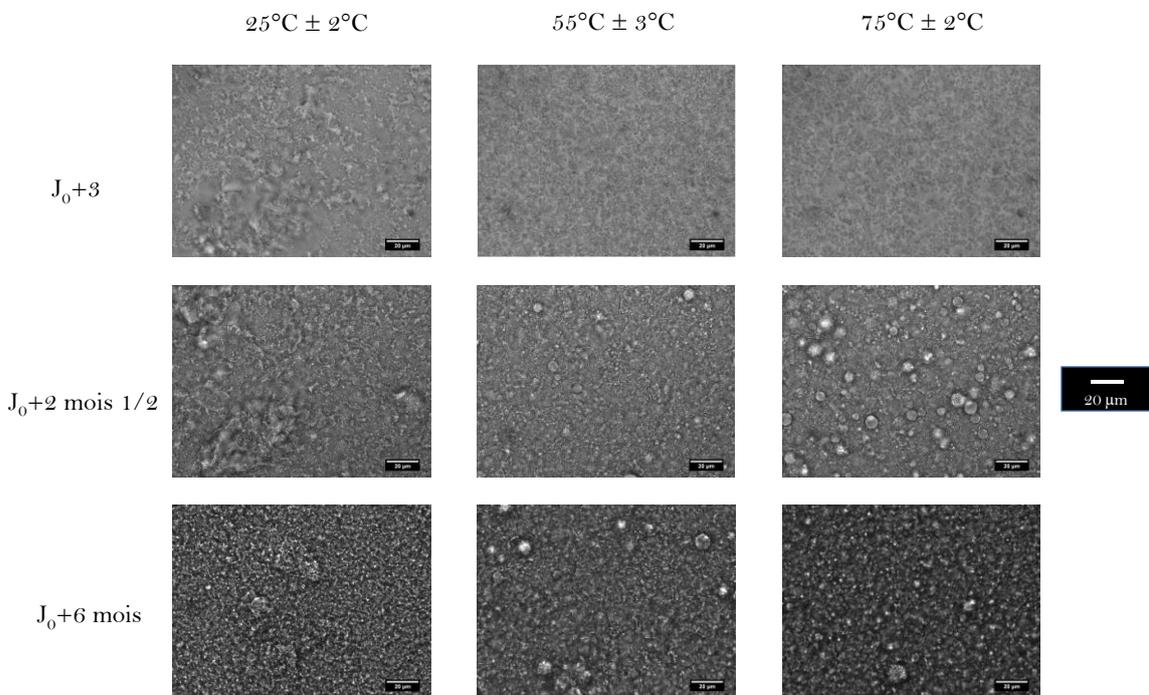


Figure 19. Images de microscopie optique de l'émulsion IPG21H à $\text{pH} = 6,28 \pm 0,20$ non chauffée (25°C), chauffée à 55°C (en dessous de la PIT) et à 75°C (après PIT). Grossissement $\times 63$. L'échelle indiquée 20 μm . L'émulsion IPG21H est fortement polydispense avec des diamètres de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres selon la mesure granulométrique.

Comme illustré par les mesures électriques (Figure 20) et mécaniques (Figure 21), pour différents tensioactifs (le GMS et le Brij®93), cette signature mésoscopique caractéristique du phénomène de vieillissement prématuré existe quelles que soient les formulations et les concentrations choisies. On peut alors imaginer que cette méthode puisse permettre d'optimiser le choix des ingrédients et leur quantité au regard de la stabilité cinétique.

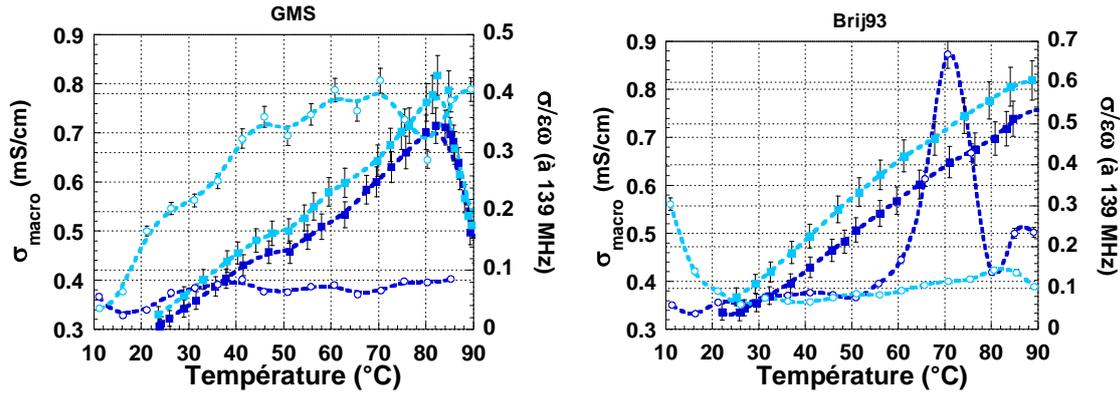


Figure 20. Suivi électrique entre deux émulsions contenant des tensioactifs différents : GMS (IPG36H à gauche) et Brij®93 (IPB36H à droite) par conductimètre avec la conductivité macroscopique σ_{macro} (■) et impédancemètre RF avec le facteur de pertes $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ (○), entre 10 et 90°C de J_0+3 (bleu foncé) à J_0+6 mois (bleu clair), de pH $6,84 \pm 0,20$ et $6,48 \pm 0,20$.

Comme précédemment, on note, en effet, les mêmes variations de la polarisabilité caractéristiques d'une déstabilisation accélérée. Quel que soit le tensioactif (ici GMS ou Brij®93), la vulnérabilité de la crème à des changements de température peut clairement être détectée par les fortes variations prématurées des propriétés diélectriques au cours du vieillissement. En ce qui concerne la stabilité structurelle des crèmes, la remontée du coefficient de structure et la chute progressive de la viscosité apparente vers celle de l'eau sont des indicateurs permettant de détecter un processus de coalescence imminent.

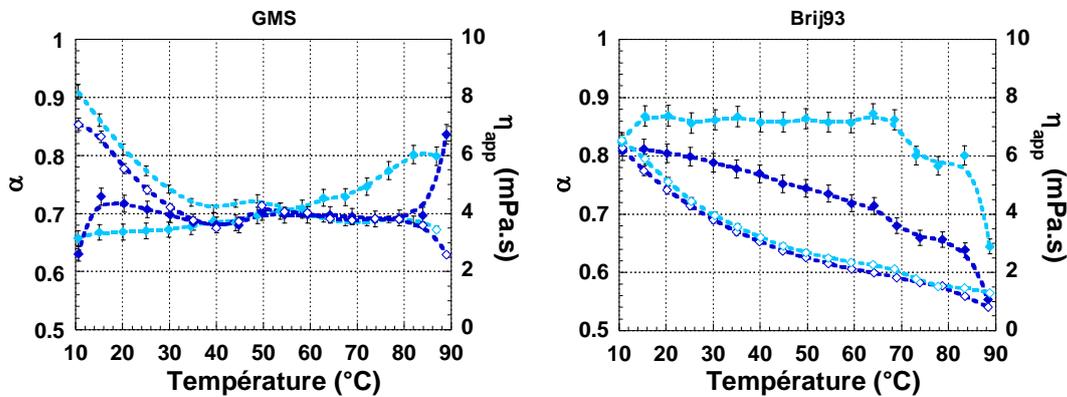


Figure 21. Suivi mécanique de deux émulsions contenant des tensioactifs différents : GMS (IPG36H à gauche) et Brij®93 (IPB36H à droite) par rhéomètre ultrasonore avec le coefficient de structure α (◆) et la viscosité apparente η_{app} (◇) entre 10 et 90°C de J_0+3 (bleu foncé) à J_0+6 mois (bleu clair) à 25 MHz, de pH $6,84 \pm 0,20$ et $6,48 \pm 0,20$.

Il en est de même pour le suivi structural par microscopie optique en Figure 22. Si les tailles de gouttelettes sont suffisamment grosses pour être visibles, la variation de température après un stockage très court peut suffire pour voir nettement l'initiation du processus de floculation. Dans les deux cas, on note une forte croissance de la polydispersité des gouttelettes.

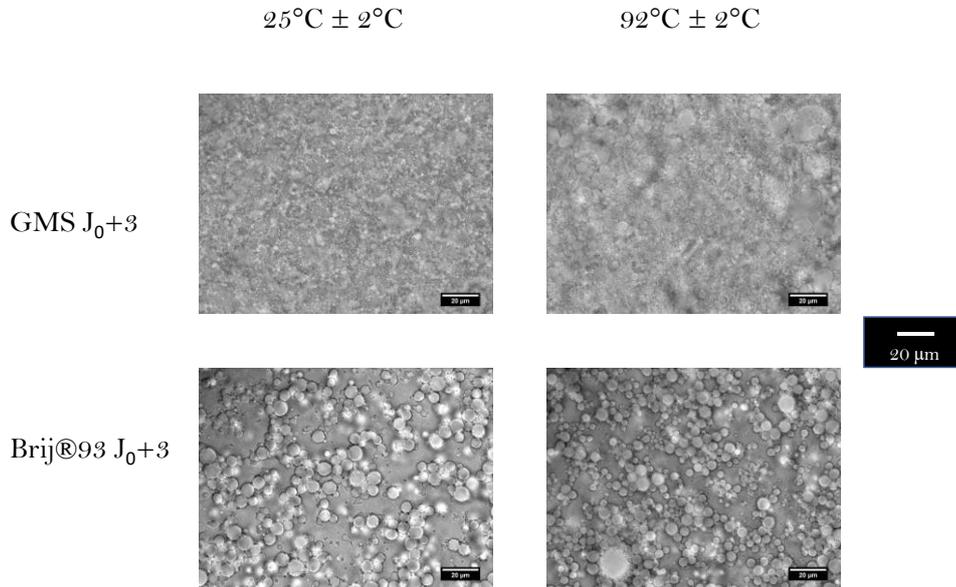


Figure 22. Évolution de la taille des gouttelettes dans les émulsions IPG36H et IPB36H de pH respectifs $6,82 \pm 0,20$ et $6,61 \pm 0,20$, au microscope optique en grossissement $\times 63$.

Cette baisse de stabilité en suivi de température pour un tensioactif avec un poids moléculaire bas était déjà observée avec une coalescence accrue en micro fluidique dans l'article de Bera *et al* [23]. Elle est d'autant plus forte que la température de stockage est élevée.

Dans la Figure 23, les stockages à 25°C et 45°C sont suivis électriquement pour les deux types de tensioactifs (Cutina® – émulsion IEC21H et Brij®93 – émulsion IPB21H).

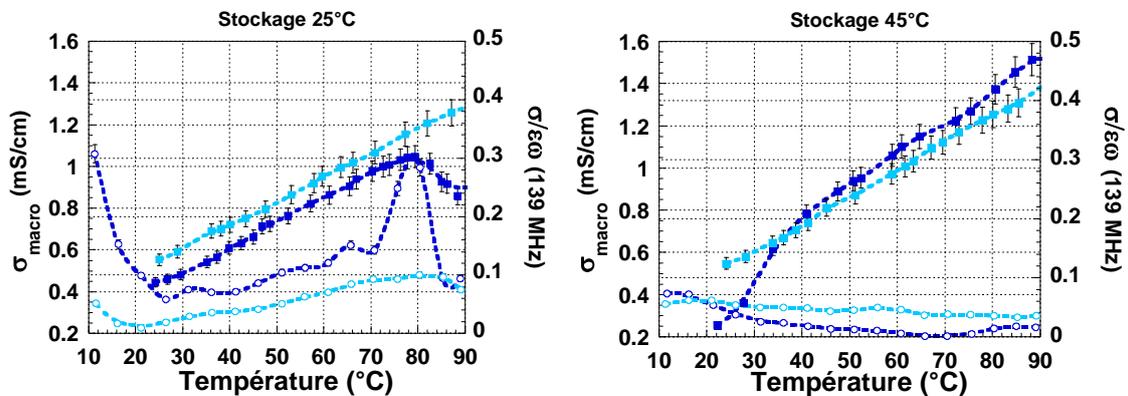


Figure 23. Suivi électrique entre deux émulsions contenant des tensioactifs différents à J_0+6 mois : Cutina® (IEC21H en bleu foncé) et Brij®93 (IPB21H en bleu clair) avec la conductivité macroscopique σ_{macro} (■) et par impédancemètre RF avec le facteur de pertes $\frac{\sigma}{\epsilon\omega}$ (○) entre 10 et 90°C en stockage à 25°C (à gauche) et 45°C (à droite), de pH $5,91 \pm 0,20$ et $6,14 \pm 0,20$.

On remarque, encore une fois, que la conductivité globale semble augmenter avec la hausse de la température de stockage, surtout pour le Cutina®. Tandis qu'au-delà de 25°C, le rapport $\frac{\sigma}{\varepsilon\omega}$ tend à suivre globalement l'évolution de la conductivité pour le GMS, malgré quelques changements de conformation, on remarque la chute de ce rapport au passage de la PIT à 80°C. Le Brij®93 est presque constant voire tend vers zéro, montrant une permittivité très grande devant la conductivité et donc une très grande polarisabilité, quelle que soit la température de stockage. Ce constat est corroboré avec le suivi microrhéologique (Figure 24).

