

### 1. Généralités sur les émulsions

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

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

Figure 1: Les différents types de colloïdes

#### 1.1 Définition d'une émulsion

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

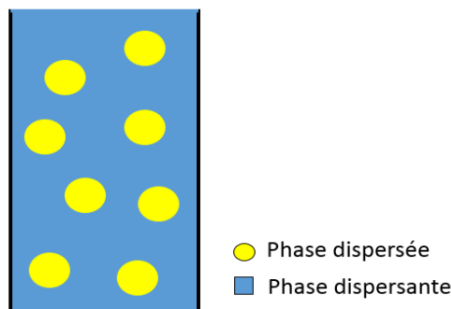


Figure 2 : Représentation schématique d'une émulsion

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

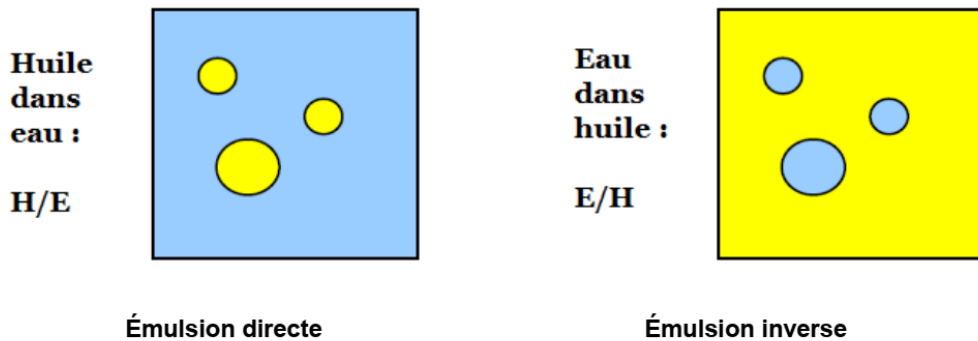
Cette répartition des deux liquides s'explique par la présence d'une énergie de surface au niveau de l'interface appelée tension interfaciale. Lorsque cette force est faible, on a besoin d'apporter moins d'énergie pour augmenter la surface des gouttelettes. L'émulsion est alors plus stable car on favorise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

**1.2. Différents types d'émulsions**

Il existe plusieurs critères pour caractériser une émulsion.

1.2.1 Sens de l'émulsion

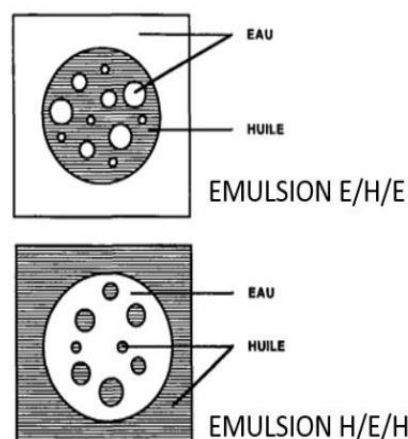
On différencie deux types d'émulsions selon la répartition des différentes phases employées. Une émulsion est dite directe (notée H/E pour Huile dans Eau) lorsque la phase dispersante est hydrophile et que la phase dispersée est lipophile. Au contraire, une émulsion inverse (notée E/H pour Eau dans Huile)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



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

1.2.2 Complexité du mélange

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



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

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

1.2.3 Caractéristiques et stabilité

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

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

Figure 5 : Caractéristiques des différentes catégories d'émulsions

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

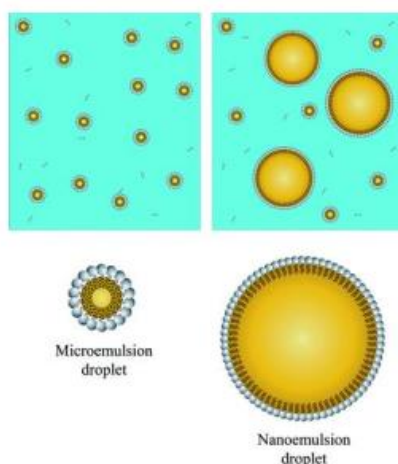


Figure 6: Représentation schématique de micro-émulsion et de nano-émulsion

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

1.2.4 Interface

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

$$\gamma_{int} = \frac{dF}{dS}$$

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

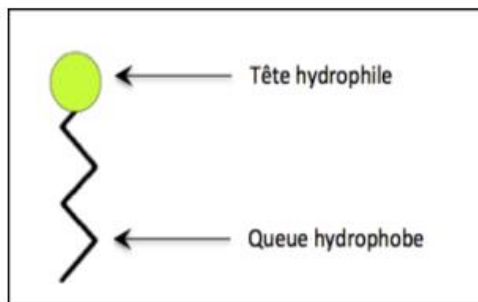
**2. Composition d'une émulsion**

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

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

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

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



**Figure 7 : Schéma structural d'un tensioactif**

Grâce à la "tête" hydrophile et à la "queue" hydrophobe, le tensioactif a une affinité avec les phases hydrophiles et les phases non hydrophiles (lipophiles par exemple).