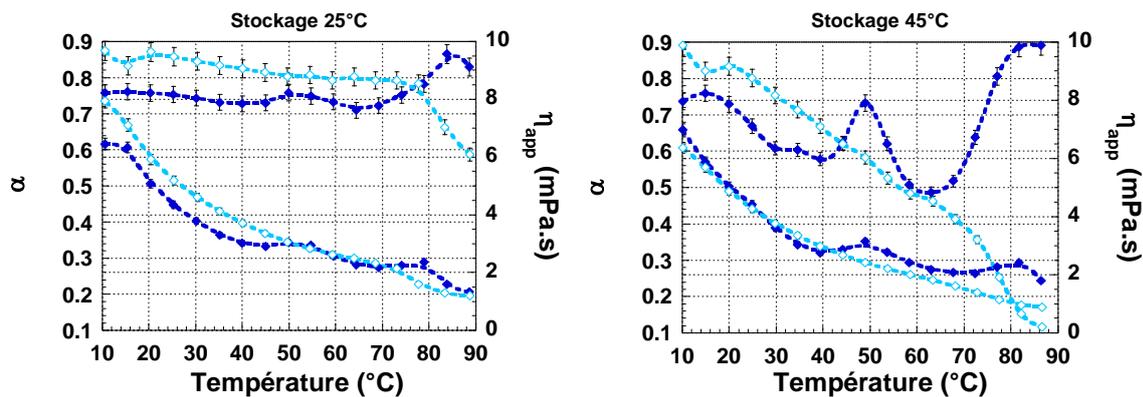


Figure 24. Suivi mécanique de deux émulsions contenant des tensioactifs différents à J_0+6 mois : Cutina® (IEC21H en bleu foncé) et Brij®93 (IPB21H : en bleu clair) par rhéomètre ultrasonore avec le coefficient de structure α (◆) et la viscosité apparente η_{app} (◇) entre 10 et 90°C à 15 MHz, en stockage 25°C (à gauche) et 45°C (à droite) de pH respectifs $5,91 \pm 0,20$ et $6,14 \pm 0,20$.

Le coefficient de structure semble stable en stockage à 25°C, mais la chute de la viscosité apparente prouve une accélération du processus de déstabilisation instantané en fonction de la variation de température. A 45°C, on remarque une déstabilisation globale des émulsions. Le coefficient de structure atteint néanmoins des niveaux de très forte rigidification pour le Brij®93, correspondant à une forte floculation/coalescence. Le Cutina® semble donc sujet à des phénomènes d'instabilité moins intenses que le Brij®93, à la condition de rester dans des températures inférieures à son point de fusion. Il n'est donc pas recommandé d'utiliser des tensioactifs tels que le Cutina® dans les pays chauds.

V.5 Conclusion

En cosmétique, conserver le plus longtemps possible les propriétés organoleptiques initiales des émulsions est un enjeu important. Les formulations doivent pouvoir résister aux changements de températures de tout type : changements environnementaux, liés aux transports, et aux conditions de stockage longue durée (environ six mois).

Les balayages en température ont ainsi permis de montrer comment la température de stockage influence la résilience de l'émulsion vis-à-vis des changements de températures

environnementales. Comme attendu, le stockage à 45°C déstabilise fortement les émulsions électriquement et mécaniquement. **La hausse de température de stockage permet donc d'accélérer la cinétique des phénomènes de déstabilisation, et donc d'anticiper les comportements des crèmes.** Selon la composition, les valeurs des caractéristiques dans l'absolu ne permettent pas de conclure sur la stabilité. Il faut en effet, confronter les évolutions des propriétés électriques et mécaniques aux évolutions caractéristiques d'une émulsion en fonction de la température et en fonction du temps de stockage.

Dans ces conditions, ce chapitre a montré que le suivi cinétique multiéchelle (et en particulier à l'échelle mésoscopique) et multimodal (en particulier les propriétés diélectriques et viscoélastiques) devrait contribuer à optimiser la formulation des émulsions au regard de la stabilité.

En microrhéologie, il est en effet possible de déduire des indicateurs liés aux évolutions du coefficient de structure. Plus la floculation est importante et plus le coefficient de structure diminue. Simultanément, la viscosité apparente tend vers la valeur minimale de la phase continue (aux alentours de 1 mPa.s pour la phase aqueuse). Cette signature mécanique est le signe d'une instabilité cinétique probable. Les fortes variations du facteur de pertes diélectrique RF sont aussi un indicateur précurseur. Ces variations peuvent atteindre quelques ordres de grandeur en fonction de l'état du vieillissement. Leur suivi cinétique pourrait certainement permettre de relier finement ces variations au processus de vieillissement.

Dans une optique d'optimisation de la stabilité, il convient donc :

- D'identifier par des mesures viscoélastiques à l'échelle mésoscopique la fraction volumique critique. Même si une fraction volumique optimale permet d'obtenir une structure mésoscopique dense et stable thermodynamiquement, cette fraction volumique est critique du point de vue de la stabilité cinétique, en particulier pour des stockages prolongés à température élevée.
- De suivre son évolution au cours du vieillissement pour des températures de stockage à 25°C (température ambiante) et à 45°C (température environnementale élevée). Une mesure d'une éventuelle évolution de sa structure mésoscopique, pour cette fraction volumique, est un premier indicateur de l'existence d'un processus de déstabilisation significatif.
- Ensuite seulement, il devient intéressant d'affiner la formulation par une étude en balayage de température de courte durée. Si l'émulsion présente une PIT, une étude

autour de la température de transition permet d'extraire les tendances représentatives du vieillissement et d'identifier les conditions d'utilisation acceptables. En l'absence de PIT, il convient de choisir une gamme de température (entre 10°C et 90°C) qui permette d'identifier les conditions de fortes variations des propriétés diélectriques et viscoélastiques.

V.6 Bibliographie du Chapitre V

- [1] S. Arditty, “Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales,” Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004.
- [2] L. Flesinski, “Etude de la stabilité des émulsions et de la rhéologie interfaciale des systèmes pétrole brut/eau : Influence des asphaltènes et des acides naphthéniques,” Université de Pau et des Pays de L’Adour, 2011.
- [3] F. L. Bourezg, “Émulsions stabilisées par des particules polymériques biodégradables : Etudes physico-chimiques et évaluation pour l’application cutanée,” Université Claude Bernard - Lyon I, 2013.
- [4] D. Desplan, “Caractérisation rhéologique multi-échelle des émulsions cosmétiques pour leur stabilité et leur conservation,” Université de Cergy Pontoise, 2018.
- [5] K. I. Segall and H. D. Goff, “Determination of protein surface concentration for emulsions containing a partially crystalline dispersed phase,” *Food Hydrocoll.*, vol. 13, no. 4, pp. 291–297, 1999.
- [6] D. F. Darling and D. W. Butcher, “Milk-fat globule membrane in homogenized cream,” *J. Dairy Res.*, vol. 45, no. 2, pp. 197–208, 1978, doi: 10.1017/S002202990001637X.
- [7] J. L. Gelin, L. Poyen, R. Rizzotti, M. Le Meste, J. L. Courthaudon, and D. Lorient, “Interactions between food components in ice cream. Part 1: Unfrozen emulsions,” *Food Hydrocoll.*, vol. 10, no. 4, pp. 385–393, 1996, doi: 10.1016/S0268-005X(96)80017-8.
- [8] E. W. Robson and D. G. Dalgleish, “Interfacial Composition of Sodium Caseinate Emulsions,” *J. Food Sci.*, vol. 52, no. 6, pp. 1694–1698, 1987, doi: 10.1111/j.1365-2621.1987.tb05908.x.
- [9] R. Sharma, H. Singh, and M. W. Taylor, “Composition and structure of fat globule surface layers in recombined milk,” *J. Food Sci.*, vol. 61, no. 1, pp. 28–32, 1996, doi: 10.1111/j.1365-2621.1996.tb14719.x.
- [10] A. Tomas, D. Paquet, J. L. Courthaudon, and D. Lorient, “Effect of fat and protein contents on droplet size and surface protein coverage in dairy emulsions,” *J. Dairy Sci.*, vol. 77, no. 2, pp. 413–417, 1994, doi: 10.3168/jds.S0022-0302(94)76967-8.

- [11] C. Berton, C. Genot, and M. H. Ropers, “Quantification of unadsorbed protein and surfactant emulsifiers in oil-in-water emulsions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 354, no. 2, pp. 739–748, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2010.11.055.
- [12] E. Joeres *et al.*, “Influence of oil content and droplet size of an oil-in-water emulsion on heat development in an Ohmic heating process,” *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 69, no. 102638, 2021, doi: 10.1016/j.ifset.2021.102638.
- [13] P. Partal, A. Guerrero, M. Berjano, and C. Gallegos, “Influence of Concentration and Temperature on the Flow Behavior of Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Sucrose Palmitate,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 74, pp. 1203–1212, 1997, doi: 10.1007/s11746-997-0046-8.
- [14] S. L. Ee, X. Duan, J. Liew, and Q. D. Nguyen, “Droplet size and stability of nano-emulsions produced by the temperature phase inversion method,” *Chem. Eng. J.*, vol. 140, no. 1–3, pp. 626–631, 2008, doi: 10.1016/j.cej.2007.12.016.
- [15] D. J. McClements and S. M. Jafari, “Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 251, pp. 55–79, 2018, doi: 10.1016/j.cis.2017.12.001.
- [16] G. L. Cramp, A. M. Docking, S. Ghosh, and J. N. Coupland, “On the stability of oil-in-water emulsions to freezing,” *Food Hydrocoll.*, vol. 18, pp. 899–905, 2004, doi: 10.1016/j.foodhyd.2003.10.007.
- [17] M. Van den Tempel, “Stability of Oil-in-Water emulsions II: Mechanism of the coagulation of an emulsion,” *Recl. des Trav. Chim. des Pays Bas*, vol. 72, no. 5, pp. 433–441, 1953, doi: 10.1002/recl.19530720508.
- [18] O. Doumeix, “Opérations unitaires en génie biologique : Les emulsions,” in *Bio Tech*, Bio Tech., CNDP-CRDP, Ed. Scérén, 2011, pp. 1–21.
- [19] F. Stig, R. W. Corkery, and I. A. Blute, “Phase Inversion Temperature (PIT) emulsification process,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, pp. 4282–4290, 2011, doi: dx.doi.org/10.1021/je101179s.
- [20] J. M. Maffi, G. R. Meira, and D. A. Estenoz, “Mechanisms and conditions that affect phase inversion processes. A review,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 99, no. 1, pp. 178–208, 2020, doi: 10.1002/cjce.23853.
- [21] A. Pizzino, V. Molinier, M. Catté, J. F. Ontiveros, J. L. Salager, and J. M. Aubry, “Relationship between phase behavior and emulsion inversion for a well-defined

Surfactant (C10E4)/n-Octane/Water ternary system at different temperatures and Water/Oil ratios,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 12, pp. 4527–4538, 2013, doi: 10.1021/ie302772u.

- [22] G. Lemahieu, J. F. Ontiveros, V. Molinier, and J.-M. Aubry, “Using the dynamic Phase Inversion Temperature (PIT) as a fast and effective method to track optimum formulation for Enhanced Oil Recovery,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 557, pp. 746–756, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.050>.
- [23] B. Bera, R. Khazal, and K. Schroën, “Coalescence dynamics in oil-in-water emulsions at elevated temperatures,” *Science (80-.)*, vol. 11 (10990), 2021, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89919-5>.

Conclusion et perspectives

Ce travail préliminaire ne prétend pas proposer une optimisation de nouvelles formules en tant que tel, mais plutôt d'identifier les moyens et les grandeurs d'influence pertinents permettant de caractériser précocement voire préventivement les conditions de déstabilisation des émulsions. Compte tenu du nombre de variables en jeu, la preuve de concept s'appuie sur des macroémulsions simples constituées d'une phase aqueuse, d'une phase grasse et de tensioactifs.

A partir de ces produits de base, cette thèse démontre l'importance de réaliser un plan de formulations simplifié accompagné d'une analyse multiéchelle pour optimiser la stabilité des émulsions. Elle montre qu'une approche méthodologique préliminaire de balayage en composition rapide suivi d'une analyse plus poussée après émulsification dans une cuve de 600 mL, suffisent pour identifier efficacement les zones de stabilité selon les matières premières utilisées. Cette cuve a été spécialement conçue pour cette étude. Si l'on souhaite optimiser de manière industrielle la formulation d'émulsions réalistes, une étude plus exhaustive s'appuyant sur un plan d'expériences inspiré de la méthode de balayage serait certainement nécessaire. De ce point de vue, l'approche proposée constitue une piste méthodologique de réduction des temps d'analyse, lors de la conception de produits innovants.

En ce qui concerne l'analyse multiéchelle, cette thèse préconise l'utilisation de deux nouvelles techniques de caractérisation des propriétés électriques et mécaniques à l'échelle mésoscopique, développées au laboratoire SATIE. En complément des techniques classiques, telles que la pH-métrie, la conductimétrie, la réfractométrie ou encore la rhéologie, elles permettent de mieux contrôler les formulations et suivre leur vieillissement.

Grâce à la mesure des propriétés diélectriques par induction radiofréquence (RF), il a été possible de suivre, par exemple, la concentration micellaire critique. Cette technique RF mésoscopique s'est avérée particulièrement bien adaptée aux milieux hétérogènes peu conducteurs contenant des phases grasses peu polaires. Des analyses complémentaires sur des émulsions plus complexes et commercialisables (contenant des principes actifs par exemple) valideraient certainement son utilité dans le processus d'innovation des produits cosmétiques. Nul doute que le caractère non destructif et sans contact de cette technique

est également un atout pour l'utiliser non seulement en laboratoire, mais également comme outil de contrôle en production et post production.

Du point de vue mécanique, l'utilisation de la technique de microrhéologie ultrasonore est également bénéfique. Cette technique permet non seulement de suivre le processus de gélification de la phase aqueuse et d'optimiser son efficacité en fonction du pH de l'émulsion, mais également de comprendre la cinétique des interactions interphases. La capacité de cette technique à suivre les propriétés viscoélastiques à l'échelle mésoscopique (entre quelques nanomètres et quelques micromètres) la rend particulièrement pertinente pour optimiser les nouveaux produits utilisant des structures entremêlées ou des phases multiples.

Enfin, grâce à la rapidité de mesure de ces deux techniques mésoscopiques, ainsi qu'à leur grande sensibilité face aux faibles évolutions structurales, elles rendent possible un suivi des phénomènes d'instabilité prématurés résultants de l'évolution interfaciale des phases. Utilisées lors de l'analyse sur six mois des émulsions stockées à 25°C et 45°C, ces deux techniques ont montré leur capacité à détecter la genèse du processus de floculation, voire de coalescence, en fonction des variations de température. Ceci confirme leur intérêt industriel au regard de l'optimisation de la stabilité de nouveaux produits. Cette aptitude pourrait d'ailleurs être mise à profit pour tenter d'observer les phénomènes osmotiques, en formulant avec des sels par exemple.

Ce travail préliminaire d'analyse multiéchelle des émulsions simples ouvre donc de nouvelles pistes pour étudier la stabilité de matériaux multiphasiques plus complexes ou nanomatériaux mous innovants. Optimiser leur stabilité reste en effet un enjeu scientifique important, car il suppose le suivi dynamique de l'évolution de leurs structures aux échelles intermédiaires. La méthode de suivi dynamique du comportement structurel à ces échelles, présentée dans ce travail, devrait non seulement aider à l'optimisation de leur stabilité long terme, mais également aider à l'optimisation de milieux à relargage contrôlé de principes actifs.

Une autre piste importante est liée à l'optimisation de la formulation des microémulsions dans lesquels les phases sont entremêlées. Pour ces nouveaux milieux complexes, peu de techniques de suivi sont adaptées et disponibles. Dans ce cas, la question n'est pas tant d'optimiser leur stabilité thermodynamique, mais plutôt d'étudier leurs interactions intrinsèques et avec les milieux sur lesquels ils sont déposés. Le suivi des propriétés d'écoulement et interfaciales est alors crucial. On imagine alors le champ

applicatif au-delà de celui des cosmétiques auquel cela fait référence (santé, environnement, etc.). Pour ne rester que sur le domaine des cosmétiques, suivre par des techniques mésoscopiques les interactions *produit – peau* pour objectiver l'efficacité des produits est incontestablement un enjeu majeur. Si la microrhéologie a très récemment été adaptée au laboratoire pour répondre à cet enjeu, la complémentarité du suivi des propriétés diélectriques, démontrée dans cette thèse, ouvre des pistes très prometteuses de techniques multimodales dédiées à l'interaction *produit – peau* ou même à l'interaction *contenant – contenu*.

Annexe A. Grandeurs descriptives de l'émulsion

Différentes grandeurs sont utiles dans la description et la caractérisation des matières premières et des émulsions.

1) Caractérisation des tensioactifs : k , HLB et ISP

Un tensioactif se définit par ses propriétés amphiphiles. Composé d'une partie lipophile et hydrophile, il est donc possible de le caractériser selon un coefficient de partage k tel que :

$$k = \frac{C_O}{C_W} \quad (\text{A-1})$$

Avec C_O la concentration du tensioactif dans l'huile, et C_W la concentration du tensioactif dans l'eau. On a donc des valeurs de k supérieures à 1 pour des tensioactifs à tendance lipophile, à chaînes aliphatiques longues, et des valeurs de k inférieures à 1 pour des tensioactifs à tendance hydrophile, à chaînes courtes. Cependant, ce coefficient n'est pas évident à calculer en raison des fortes différences d'affinités des tensioactifs avec les milieux aqueux et gras (solubilisation variable voire limitée) [1].

Afin de pallier cette difficulté et grâce à une réécriture mathématique, Griffin proposa de mettre en place la notion de travail de transfert d'une molécule de l'huile vers l'eau, et introduisit la notion d'équilibre hydrophile-lipophile (HLB). Le HLB, proposé par Griffin, évolue sur une échelle de valeurs relatives allant de 1 à 20 (Figure 1).

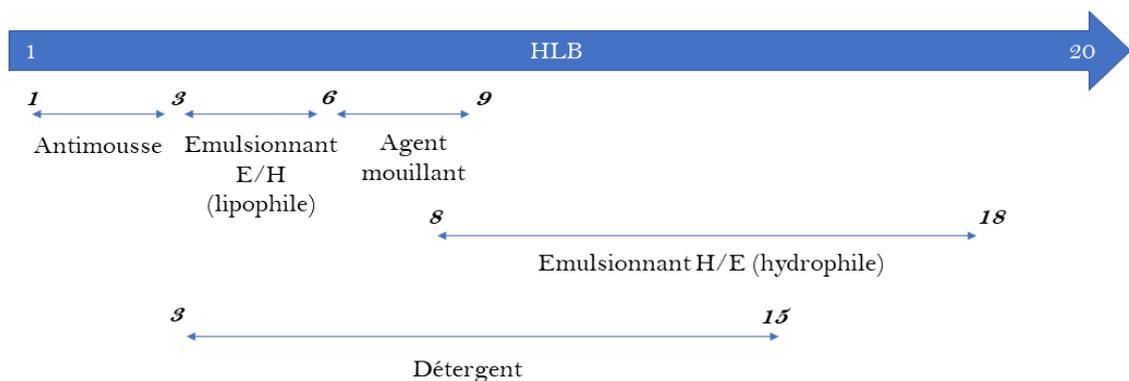


Figure 1. Propriétés des tensioactifs selon leur valeur de HLB [2].

Le HLB sert à déterminer la tendance hydrophile ou lipophile des molécules tensioactives, en fonction des groupements chimiques qu'elles portent. Autrement dit, le HLB qualifie l'importance et la prédominance des pôles hydrophiles et lipophiles d'un tensioactif. Le

HLB est calculé de différentes manières en fonction des familles de tensioactifs [1]. Un HLB égal à 7 correspondant au cas neutre ($k = 1$).

Il est notamment possible d'utiliser la méthode de Davies et Griffin (Equation (A-2)), pour laquelle le Tableau 1 résume les valeurs de HLB pour quelques fonctions chimiques portées par les tensioactifs.

$$HLB = 7 + \sum \text{unité hydrophile} + \sum \text{unité lipophile} \quad (\text{A-2})$$

<i>Groupe hydrophile</i>	<i>Valeur de HLB</i>	<i>Groupe lipophile</i>	<i>Valeur de HLB</i>
- SO_3Na	38,7	- CH_3	-0,475
- $COONa$	19,1	- CH_2	-0,475
- $(CH_2 - CH_2 - O)$	0,33		
- OH	1,9		

Tableau 1. Valeurs de HLB pour des fonctions chimiques présentes sur les tensioactifs pour les calculs selon la méthode de Davies

On peut également citer une autre méthode de détermination du HLB grâce aux calculs des potentiels organiques (OV) ou inorganiques (IV) des tensioactifs[3].

De même, pour les tensioactifs non ioniques, il est possible d'utiliser l'équation (A-3):

$$HLB = 20 \frac{M_H}{M_T} \quad (\text{A-3})$$

où M_H est la masse molaire du pôle hydrophile, et M_T la masse molaire totale du tensioactif. Cependant, cette formule ne s'applique pas aux tensioactifs chargés ou ioniques (anionique, cationique ou zwitterionique).

Il est également parfois possible d'estimer le HLB des tensioactifs expérimentalement, en déterminant le domaine de stabilité d'une émulsion, pour un mélange de tensioactifs comprenant le tensioactif voulu et l'un des tensioactifs de référence (l'acide oléique dont la valeur de HLB est égale à 0 ou l'oléate de potassium dont la valeur de HLB est égale à 20).

Connaitre la valeur approchée de HLB permet de prédire le comportement hydrophile ou hydrophobe des tensioactifs, ainsi que les proportions optimales des constituants entrant dans la formule et certaines caractéristiques physico-chimiques de l'émulsion formulée.

Au-delà de la notion de HLB, la notion de HLB_{requis} est également importante. Ainsi, les matières premières constituant la phase grasse ont une valeur de HLB_{requis} qui permettra

de calculer le pourcentage nécessaire de tensioactifs entrant dans la composition d'une émulsion. Dans la majorité des émulsions, il y a un mélange d'au moins deux tensioactifs différents (TA_1 et TA_2), il est donc nécessaire de calculer le meilleur rapport x de ces tensioactifs pour que l'émulsion soit stable, grâce au HLB de mélange. Pour une meilleure stabilité, il est préférable que le HLB_{requis} soit égal au HLB de mélange (Figure 2). Ces observations ont été réalisées par suivi de coalescence pour différents rapports en tensioactifs en 1971 [4].

$$HLB_{requis} = \sum (HLB_{MP} \times \%_{MP} \text{ dans la phase grasse}) \quad (A-4)$$

$$HLB_{mélange} = x HLB_{Tensioactif 1} + (1 - x) HLB_{Tensioactif 2} \quad (A-5)$$

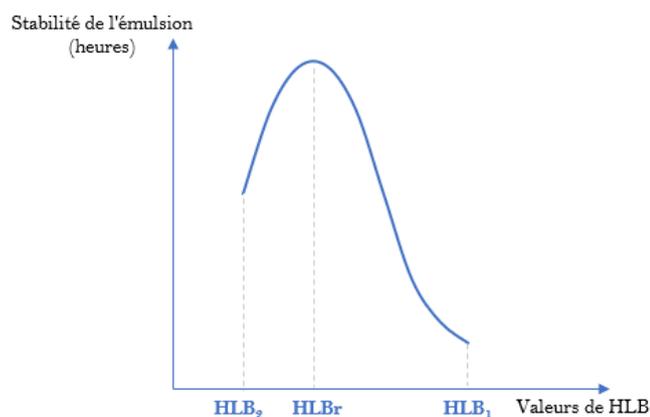


Figure 2. Stabilité d'une émulsion simple H/E pour un mélange de deux tensioactifs (1 et 2). La stabilité est optimale lorsque le HLB de mélange est égal au HLB_{requis} (issu de [5]).

En cas de mélange des tensioactifs, il est possible de combiner des tensioactifs non ioniques et ioniques ou encore des tensioactifs de même charge, afin d'éviter la neutralisation de celles-ci. Ces méthodes de calcul bien que pratiques peuvent être remises en cause par leur simplicité. En effet, les autres constituants de la formule ont des répercussions sur le produit fini et ne sont pas pris en compte. Il en va de même pour les paramètres extérieurs comme la température de stockage. Il est également important de noter la grande incertitude des valeurs de HLB données par les fournisseurs de matières premières.

Des notions plus pertinentes sont encore en cours d'élaboration comme celle de l'ISP, Integrated Surfactant Potency [3], [6]. Il s'agit d'une méthode de chromatographie sur couche mince, qui tient compte de l'affinité du tensioactif sur une phase normale et inverse

de chromatographie, en fonction des rapport frontaux observés avec l'éluant (MeOH/H₂O = 80/20).

$$ISP = f\left(\frac{k_N}{k_R}\right) \quad (\text{A-6})$$

Avec k la constante de capacité intrinsèque, qui vaut $k = \frac{1}{R_f} - 1$, où R_f est le rapport frontal. L'indice N indique une phase normale, tandis que l'indice R indique une phase inverse (reverse phase).

2) R de Winsor

Afin de décrire le comportement d'une émulsion, en fonction de la concentration en matières premières ou encore de la température de stockage, il est possible d'effectuer des diagrammes de phases permettant d'introduire le rapport de Winsor.

Comme expliqué précédemment une émulsion peut être réduite à un système de trois composants : phases aqueuse, grasse et tensioactive. Cette simplification du système permet la conception de diagrammes ternaires (représentation graphique de triplets dont la somme vaut 100%), dans l'étude de leur stabilité [7].