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

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

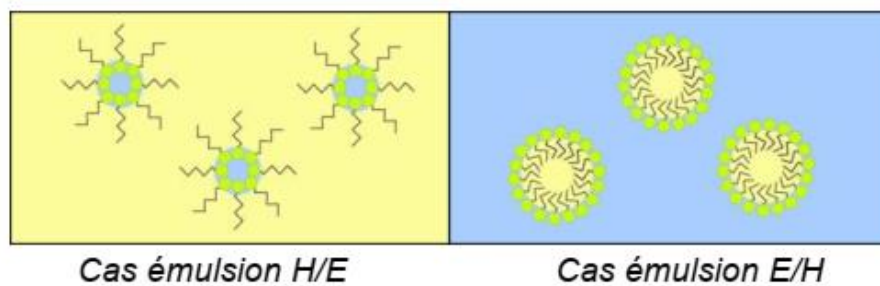


Figure 8 : Schéma de l'orientation des tensioactifs dans deux types d'émulsion

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

## **2.2 Différents types de molécules tensioactives**

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

### **2.2.1 Classement selon la charge**

Il existe de nombreuses molécules tensioactives très différentes les unes des autres. On peut classer ces molécules en fonction de la charge de la tête hydrophile : les tensioactifs anioniques, les tensioactifs cationiques, les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères et les tensioactifs non ioniques

### **2.2.2 Classement selon la balance HLB**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 3. Techniques de formulation

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

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

#### 3.1 Le phénomène de cisaillement

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

- La dispersion : c'est le mélange entre les deux phases afin de former des gouttes d'une taille de 100 µm
- L'homogénéisation : c'est la rupture des gouttes en gouttelettes de 10 µm