Le rapport R de Winsor fait référence aux interactions présentes aux interfaces dans une microémulsion. Il se décrit en fonction des interactions moléculaires par unité d'aire interfaciale entre les phases (E, H et S sont les indices respectifs de la phase aqueuse, grasse et tensioactive), appelé A.

$$R = \frac{A_{SH}}{A_{SE}} \quad (\text{A-7})$$

Ce rapport permet de prédire empiriquement les zones de séparation des phases d'un mélange eau/huile/tensioactifs, par mise en contact des phases et leur observation après un délai fixé. Il peut y avoir entre une et trois phases obtenues, après séparation. En fonction des valeurs que peut prendre ce rapport, on distingue trois situations conduisant à trois diagrammes ternaires, appelés diagrammes de Winsor (Figure 3).

Dans le cas de la présence d'une seule phase sur les diagrammes (partie orange), les tensioactifs seront miscibles aussi bien dans l'eau que dans l'huile, pouvant donner des micro-émulsions. En cas de présence de deux phases (partie bleue), des lignes sont représentées ; il s'agit des lignes de conjugaison ou de partage. Elles indiquent dans quelle phase le tensioactif a sa plus grande inclination : l'eau pour le Winsor I et l'huile pour le

Winsor II. Dans le cas de la présence de trois phases (partie grise), les tensioactifs vont former une phase indépendante de la phase grasse et de la phase aqueuse [8].

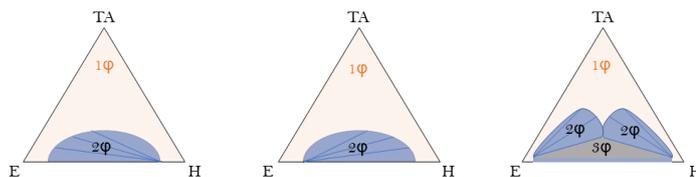


Figure 3. Diagrammes de Winsor selon la valeur du rapport R (de gauche à droite : Winsor type I : $R < 1$; Winsor type II : $R > 1$; Winsor type III : $R = 1$).

Le R de Winsor ne peut pas être calculé, seule une approximation est possible, par la réalisation d'un diagramme de phase consistant à mettre en contact les matières premières par agitation douce, sans émulsifier. Ce diagramme permet ainsi de comprendre le comportement des systèmes étudiés en fonction de leur composition ou des variables de formulation.

Ce système de classement du R de Winsor s'applique pour les microémulsions, mais un balayage de composition semblable pour les macro-émulsions est réalisé dans cette thèse (voir Chapitre 3).

3) HLD et carte de formulation

Le HLD ou Déviation Hydrophile Lipophile, est un critère de formulation couramment utilisé, afin de caractériser une émulsion, en complément de la fraction volumique. La notion de HLD permet de prédire le sens d'une émulsion, ainsi que l'impact des différents paramètres de formulation sur celle-ci.

Le HLD est une valeur qui se calcule de deux façons selon le type de tensioactif utilisé.

- Pour un tensioactif ionique :

$$HLD = s + \ln S - kACN + t\Delta T + aA \quad (\text{A-8})$$

- Pour un tensioactif non ionique :

$$HLD = \alpha - EON + bS - kACN + t\Delta T + aA \quad (\text{A-9})$$

Avec EON , le nombre de groupe « oxyde d'éthylène » (C_2H_4O) portés par les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés ; S , la salinité de l'eau (en % massique de NaCl dans la phase aqueuse) ; ACN , le nombre d'atomes de carbones de la molécule de n-alcane (ou son équivalent EACN) ; ΔT , la différence de température par rapport à la température de

référence (25°C) ; A , le % pondéral d'alcool ajouté ; s, α, k, t , les paramètres du tensioactif utilisé ; a , la constante propre à l'alcool et au type de tensioactif ; b , la constante propre du sel ajouté [9].

Cependant, la valeur du HLD est difficile à évaluer, car les variables sont nombreuses, mais dans le cas présent, c'est son signe qui est important. Si le HLD est positif, l'émulsion sera du type E/H ; s'il est négatif, l'émulsion sera du type H/E, si le HLD est nul le système est à la transition. Afin d'illustrer simplement le concept de HLD et son importance, il est possible d'établir une carte des émulsions ou de formulation, comme représentée dans la figure ci-dessous (Figure 4).

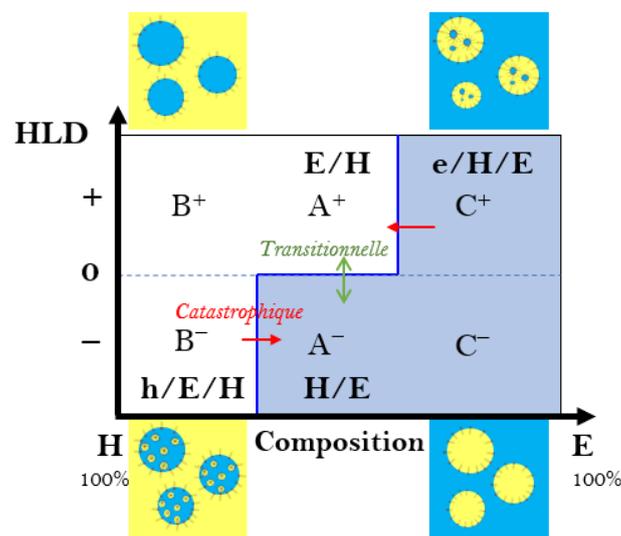


Figure 4. Carte des émulsions ou de formulation idéale selon la composition et le HLD. Les phases indiquées en minuscule sont les phases contenues dans les gouttelettes dispersées de l'émulsion multiple. %E correspond à la fraction volumique d'eau et inversement pour %H [9], [10].

Pour un mélange défini, de E (phase aqueuse), H (phase grasse) et TA (phase tensioactive), le pourcentage de TA étant fixe, on fait varier les proportions de E et H. Après émulsification, on peut construire une carte sur laquelle se profilent six zones :

- les zones A^+ et A^- regroupent des mélanges ayant des valeurs de HLD positives pour A^+ et négatives pour A^- conduisant respectivement à des émulsions stables inverses (E/H) et directes (H/E) ;
- les zones B^+ et C^- suivent les règles de Bancroft et d'Ostwald, la phase externe correspondant à la matière première majoritaire, soit l'huile pour les émulsions E/H de la zone B^+ et l'eau pour les émulsions de la zone C^- ;

- les zones B^- et C^+ regroupent les émulsions dites anormales, conduisant très souvent à des émulsions multiples, ainsi la première étape de formation des émulsions suit la règle du HLD (négatif ou positif) menant à des émulsions inverses ou directes, avant d'être contenues dans la phase principale majoritaire (phase externe), qui peut être de l'huile (h/E/H) ou de l'eau (e/H/E), respectivement

L'interface séparant les zones bleues et blanches correspond à la ligne d'inversion standard. Sa partie horizontale, à valeur de HLD nulle, suit une transition correspondant à l'inversion des phases. Sa largeur est modulée au niveau de ses branches verticales, où se produisent également des inversions de phases sous l'influence de différents paramètres modifiant la valeur du HLD : la concentration en tensioactifs (plus elle augmente, plus les lignes verticales s'éloignent), l'énergie d'agitation (plus elle augmente, plus les lignes verticales se rapprochent), etc. Certains paramètres peuvent aussi avoir une influence sur la taille des zones de la carte. Pour exemple, une viscosité élevée de la phase grasse tend à diminuer la taille de l'aire A^+ au profit de celle de C^+ , tandis qu'une viscosité élevée de la phase aqueuse tend à diminuer l'aire de A^- au profit de l'aire de B^- . Le changement de ces paramètres peut permettre la migration de tensioactifs d'une phase à l'autre et donc induire une inversion de phase. Dans le cas d'un ajout d'huile ou d'eau, modifiant ainsi la fraction volumique de la phase grasse ou aqueuse, il y a passage d'un côté à l'autre des branches verticales, provoquant des inversions irréversibles, dites catastrophiques. Il faut noter que le changement d'un paramètre de formulation (matières premières, température, etc.) entrant dans la détermination du HLD induit le déplacement de la ligne horizontale de séparation. Il y a ainsi une inversion réversible transitionnelle.

Annexe B. Autres tests obligatoires

Pour la mise sur le marché des produits cosmétiques, des tests sont obligatoires pour valider le Dossier Information Produit (DIP). Certains, liés aux caractéristiques physico-chimiques, sont évoqués précédemment. D'autres, faisant appel à des tests microbiologiques ou humains, ainsi que des tests d'efficacité, ne sont pas abordés dans cette thèse, mais sont énoncés dans cette annexe.

- Le challenge test (norme ISO 11930) est obligatoire pour les émulsions cosmétiques et permet de déterminer l'efficacité des conservateurs utilisés dans les conditions normales de stockage, afin d'éviter le développement de bactéries potentiellement pathogènes. Cette étude microbiologique porte sur l'inoculation de cinq souches : les bactéries *Pseudomonas Aeruginosa*, *Escherichia Coli*, *Staphylococcus Aureus*, ainsi que les levures et moisissures *Candida Albicans* et *Aspergillus Niger*. Il y a deux catégories de produits : les produits sensibles (pour bébé ou contour des yeux) et les autres. La première catégorie se doit d'avoir un dénombrement microbiologique inférieur ou égal à 10^2 UFC.g⁻¹ ou mL⁻¹ (Unité Formant Colonie^a) tandis que la seconde peut atteindre 10^3 UFC.g⁻¹ ou mL⁻¹ [11], [12].
- L'irritation oculaire doit également être évaluée. Pour cela, différentes procédures sont possibles (Test HET CAM, test sur gel d'agarose Overlay, test de relargage du rouge neutre), à choisir en fonction du type de produit à analyser (solide, liquide, hydrophile, etc.). Leur principe général repose sur une mise en contact plus ou moins directe entre un tissu biologique (ou une monocouche de cellules) et le produit à tester. La détermination d'un niveau d'irritation repose sur l'observation ou le décompte des morts cellulaires [13], [14].
- Des tests d'irritation cutanée sont également réalisés selon différents procédés. Par exemple, le patch test (recommandations données par l'AFSSAPS [15]) permet d'évaluer la compatibilité du cosmétique avec la

^a Basée sur des dilutions successives de milieu contenant des micro-organismes (bactéries, champignon), ensemencées sur gélose et incubées 24 heures, ce comptage permet d'obtenir le nombre de colonies présentes pour chaque dilution et de calculer grâce aux coefficients de dilution un nombre d'Unités Formants Colonies (UFC) [23], [24].

peau. Il est réalisé sur 24 à 48 heures *in-vivo* (sur sujets volontaires) par application unique du produit sous occlusion totale ou partielle.

- La phototoxicité liée au produit (recommandations données par l'AFSSAPS [15]) s'effectue *in-vivo* (sur sujets volontaires) et est évaluée après l'application du produit en patch test simple 24 à 48 heures suivi de l'exposition à une source UV sur une durée déterminée.
- Le test de tolérance (Use test) permet de simuler *in-vivo* les conditions normales d'utilisation du produit et de déterminer la tolérance de la peau au produit au cours de l'application normale. Ce test peut également être appuyé par un contrôle dermatologique.
- Le HRIPT (Human Repeat Insult Patch Test, recommandations données par l'AFSSAPS [15]) est un test de sensibilisation considéré comme non éthique, réalisé sur des volontaires. Il s'agit de l'application répétée du produit (une dizaine d'applications) sous occlusion pouvant aller jusqu'au déclenchement d'un phénomène allergique. Il permet d'assurer la compatibilité du produit avec la peau et l'hypoallergénicité de celui-ci.
- Le test de compatibilité permet d'assurer la compatibilité du produit avec la peau, sans occlusion et simule l'application du produit par une cliente de manière répétée dans la journée, sur certaines parties du corps (pli du coude, moitié du visage), sous contrôle dermatologique.

Les produits cosmétiques sont accompagnés, pour beaucoup, d'allégations, c'est-à-dire des revendications liées à leur usage, qui doivent obligatoirement être prouvées. Ces revendications étaient déjà citées à l'Antiquité comme par exemple dans le *Kosmètikon* de Cléopâtre [16] mais il faut attendre 1932 et l'utilisation de méthodes scientifiques par Helena Rubinstein pour obtenir la preuve des effets revendiqués pour ses produits [17]. Des tests complémentaires peuvent ainsi être réalisés sur le produit, afin de prouver un effet anti-âge, amincissant, hydratant ou encore raffermissant^b.

^b En parallèle d'un besoin croissant de preuves d'efficacité, le débat portant sur des tests sur animaux est grandissant. Après de nombreuses polémiques et la difficile recherche d'alternatives scientifiques aux tests sur animaux, une loi est votée le 11 mars 2013, afin

Annexe C. Mesures de la PIT par deux méthodes mésoscopique

Afin de suivre la Température d'Inversion de Phase (PIT) avec des techniques novatrices comme le rhéomètre ultrasonore et l'impédancemètre RF, des tests préliminaires de gradient de température des émulsions et de calibration ont été réalisés et sont détaillés ci-dessous.

1) Mise à température

Pour réaliser un suivi de PIT, il est d'abord nécessaire de déterminer la cinétique de mise à température de l'échantillon pour établir un protocole correct. Le temps de mesure global nécessaire pour une température donnée comprend trois étapes : la calibration de l'appareil de mesure, la mise à température de l'échantillon et la mesure effective.

Une émulsion placée dans une étuve subit une montée en température de 25 à 50°C et les effets électriques de ce changement sont suivis par impédancemétrie. La partie réelle de l'admittance (Y) est suivie, car il s'agit du terme dissipatif (Figure 5).

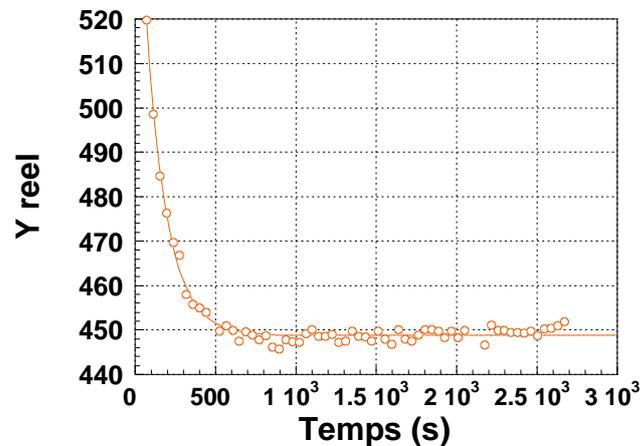


Figure 5. Suivi de la partie réelle de l'admittance pour la mise à température d'une émulsion de 25 à 50°C.

Une exponentielle décroissante du type : $y = A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + B$ est ainsi observée. La constante de temps τ vaut ainsi 132 secondes ; elle dépend de la variation de température ΔT . Si on considère qu'une stabilisation à 99% est obtenue pour 5τ , il faut donc 660 secondes, soit 11 minutes pour que la crème puisse se mettre à température.

d'interdire les expérimentations et l'application en tests des matières premières et produits finis sur animaux [25].

Le programme concernant la rampe est donc adapté : 10 minutes accordées à la montée en température par saut de 5°C, 30 minutes accordées à la mise à température de l'échantillon puis 30 minutes de mesure, soit une durée totale de 70 minutes par température.

2) Calibration

La PIT implique une rampe de température jusqu'à des valeurs relativement élevées (90°C ici). Il a donc fallu étudier l'incidence du changement de température sur le système de mesure (capteur). Dans un premier temps, il a fallu déterminer la température de calibration optimale. Pour cela des essais pour trois températures de calibrations ont été lancés (25, 50 et 90°C ; Figure 6).



Figure 6. Schéma des protocoles d'essai de calibration à trois températures différentes.

2.1) Impédancemètre RF

Dans un premier temps, une calibration à 25°C est faite avant la réalisation d'une mesure à vide, puis des mesures sont réalisées avec le résonateur à vide suivant la montée en température (de 25 à 90°C, par échelon de 5°C). Suivant le même protocole, deux autres expériences sont faites mais cette fois avec des calibrations à 50°C et à 90°C ; ceci afin de déterminer la température optimale de calibration.

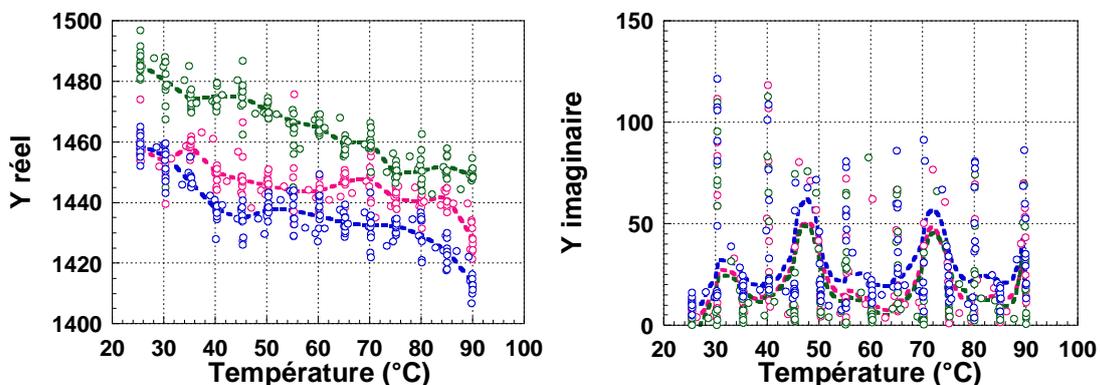


Figure 7. Suivi de l'évolution du système de mesure d'impédancemétrie RF à vide après une calibration à 25°C (rose), à 50°C (vert) et 90°C (bleu) avec la partie réelle de l'admittance à gauche et la partie imaginaire de l'admittance à droite.

Pour l'admittance réelle et imaginaire, les valeurs sont proches avec une valeur moyenne correspondant à la calibration à 25°C. La calibration à 25°C est retenue. Cette température de calibration a l'avantage de faciliter le déroulement de l'expérience car elle est moins chronophage. En effet, une mise à température du système de mesure (capteur et étuve) à 90°C prend une heure pour s'équilibrer.

2.1) Rhéomètre ultrasonore

Un quartz AT neuf, lavé à l'isopropanol, est installé dans la cellule de mesure placée dans l'étuve. Une calibration à 25°C est lancée, suivie d'une mesure à vide à 25°C. Le gradient de température 25 à 90 °C avec des paliers de 5°C/40 minutes est ensuite appliqué toujours sur le quartz à vide. L'opération est réitérée pour une calibration à 50°C puis à 90°C.

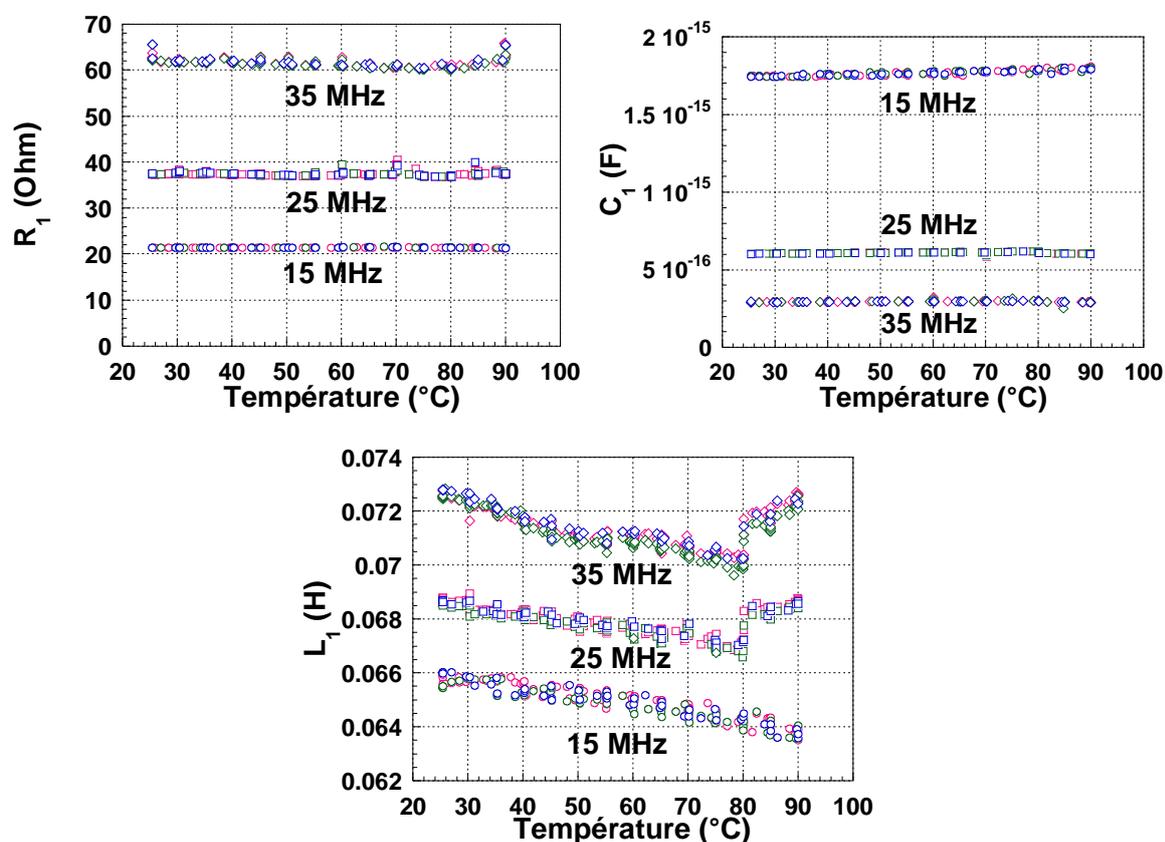


Figure 8. Suivi de l'évolution des propriétés mécaniques du système de rhéométrie ultrasonore à vide, après une calibration à 25°C (rose), à 50°C (vert) et 90°C (bleu) avec la résistance R_1 (à gauche), le condensateur C_1 (à droite) et l'inductance L_1 (en bas) à différentes fréquences de mesure (15, 25 et 35 MHz).

Quelle que soit la température choisie pour la calibration et la fréquence d'observation, la réponse mécanique du système évolue de la même manière. Les courbes sont parfaitement superposables que ce soit pour R_1 , C_1 ou L_1 . Là encore, la calibration à 25°C est également choisie pour la simplicité de sa mise en œuvre.

Annexe D. Innovations et brevets pour l'émulsification

Les émulsions constituent un sujet de recherche industrielle important dans les domaines cosmétique, pharmaceutique, pétrolier ou encore agroalimentaire.

Les enjeux actuels sont focalisés sur la recherche d'une stabilité toujours plus importante des émulsions obtenues par des procédés de fabrication toujours moins coûteux en énergie et en temps. Pour répondre à cet objectif, les industriels et les laboratoires conçoivent différentes solutions. Au niveau du procédé, trois solutions semblent se démarquer.

- Le procédé de Crossflow Membrane Emulsification : il permet, grâce à un différentiel de pression, de faire passer l'une des phases (aqueuse ou grasse) à travers une membrane dans l'autre phase. Selon les conditions environnementales et les caractéristiques de la membrane, il est possible de contrôler l'émulsification et son résultat [18].
- L'usage de la température d'inversion de phase.
- La microfluidique : son utilisation au détriment du procédé par inversion de phase n'a d'intérêt que dans le cas d'une émulsification à faible taux de tensioactifs, comme pour la réalisation d'une nano-émulsion [19].

Généralement, la montée en échelle constitue le principal verrou de l'utilisation d'un procédé d'émulsification par rapport à un autre. De nombreux éléments, tels que des matières premières ou encore des procédés sont développés, afin de répondre à cette demande d'innovation. Par exemple :

- En 2015, deux demandes de brevet (réf. : 07921-0108246-01) ont été déposées par le CNRS concernant l'utilisation de lignine (un biopolymère) aux interfaces de l'émulsion pour réduire l'évaporation de phase grasse et contenir la présence de nanoparticules métalliques, pour les émulsions solaires [20].
- En 2015 également, le laboratoire SEPPIC a développé la matière première GELTRAP™. Celle-ci permet la création d'émulsions E/H en mélangeant, à température ambiante, de l'huile sans tensioactifs et de l'eau mélangée à ce gélifiant. Ce procédé permet de réduire de 98% la consommation d'énergie et de 80% le temps de fabrication contrairement à une émulsion E/H obtenue classiquement [21].
- En 2018, J. Bellettre et A. Montillet ont présenté un système nommé MICROSHERE500®. Il s'agit d'une technologie permettant de produire des

émulsions stables, en continu ($\frac{1}{2}$ L par minute), grâce à des systèmes de micro-canaux. Selon les débits appliqués, il est possible de moduler la granulométrie [22].

Annexe E. Bibliographie des Annexes

- [1] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Editions B. 2005.
- [2] ICI Americas Inc., *The HLB SYSTEM a time-saving guide to emulsifier selection*. 1976.
- [3] Y. Yamashita and S. Kazutami, “Hydrophilic Lipophilic Balance (HLB): Classical indexation and novel indexation of surfactant,” in *Encyclopedia of Biocolloid and Biointerface Science 2V Set*, 2016, pp. 570–574.
- [4] J. Boyd, C. Parkinson, and P. Sherman, “Factors affecting emulsion stability, and the HLB concept,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 41, no. 2, pp. 359–370, 1972.
- [5] P. Brochette, “Émulsification - Élaboration et étude des émulsions,” *Techniques de l’Ingenieur*, Saint Denis, 1999.
- [6] Y. Yamashita and S. Kazutami, “Tips to improve emulsion stability from the view point of ‘Merely Emulsion, Nevertheless Emulsion,’” *Accounts Mater. Surf. Res.*, vol. 1, no. 2, pp. 62–69, 2020.
- [7] V. Jhawar, M. Gulia, and A. K. Sharma, “Chapter 15 - Pseudoternary phase diagrams used in emulsion preparation,” in *Chemoinformatics and Bioinformatics in the Pharmaceutical Sciences*, Academic Press, 2021, pp. 455–481.
- [8] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, and J. Bibette, *Emulsion Science, basic principles*, Second edi. New York, 2007.
- [9] A. Perazzo, V. Preziosi, and S. Guido, “Phase inversion emulsification : Current understanding and applications,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 222, pp. 581–599, 2015, doi: 10.1016/j.cis.2015.01.001.
- [10] J. L. Salager, L. Marquez, A. A. Pena, M. Rondon, F. Silva, and E. Tyrode, “Current Phenomenological Know-How and Modeling of Emulsion Inversion,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, pp. 2665–2676, 2000.
- [11] G. Bedoux, “Développer un produit stable : Conditions d’étude et tests de stabilité,” in *Conception des produits cosmétiques, La formulation*, 2016, pp. 26–64.
- [12] Afnor, “Cosmétiques - Microbiologie - Evaluation de la protection antimicrobienne d’un produit cosmétique - Norme ISO 11930,” 2019.
- [13] A. Le Page, “Évaluation de la tolérance oculaire de trois shampooings physiologiques

- canins à l'aide du modèle 'Slug Mucosal Irritation' (SMI)," Ecole Nationale Veterinaire Alfort, 2014.
- [14] Journal Officiel de la République Française, "Arrêté du 27 décembre 1999 relatif aux méthodes d'analyses nécessaires aux contrôles de la composition des produits cosmétiques (JORF n°302, texte n°65)," Paris, 1999.
- [15] Agence Française de Sécurité Sanitaire des Produits de Santé, "Recommandations relatives aux recherches biomédicales portant sur des produits cosmétiques entrant dans le champ d'application de la loi relative à la politique de santé," 2006.
- [16] A.-L. Vincent and M.-H. Marganne, "Édition, traduction et commentaire des fragments grecs du Kosmêtikon attribué à Cléopâtre," Université de Liège, 2011.
- [17] P. André, "Les enjeux de la cosmétologie," in *Chimie, dermo-cosmétique et beauté*, Fondation de la Maison de la Chimie and EDP Sciences, Eds. 2017, pp. 67–85.
- [18] E. Piacentini, E. Drioli, and L. Giorno, "Membrane emulsification technology: twenty five years of inventions and research through patent survey," *J. Memb. Sci.*, vol. 468, pp. 410–422, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.059>.
- [19] F. Ostertag, J. Weiss, and D. J. McClements, "Low-energy formation of edible nanoemulsions: Factors influencing droplet size produced by emulsion phase inversion," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 388, no. 1, pp. 95–102, 2012, doi: [10.1016/j.jcis.2012.07.089](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.089).
- [20] A. Hambarzumyan, F. Meducin, and S. Guillot, "Protection anti-UV, émulsions stabilisées avec la lignine," 07921-0108246-01, 2015.
- [21] SEPPIC, "Emulsologie à froid," 2015. [Online]. Available: <https://www.seppic.com/fr/inspirations/emulsologie-a-froid>.
- [22] Université de Nantes, "MICROSPHERE500, un procédé inédit issu de l'Université de Nantes dans le secteur de la cosmétologie," 2018. [Online]. Available: <https://unnews.univ-nantes.fr/microsphere500-un-procede-inedit-issu-de-l-universite-de-nantes-dans-le-secteur-de-la-cosmetologie-2339803.kjsp>.
- [23] F. Borderie, "Utilisation du rayonnement UV-C comme méthode alternative aux produits chimiques dans la lutte et le contrôle de la prolifération des micro-organismes sur les matériaux du patrimoine," Université de Franche Comté, 2014.
- [24] E. Goldman and L. H. Green, *Practical Handbook of Microbiology*. Taylor & Francis

Group, 2009.

- [25] J. Leclaire, “L’aventure des produits inoffensifs : une approche pionnière de la sécurité en cosmétique,” in *Chimie, dermo-cosmétique et beauté*, Fondation de la Maison de la Chimie and EDP sciences, Eds. 2017, pp. 230–250.

Valorisation des travaux de recherche

Communications internationales avec comité de lecture :

1. N. Guyader, M. Michiel, V. Cobut, and S. Serfaty, "Another Multiparametric Way In Planning Of Experiments For O/W Emulsion Design," in *IFSCC Cancun*, 2021. (Poster)
2. N. Guyader, M. Michiel, and S. Serfaty, "Multimodal O/W Emulsion Structuration Characterization Using Water and Emulsion Thickening Ranges," in *11th International Colloids Conference*, 2022. (Poster)
3. N. Guyader, M. Michiel, and S. Serfaty, "Phase Inversion Temperature Monitoring with Contactless RF Impedancemetry for O/W Emulsion Optimizations," in *COsmetic Measurement and Testing (COMET)*, 2022. (Oral)

Communications nationales :

1. N. Guyader, M. Michiel, and S. Serfaty, "Etude Multi-Echelle et Multi-Physique de l'Ordre d'Introduction des Phases d'une Emulsion," in *Journée de Formulation - Substitution et reformulation (UTC Compiègne)*, 2021. (Oral et Poster)
2. N. Guyader, "Développement d'Instruments de Caractérisations Multi-Echelles pour l'Analyse des Fluides Complexes," Groupe de travail Cosmetic Valley, 2022. (Oral)

Sont prévues deux ou trois publications dans des revues internationales. La première en cours de rédaction porte sur la CMC, la deuxième devrait porter sur la détection de PIT par les techniques mésoscopiques viscoélastiques et diélectriques, et la dernière portera sur la conception de la cuve de formulation.

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1. Au-dessus, image de microscopie optique d'une émulsion eau dans huile (E/H) en grossissement x63. Au-dessous, représentations mésoscopiques d'émulsions huile dans eau (H/E) et eau dans huile (E/H).	3
Figure 2. Au-dessus, image de microscopie optique d'une émulsion multiple en grossissement x63. Au-dessous, représentations mésoscopiques d'émulsions doubles E/H/E et H/E/H.	3
Figure 3. Emulsion simple E/H (à gauche), dite émulsion inverse, et émulsion simple H/E (à droite), dite émulsion directe, avec détail du sens des tensioactifs (issu de [10]).	5
Figure 4. Effet des tensioactifs : la diminution de la tension superficielle interfaciale, régissant la forme quasi-sphérique des gouttelettes, et l'orientation naturelle des charges électriques, entraînant une répulsion supplémentaire entre gouttelettes, contribue au maintien de la stabilité des émulsions.	5
Figure 5. Structure interne des microémulsions. Simulation de microémulsions bicontinues riche en huile (en A) et riche en eau (en B). En [C], microémulsions bicontinues et asymétriques diluées. L'eau est représentée en bleu, l'huile en jaune et les tensioactifs en rouge.	7
Figure 6. Résumé des types de matière première (sauf actifs) entrant dans la composition d'une émulsion cosmétique	7
Figure 7. Schéma des instabilités possibles pouvant advenir dans une émulsion, illustré par des images de microscopie optique en grossissement X63 d'émulsions simples H/E.	11
Figure 8. Théorie DLVO présentant l'énergie d'interaction en fonction de la distance entre deux gouttelettes.	13
Figure 9. Évolution de l'ajustement des gouttelettes en fonction de la fraction volumique.	15
Figure 10. Élasticité de Gibbs : Lorsqu'une zone est appauvrie en tensioactif, une force de rappel nommée élasticité de Gibbs tend à réhomogénéiser cette zone, afin de réduire la tension interfaciale à cette endroit.	19
Figure 11. Modélisation du comportement mécanique des émulsions en une infinité de ressorts de rigidité G_i et pistons de viscosité η_i . Le modèle représenté (à gauche) est le modèle de Maxwell. Avec le formalisme fractionnaire (à droite), l'ensemble des ressorts pistons peut être ramené à un élément mécanique viscoélastique (le spring-pot) ayant une rigidité apparente G et un coefficient de structure apparent α	22
Figure 12. Echelle d'observation et évolution de la permittivité complexe selon la fréquence.	26
Figure 13. Modèle de répartition de charges sur une particule (de charge initiale par unité de surface négative), avec Ψ le potentiel électrostatique (modèle de Stern).	26
Figure 14. Schéma de la géométrie cône plan en rhéologie basse fréquence.	39
Figure 15. Schéma des interactions entre gouttelettes au sein du milieu.	40
Figure 16. Chaque phase de l'émulsion (huile en jaune, eau en bleu et tensioactif en orange) est caractérisée par une ou plusieurs grandeurs. Il en est de même pour l'émulsion (bleu foncé). Ces grandeurs peuvent être modifiées, volontairement ou non, par la présence d'un des éléments du cadre rouge.	43

Figure 17. Techniques classiques de caractérisation des émulsions et échelle d'investigation associée. 43

Chapitre 2

Figure 1. Structure des molécules composant la phase aqueuse : a) Carbopol® Easy To Disperse 2050 (motif acide acrylique) et b) triéthanolamine (TEA). 58

Figure 2. Structure des molécules composant la phase grasse choisies en fonction de la formulation : a) l'isopropyl palmitate (IPP), b) molécule principale de l'huile de tournesol utilisé (l'acide linoléique), c) l'huile minérale. 60

Figure 3. Structure moléculaire des tensioactifs choisis : a) Polysorbate 80 ou Eumulgin® SMO 20 (C₆₄H₁₂₄O₂₆), b) Glycérol monostéarate ou Cutina® GMS V (C₂₁H₄₂O₄), c) Brij® O20 (n = 20) et Brij® 93 (n = 2). 62

Figure 4. Différentes coupes possibles pour une études de mélanges ternaires. 68

Figure 5. Exemple de la méthode FSM pour une différence entre 6 compositions par pas de 20%. 69

Figure 6. Composition des diagrammes ternaires. 69

Figure 7. Description de la manière d'agiter les tubes pour la mise en contact sans émulsification. 70

Figure 8. Schéma du système de rhéomètre ultrasonore. 77

Figure 9. Schéma du système d'impédancemètre RF. 78

Chapitre 3

Figure 1. Comparaison IR des polysorbates 80 (à gauche, ○ rouge : Eumulgin SMO 20 et ○ noir : Polysorbate 80) et des GMS (à droite, □ noir : Glycérol Monostéarate et □ rouge : Cutina® GMS V) par transmittance T (%) sur des MP non diluées. 89

Figure 2. Comparaison UV normalisée des polysorbates 80 (○ noir : Polysorbate 80 et ○ rouge : Eumulgin® SMO 20). Les MP diluées sont dans l'eau (4,2% pour l'Eumulgin® SMO 20 / Polysorbate 80). 90

Figure 3. Mesures par rhéomètre ultrasonore des matières premières avec le coefficient de structure α (à gauche) et la viscosité apparente η_{app} (à droite) à 25°C. La valeur mesurée est indiquée au-dessus de chaque colonne, l'écart-type est précisé également par une barre d'erreur en noir. La mesure a été réalisée à 25°C. Les solutions aqueuses sont diluées aux mêmes pourcentages utilisés dans les émulsions. 91

Figure 4. Suivi du facteur de pertes $\sigma_{\epsilon} \cdot \omega$ des matières premières par impédancemétrie RF. La mesure est réalisée à 25°C. Les solutions aqueuses sont diluées aux mêmes pourcentages utilisés dans les émulsions. 93

Figure 5. Analyse à température ambiante de la tension superficielle, en fonction de la concentration des tensioactifs pris individuellement, dilués dans l'eau: a) Eumulgin® SMO 20, b) Brij®O20 et c) Polysorbate 80, par tensiomètre. 95

Figure 6. Analyse à température ambiante de la CMC pour deux mélanges de Brij®O20 et de l'Eumulgin® SMO 20 dilués dans l'eau. Les proportions respectives en masse étudiées sont : a) 50/50 ; b) 75/25 par tensiomètre. 96

Figure 7. Détermination de la CMC des polysorbates : a) Eumulgin® (rose) et P80 (noir), et du b) Brij®O20 dans de l'eau par impédancemètre RF à 25°C. 98

Figure 8. Détermination de l'apparition de micelles : a) P80 et b) Brij® O20 dans de l'IPP par impédancemètre RF. 99

Figure 9. Détermination de la CMC du mélange Brij®O20/P80 (50/50 % en masse) dans de l'eau par impédancemètre RF.	100
Figure 10. Suivi de l'évolution impédancemétrique des mélanges P80/Brij®O20 25/75 (% en masse) dilués dans de l'IPP à 25°C.	101
Figure 11. Détermination de la CMC : a) polysorbates : Eumulgin® (rose) et P80 (noir), b) Brij® O20 et c) mélange P80/Brij®O20 50/50 (% en masse) dans de l'eau contenant du Carbopol® ETD 2050 non activé par impédancemètre RF.	102
Figure 12. Caractérisation électrique de la gélification de la phase aqueuse (Eau + CETD® 2050) ajustée avec du TEA 10% et suivie avec la conductivité σ macro (■ noir) et par impédancemètre RF avec le facteur de pertes $\sigma \varepsilon \omega$ (● rose) à 25°C [35].	104
Figure 13. Caractérisation mécanique à 25°C de la gélification de la phase aqueuse (Eau + CETD® 2050) ajustée avec du TEA 10% par rhéomètre basse fréquence (○ orange) et ultrasonore (◆ bleu). A gauche, le coefficient de structure α à 15 MHz est comparé au rapport des modules viscoélastiques $G''G'$ (angle de perte ou facteur d'amortissement) dans la région viscoélastique linéaire à 1 Hz. A droite, les viscosités effectives mesurées hautes et basses fréquences (respectivement η_{app} et η_0) sont comparées.	105
Figure 14. Caractérisation électrique de la sonication de la phase aqueuse (Eau + CETD® 2050) ajustée par du TEA 10% et suivi avec la conductivité σ macro (noir) et par impédancemètre RF avec le facteur de pertes $\sigma \varepsilon \omega$ (rose) à 25°C. Les crèmes ayant subi un passage dans un bain à sonication sont indiquées en ■, tandis que les émulsions non soniquées sont indiqués en □.	106
Figure 15. Caractérisation mécanique de l'effet de la sonication de la phase aqueuse (○non soniqué, ◆ soniqué) par rhéomètre basse fréquence (orange) et ultrasonore (bleu). A gauche, le coefficient de structure α à 15 MHz est comparé à l'angle de perte $G''G'$ à 1 Hz. A droite, les viscosités apparentes hautes η_{app} et basses fréquences η_0 sont comparées.	107
Figure 16. ACP de soixante tubes de trois compositions différentes réalisés par deux opérateurs différents.	110
Figure 17. Suivi du coefficient de structure par rhéomètre ultrasonore à 15 MHz pour différents ordres d'introduction de phases à 25°C.	111
Figure 18. Suivi de la viscosité apparente par rhéomètre ultrasonore à 15 MHz pour différents ordres d'introduction de phases à 25°C.	111
Figure 19. Suivi du rapport $\sigma \varepsilon \omega$ par impédancemètre RF pour différents ordres d'introduction de phases à 25°C.	112
Figure 20. Suivi de l'évolution de stabilité du diagramme de compositions A (IPP/P80+GMS/Eau+CETD®) pour trois pH de gauche à droite : pH = 4,00, pH = 5,50 et pH = 7,50 à J0+1.	114
Figure 21. Suivi de l'évolution de stabilité du diagramme de compositions A (IPP/P80+GMS/Eau+CETD®) pour trois températures de stockage de gauche à droite : 4°C, 25°C et 45°C à J0+1.	115
Figure 22. Douze diagrammes de compositions de pH identique (pH 5,50) au bout de 24h de stockage à 25°C.	117
Figure 23. De gauche à droite et de haut en bas : diagrammes de Winsor (mise en contact des matières premières) A, C, I et K stockés 6 mois à 25°C à pH 4,00.	119
Figure 24. Comparaison entre deux diagrammes A : émulsifié à pH 5,50 et resté 24h à 25°C (à gauche) et non-émulsifié à pH 4,00 resté 6 mois à 25°C (à droite).	120

Figure 25. Comparaison entre deux diagrammes de compositions C : émulsifié à pH 5,5 et resté 24h à 25°C (à gauche) et non-émulsifié à pH 4,00 resté 6 mois à 25°C (à droite). ...	120
Figure 26. Comparaison entre deux diagrammes de compositions I : émulsifié à pH 5,5 et resté 24h à 25°C (à gauche) et non-émulsifié à pH 4,00 resté 6 mois à 25°C (à droite). ...	121
Figure 27. Comparaison entre deux diagrammes de compositions K : émulsifié à pH 5,50 et resté 24h à 25°C (à gauche) et non-émulsifié à pH 4,00 resté 6 mois à 25°C (à droite).	121
Figure 28. De gauche à droite et de haut en bas, les diagrammes de Winsor : A, C, I et K.	122
Figure 29. Suivi de la répétabilité des diagrammes de compositions A, C, I et K avec différents lots de matières premières.	124
Figure 30. Précision des zones de stabilité des émulsions. Les points réitérés sont entourés en noir.	124
Figure 31. ACP du diagramme A (IPP/P80+GMS/Eau+CETD®2050).	125
Figure 32. ACP du diagramme C (IPP/P80+Brij®93/Eau+CETD®2050).	126
Figure 33. ACP du diagramme de compositions I (HT/P80+GMS/Eau+CETD®2050).	127
Figure 34. ACP du diagramme de composition K (HT/P80+Brij®93/Eau+CETD®2050).	127
Figure 35. Graphique récapitulatif du Chapitre III.	129

Chapitre 4

Figure 1. Schéma de dimensionnement d'une cuve équipée d'une pale Rushton.	141
Figure 2. Visuel extérieur et vue en coupe dimensionnée de la cuve de fabrication sur mesure.	143
Figure 3. Exemple de nomenclature pour une émulsion de fraction volumique 0,21, stabilisée par le couple de tensioactifs P80+GMS, suivant un ordre d'introduction des phase H/TA/E.	144
Figure 4. Mise en lien des diagrammes de compositions du Chapitre III avec les émulsions formulées. Diagrammes de compositions A (IPP/P80+GMS/Eau+CETD®) en haut à gauche, C (IPP/P80+Brij®93/Eau+CETD®) en haut à droite et I (HT/P80+GMS/Eau+CETD®) en bas.	146
Figure 5. Courbes d'écoulement (mode rotatif) en contrainte imposée J0+9 25°C. (● γ , ◆ η). Chaque essai est la moyenne de trois mesures indépendantes. L'essai 1 est représenté en orange, l'essai 2 en gris et l'essai 3 en jaune ; la moyenne des trois essais est indiquée en noir.	147
Figure 6. A gauche. Balayage en déformation imposée (mode oscillation) à 1 Hz à J0+8 25°C (● G' , ◆ G''). A droite : Balayage en fréquence (mode oscillation) à $\gamma = 0,5\%$, à J0+8 à 25°C (● G' , ◆ G''). Chaque essai est la moyenne de trois mesures indépendantes. L'essai 1 est représenté en orange, l'essai 2 en gris et l'essai 3 en jaune ; la moyenne des trois essais est indiquée en noir.	148
Figure 7. Caractéristiques électriques de la gélification de l'émulsion suivie par conductivité σ macro à gauche (■ noir) et par impédancemètre RF avec le facteur de perte $\sigma \varepsilon \omega$ à droite (● rose) selon le pH à J0+30 (stockage 25°C).	150
Figure 8. Mesures aux rhéomètres hautes et basses fréquences des émulsions (respectivement ◆ bleu à 15 MHz et ○ orange à 1 Hz) stockées à 25°C à J0+30. A gauche : comparaison du coefficient de structure α avec le rapport de G''/G' . A droite : comparaison de la viscosité mésoscopique η_{app} et macroscopique η_0	151

Figure 9. Comparaison de l'ordre d'insertion des phases à J0+3 de H/TA/E (rose) et E/H/TA (bordeaux) par impédancemètre RF avec le facteur de pertes $\sigma \varepsilon \omega$ (à gauche) et par conductivité macroscopique σ macro (à droite).	152
Figure 10. Comparaison de l'ordre d'insertion des phases par rhéomètre ultrasonore : à gauche le coefficient de structure α et à droite la viscosité apparente η app pour l'ordre H/TA/E (bleu clair) et E/H/TA (bleu foncé) à 25°C à J0+3.	153
Figure 11. Évolution mécanique par rhéomètre ultrasonore (à 15 MHz) en fonction de la fraction volumique à J0+3 : à gauche le coefficient de structure α , à droite la viscosité apparente η app pour des émulsions avec gélifiant (\diamond bleu) et sans gélifiant (\blacklozenge rouge).	154
Figure 12. Evolution électrique du facteur de pertes $\sigma \varepsilon \omega$ par impédancemètre RF en fonction de la fraction volumique de phase dispersée à J0+3 pour des émulsions avec gélifiant (\circ) et sans gélifiant (\bullet).	155
Figure 13. Diagrammes de compositions A, C et I (de gauche à droite) à J0+1. Les fractions volumiques des émulsions réalisées en cuve sont indiquées.	156
Figure 14. Suivi du coefficient de structure α et de la viscosité apparente η app (à 15 MHz) en fonction de la fraction volumique à J0+3 pour les diagrammes de compositions A (bleu foncé), C (bleu clair) et I (noir) en stockage à 25°C.	156
Figure 15. Suivi des propriétés électriques en fonction de la fraction volumique à J0+3 pour trois compositions : les diagrammes de compositions A (bleu foncé), C (bleu clair) et I (noir). La température de stockage est 25°C. La conductivité macroscopique σ macro est représentée par les carrés (\blacksquare) et le facteur de pertes diélectrique $\sigma \varepsilon \omega$ est représenté par des point (\circ).	157
Figure 16. Schéma des 4 émulsions (de pH = 6,4 \pm 0,4) superposées sur le diagramme de compositions A à pH = 5,50, pour lesquelles seule la fraction volumique (le rapport H/E) est modifiée à J0+1.	158
Figure 17. Suivi de l'évolution de la PIT selon la fraction volumique avec la conductivité σ macro (\blacksquare noir) et par impédancemétrie RF avec le facteur de pertes $\sigma \varepsilon \omega$ (\bullet rose) de IPG21H, IPG36H et IPG51H, de fractions volumiques respectives 0,21, 0,36 et 0,51, de pH 6,32 \pm 0,20, 6,82 \pm 0,20 et 6,57 \pm 0,20 de 10 à 90°C à J0+3.	159
Figure 18. Suivi de la PIT d'une nanoémulsion avec la conductivité σ macro (\blacksquare noir) et par impédancemètre RF avec le facteur de pertes $\sigma \varepsilon \omega$ (\bullet rose) de 20 à 50°C.	160
Figure 19. Photos d'un échantillon de la nanoémulsion réalisée durant un suivi de température entre 24°C à 51°C.	161
Figure 20. Suivi du coefficient de structure mécanique α à l'échelle mésoscopique (15 MHz) de l'évolution de la PIT pour 3 fractions volumiques : $\Phi = 0,21$ (IPG21H à gauche), $\Phi = 0,36$ (IPG36H à droite) et $\Phi = 0,51$ (IPG51H en bas) à J0+3. Les pH respectifs sont 6,32 \pm 0,20, 6,82 \pm 0,20 et 6,57 \pm 0,20.	162
Figure 21. Carte de formulation du diagramme de compositions A (IPP/P80+GMS/Eau+CETD®) pour une fraction volumique de 0,21, 0,36, 0,51 et 0,81 correspondant respectivement à IPG21H, IPG36H, IPG51H et IPG81H.	163
Figure 22. Schéma récapitulatif du Chapitre IV.	164

Chapitre 5

Figure 1. Diagramme de compositions A incluant les quatre émulsions aux fractions volumiques variables.	177
Figure 2. Propriétés rhéologiques à l'échelle mésoscopique (à gauche le coefficient de structure α et à droite la viscosité apparente η_{app} à 15 MHz) des émulsions de composition A stockées à 25°C en fonction de la fraction volumique : à J0+3 (◆ bleu foncé) et J0+6 mois (◇ bleu clair).	177
Figure 3. Évolution électrique selon la fraction volumique : à gauche la conductivité σ_{macro} (■) et à droite le facteur de pertes $\sigma \epsilon \omega$ (○) d'émulsions de composition correspondant à celle du diagramme de compositions A, stockées à 25°C à J0+3 (bleu foncé) et J0+6 mois (bleu clair).	178
Figure 4. Diagrammes de compositions A, C et I (de gauche à droite). Les fractions volumiques des émulsions réalisées en cuve sont indiquées.	179
Figure 5. Suivi du coefficient de structure α par rhéomètre ultrasonore (à 15 MHz) selon la fraction volumique après stockage à 25°C : à J0+3 (à gauche) et J0+6 mois (à droite) pour des émulsions dont les compositions sont issues des diagrammes de compositions A (bleu foncé), C (bleu clair) et I (noir).	179
Figure 6. Suivi mécanique par rhéomètre ultrasonore (à 15 MHz) selon la fraction volumique à J0+3 (à gauche) et J0+6 mois (à droite) avec la viscosité apparente η_{app} pour des émulsions dont les compositions sont issues des diagrammes de compositions A (bleu foncé), C (bleu clair) et I (noir), en stockage à 25°C.	180
Figure 7. Suivi des propriétés électriques à J0+3 (à gauche) et J0+6 mois (à droite), avec la conductivité macroscopique σ_{macro} (■) et le facteur de pertes diélectrique à l'échelle mésoscopique $\sigma \epsilon \omega$ (○) pour des émulsions dont les compositions sont issues des diagrammes de compositions A (bleu foncé), C (bleu clair) et I (noir), en stockage à 25°C.	180
Figure 8. Suivi de la conductivité moyenne σ_{macro} (à gauche) et du facteur de pertes diélectrique $\sigma \epsilon \omega$ (à droite) de trois émulsions stockées à 4°C (violet), 25°C (orange), 45°C (rose) et -20°C (bleu foncé).	182
Figure 9. Suivi par rhéomètre ultrasonore de trois émulsions stockées à 4°C (violet), 25°C (orange), 45°C (rose) et -20°C (bleu foncé) avec à gauche le coefficient de structure α et à droite la viscosité apparente η_{app} , réalisé sur des triplicats d'émulsions.	184
Figure 10. Suivi électrique selon la fraction volumique à J0+180 : à gauche la conductivité macroscopique σ_{macro} (■) et à droite le facteur de pertes $\sigma \epsilon \omega$ (○) pour le diagramme de compositions A en stockage à 25°C (bleu foncé) et 45°C (bleu clair).	185
Figure 11. Suivi mécanique par rhéomètre ultrasonore (à 15 MHz) selon la fraction volumique à J0+6 mois à 25°C : à gauche le coefficient de structure α et à droite la viscosité apparente η_{app} pour des émulsions dont les compositions sont issues du diagramme de compositions A en stockage à 25°C (◆ bleu foncé) et 45°C (◇ bleu clair).	185
Figure 12. Images de microscopie en grossissement x63 des émulsions du diagramme A de différentes fractions volumiques en stockage à 25°C et 45°C à J0+6 mois.	186
Figure 13. Évolution de la taille de gouttelette des émulsions IPG36H (IPP) et TPG36H (huile de tournesol) stockées pendant six mois à 25°C. Images de microscopie optique avec	

un grossissement $\times 63$, suite à un changement de température de court instant entre 25°C et 90°C.	187
Figure 14. Évolution de la PIT en fonction du vieillissement pour les émulsions IPG21H (bleu foncé) et IPG36H (bleu clair) stockés à 25°C.	188
Figure 15. Évolution de la conductivité σ macro des émulsions IPG21H (bleu foncé) et IPG36H (bleu clair), après six mois de stockage à 45°C.	189
Figure 16. Suivi de l'évolution du facteur de pertes diélectrique $\sigma \varepsilon \omega$ à 139 MHz entre 10 et 90°C de l'émulsion IPG21H à J0+3 (● bleu foncé) et à J0+6 mois (○ bleu clair) : stockés à 25°C (à gauche) et à 45°C (à droite).	190
Figure 17. Suivi par rhéomètre ultrasonore du coefficient de structure α (à 15 MHz) entre 10 et 90°C à J0+3 (◆ bleu foncé) et J0+6 mois (◇ bleu clair) de l'émulsion IPG21H pour une température de stockage de 25°C (à gauche) et de 45°C (à droite).	190
Figure 18. Suivi par rhéomètre ultrasonore de la viscosité apparente η_{app} (à 15 MHz) entre 10 et 90°C à J0+3 (◆ bleu foncé) et J0+6 mois (◇ bleu clair) de l'émulsion IPG21H : à gauche, la température de stockage est de 25°C et à droite de 45°C.	191
Figure 19. Images de microscopie optiques de l'émulsion IPG21H à pH = 6,28 ± 0,20 non chauffée (25°C), chauffée à 55°C (en dessous de la PIT) et à 75°C (après PIT). Grossissement $\times 63$. L'échelle indique 20 μm	191
Figure 20. Suivi électrique entre deux émulsions contenant des tensioactifs différents : GMS (IPG36H à gauche) et Brij®93 (IPB36H à droite) par conductimètre avec la conductivité macroscopique σ_{macro} (■) et impédancemètre RF avec le facteur de pertes $\sigma \varepsilon \omega$ (○), entre 10 et 90°C de J0+3 (bleu foncé) à J0+6 mois (bleu clair), de pH 6,84 ± 0,20 et 6,48 ± 0,20.	192
Figure 21. Suivi mécanique de deux émulsions contenant des tensioactifs différents : GMS (IPG36H à gauche) et Brij®93 (IPB36H à droite) par rhéomètre ultrasonore avec le coefficient de structure α (◆) et la viscosité apparente η_{app} (◇) entre 10 et 90°C de J0+3 (bleu foncé) à J0+6 mois (bleu clair) à 25 MHz, de pH 6,84 ± 0,20 et 6,48 ± 0,20.	192
Figure 22. Évolution de la taille des gouttelettes dans les émulsions IPG36H et IPB36H de pH respectifs 6,82 ± 0,20 et 6,61 ± 0,20, au microscope optique en grossissement $\times 63$	193
Figure 23. Suivi électrique entre deux émulsions contenant des tensioactifs différents à J0+6 mois : Cutina® (IEC21H en bleu foncé) et Brij®93 (IPB21H en bleu clair) avec la conductivité macroscopique σ_{macro} (■) et par impédancemètre RF avec le facteur de pertes $\sigma \varepsilon \omega$ (○) entre 10 et 90°C en stockage à 25°C (à gauche) et 45°C (à droite), de pH 5,91 ± 0,20 et 6,14 ± 0,20.	193
Figure 24. Suivi mécanique de deux émulsions contenant des tensioactifs différents à J0+6 mois : Cutina® (IEC21H en bleu foncé) et Brij®93 (IPB21H : en bleu clair) par rhéomètre ultrasonore avec le coefficient de structure α (◆) et la viscosité apparente η_{app} (◇) entre 10 et 90°C à 15 MHz, en stockage 25°C (à gauche) et 45°C (à droite) de pH respectifs 5,91 ± 0,20 et 6,14 ± 0,20.	194

Annexes

Figure 1. Propriétés des tensioactifs selon leur valeur de HLB.	203
Figure 2. Stabilité d'une émulsion simple H/E pour un mélange de deux tensioactifs (1 et 2). La stabilité est optimale lorsque le HLB de mélange est égal au HLBrequis.	205

Figure 3. Diagrammes de Winsor selon la valeur du rapport R (de gauche à droite : Winsor type I : $R < 1$; Winsor type II : $R > 1$; Winsor type III : $R = 1$).	207
Figure 4. Carte des émulsions ou de formulation idéale selon la composition et le HLD. Les phases indiquées en minuscule sont les phases contenues dans les gouttelettes dispersées de l'émulsion multiple. %E correspond à la fraction volumique d'eau et inversement pour %H.	208
Figure 5. Suivi de la partie réelle de l'admittance pour la mise à température d'une émulsion de 25 à 50°C.	212
Figure 6. Schéma des protocoles d'essai de calibration à trois températures différentes..	213
Figure 7. Suivi de l'évolution du système de mesure d'impédancemétrie RF à vide après une calibration à 25°C (rose), à 50°C (vert) et 90°C (bleu) avec la partie réelle de l'admittance à gauche et la partie imaginaire de l'admittance à droite.	213
Figure 8. Suivi de l'évolution des propriétés mécaniques du système de rhéométrie ultrasonore à vide, après une calibration à 25°C (rose), à 50°C (vert) et 90°C (bleu) avec la résistance R1 (à gauche), le condensateur C1 (à droite) et l'inductance L1 (en bas) à différentes fréquences de mesure (15, 25 et 35 MHz).	214

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1. Résumé des principales interactions possibles entre gouttelettes dispersées dans une émulsion. 13

Chapitre 2

Tableau 1. Informations techniques concernant le gélifiant et la base faible associée. 58

Tableau 2. Informations techniques données par les fournisseurs concernant la phase grasse..... 60

Tableau 3. Informations techniques concernant les tensioactifs. 63

Tableau 4. Émulsion de référence choisie. 64

Tableau 5. Proportions de tensioactifs en fonction de l'huile utilisée pour optimiser le HLB. 65

Tableau 6. Gammes réalisées dans le cadre de la détermination de la CMC. 67

Tableau 7. Emulsion de référence pour le protocole des ordres d'introduction des phases. 68

Tableau 8. Protocole de réalisation de tubes à essai. 70

Tableau 9. Protocoles en cuve selon les ordres d'insertion de phases. 71

Tableau 10. Composition des formules réalisées pour le suivi dans le temps de la PIT et de la stabilité. 72

Tableau 11. Evaluation des critères organoleptiques. 75

Tableau 12. Protocoles de suivi de PIT par rhéologie haute fréquence et impédancemètre radiofréquence. 80

Tableau 13. Nanoémulsion de référence. 80

Chapitre 3

Tableau 1. Résultats d'analyses des matières premières. La température de mesure, les abréviations utilisées par la suite et les fournisseurs sont indiqués entre parenthèse. 88

Tableau 2. Étude de répétabilité des propriétés viscoélastiques multiéchelles d'une émulsion typique. 109

Tableau 3. Tableau récapitulatif des observations sur les ACP A, C, I et K. 128

Chapitre 4

Tableau 1. Caractéristiques de quelques pales. 140

Tableau 2. Ensemble des données de dimensionnement de cuve avec une pale Rushton, issues de la littérature. 142

Tableau 3. Dimensions de cuve choisies pour l'utilisation d'une pale Rushton. 144

Tableau 4. Composition des émulsions formulées en cuve. 145

Tableau 5. Résultats de microrhéologie pour la reproductibilité des émulsions produites. 149

Chapitre 5

Tableau 1. Suivi de la cinétique de stabilité pour différentes températures de stockage. Les dates d'observation correspondent aux durées de stockage plutôt données en jour. 171

Tableau 2. Résumé des paramètres de centrifugation de différentes thèses et publications, inspiré du tableau résumé de Segall et al.	172
Tableau 3. Tests de centrifugation à J0+1 mois. Les échantillons de crème sont successivement soumis à trois centrifugations de durée et d'intensité variables à 25°C. Le symbole \ominus indique que l'échantillon de crème a déphasé organoleptiquement à l'issue de la centrifugation.	173
Tableau 4. Clichés de microscopie optique x63 (barre d'échelle 20 μm) à 25°C à J0+3, J0+2 mois 1/2 et J0+6 mois, stockées à 25°C.	176

Annexes

Tableau 1. Valeurs de HLB pour des fonctions chimiques présentes sur les tensioactifs pour les calculs selon la méthode de Davies.	204
--	-----

Résumé

L'optimisation de la stabilité des émulsions, thermodynamiquement instables, est un des enjeux majeurs de l'industrie cosmétique. Depuis plus de 20 ans, de nombreuses méthodes et techniques non invasives ont été développées en vue de mesurer le plus objectivement possible, les propriétés physico-chimiques de ces émulsions. Ces méthodes visent à évaluer leur stabilité (évolution temporelle), leur efficacité et leur innocuité (non toxicité), et deviennent d'autant plus perfectionnées que les processus d'élaboration de ces produits deviennent complexes et innovants. La thèse cherche à définir une stratégie innovante d'optimisation de la stabilité des émulsions par une approche multi-échelle, multi-physique. Elle étudie plus particulièrement les émulsions cosmétiques simples, stabilisées par un émulsifiant. Classiquement, des techniques de caractérisation aux échelles macroscopiques et microscopiques sont utilisées. Néanmoins, à elles seules, ces techniques ne permettent pas d'anticiper le processus de démixtion. Il est en effet nécessaire d'utiliser en complément de nouvelles techniques non destructives permettant de suivre l'évolution structurelle à l'échelle mésoscopique. L'étude réalisée met en exergue de nouvelles grandeurs viscoélastiques et diélectriques caractéristiques de leur structure à cette échelle. Elles sont basées sur une meilleure prise en compte théorique et expérimentale des temps de relaxations multiples, liés aux phénomènes de déstabilisation. A partir d'une étude sur 6 mois de plus d'une douzaine d'émulsions de composition et de formulation différentes, maîtrisées et répétables, le suivi de leur évolution tend à montrer la pertinence de ces techniques. Elles permettent non seulement de remonter aux variations des propriétés interfaciales, mais également d'avoir un suivi simultané des modifications structurales. La microrhéologie ultrasonore et l'impédancemétrie radiofréquence par induction, permettent, par exemple, de remonter à la concentration micellaire critique des tensioactifs et la température d'inversion de phase des émulsions. Dans un objectif d'utilisation de ces techniques dans l'industrie, l'analyse des formulations en cuve a été comparée aux essais de stabilité en tube. Grâce à l'approche multi-échelle et multimodale développée, on peut déduire de manière préventive les tendances de l'évolution des émulsions.

Abstract

The optimization of the stability of emulsions, which are thermodynamically unstable, is one of the major challenge of the cosmetic industry. For more than 20 years, many non-invasive methods and techniques have been developed to measure as objectively as possible the physicochemical properties of these emulsions. These methods aim at evaluating their stability (temporal evolution), their efficiency and their safety (non-toxicity), and become more and more sophisticated as the elaboration processes of these products become complex and innovative. The thesis seeks to define an innovative strategy to optimize the stability of emulsions by a multi-scale, multi-physics approach. It studies more particularly simple cosmetic emulsions, stabilized by an emulsifier. Classically, characterization techniques at macroscopic and microscopic scales are used. Nevertheless, these techniques alone do not allow to anticipate the demixing process. It is indeed necessary to use in complement new non-destructive techniques allowing to follow the structural evolution at the mesoscopic scale. The study carried out highlights new viscoelastic and dielectric quantities characteristic of their structure at this scale. They are based on a better theoretical and experimental consideration of multiple relaxation times, related to destabilization phenomena. From a 6 months study of more than a dozen emulsions of different composition and formulation, controlled and repeatable, the follow-up of their evolution tends to show the relevance of these techniques. They allow not only to trace the variations of interfacial properties, but also to have a simultaneous follow-up of structural modifications. Ultrasonic microrheology and radiofrequency impedancemetry by induction, for example, allow to trace the critical micellar concentration of surfactants and the phase inversion temperature of emulsions. With the aim of using these techniques in industry, the analysis of formulations in tanks was compared to stability tests in tubes. Thanks to the multi-scale and multimodal approach developed, trends in emulsion evolution can be deduced in a predictive manner.