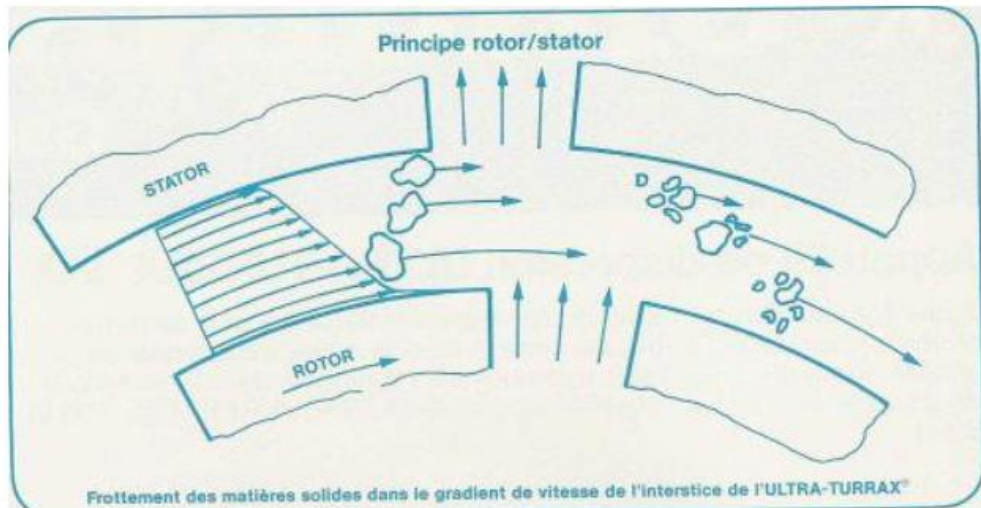


Figure 9 : Schéma du principe de la dispersion/homogénéisation rotor/stator

### 3.2 Les différents types de rotor stator

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

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

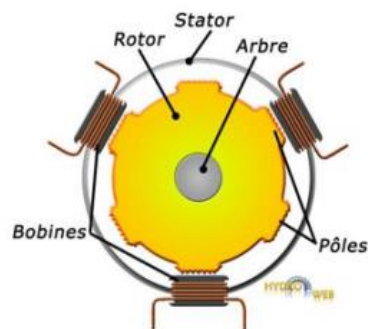


Figure 10: Schéma général d'un rotor stator

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

### 3.3 La nanotechnologie

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



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

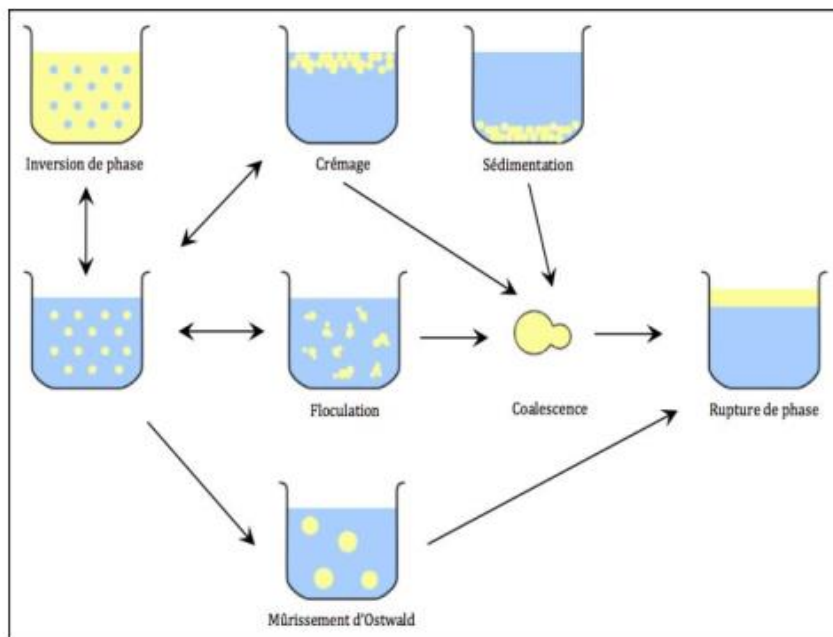
Il existe aussi la technique d'émulsification membranaire. Le liquide passe par une membrane composée de pores de dimension donnée permettant d'obtenir des gouttelettes ayant la taille désirée, comme pour former des gouttelettes de taille du nanomètre.

#### 4. Stabilité des émulsions

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

On peut alors dénombrer plusieurs types de déstabilisation :

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



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

##### 4.1 Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène irréversible pendant lequel les plus petites gouttelettes en solution dans la phase continue se dissolvent et se déposent sur des gouttelettes plus grosses afin d'atteindre un état thermodynamiquement plus stable dans lequel le rapport surface / surface est minimisé. (Figure 12).



La force motrice pour le mûrissement d'Ostwald est la différence de pression de Laplace entre petites et grandes gouttelettes. La pression plus élevée chez les plus petites gouttes les mène à migrer vers les gouttes de diamètre plus important.

Dans une gouttelette de rayon R, la pression de Laplace est donnée par la formule suivante :

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

Avec :

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

R = rayon de la gouttelette (m)

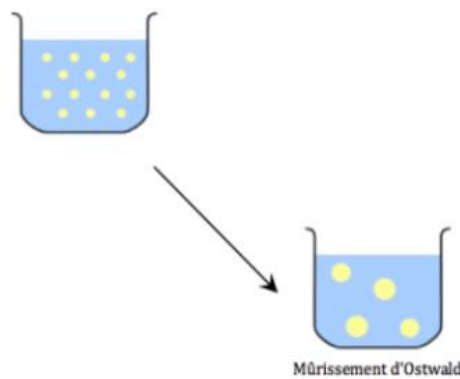


Figure 12 : Mûrissement d'Ostwald

#### 4.2 Flocculation

La flocculation résulte de l'agrégation des gouttelettes dispersées dans la phase continue sous l'action d'interactions attractives (comme les forces de Van Der Waals ou la déplétion). Des agrégats ainsi formés sont appelés flocs dans lesquels les gouttelettes conservent leur intégrité et forment des entités séparées. Ce phénomène, tout comme le crémage et la sédimentation est non destructif et donc réversible (Fig13).

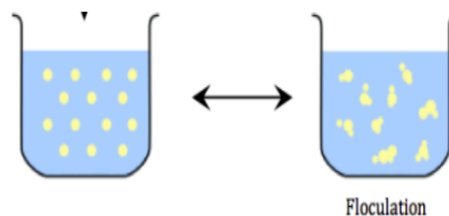


Figure 13 : Flocculation

#### 4.3 Sédimentation et Crémage

Pour des huiles à densité moindre par rapport à celle de l'eau, un phénomène de crémage est observé. On retrouve ainsi la phase dispersée, moins dense, en haut du système.

L'inverse se passe pour le phénomène de sédimentation où la phase dispersée est plus dense (phase aqueuse). (Figure 14)

Ce phénomène de crémage est contrecarré par une force, le Mouvement Brownien, qui résulte de l'agitation thermique des molécules.

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

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

Avec :

r = rayon de la gouttelette (m)

$\rho$  = densité de la gouttelette

$\rho_o$  = densité de la phase continue

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

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

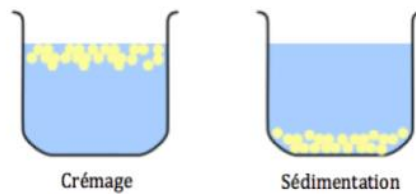


Figure 14: Crémage et Sédimentation

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

#### 4.4 Coalescence

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

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

### 5. Caractérisation des émulsions

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

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

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

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

3 - Sa fraction volumique (Tableau 1)

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

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

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

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

6 - La stabilité d'une émulsion peut se mesurer à l'aide du Turbiscan qui permet de suivre l'évolution des gouttelettes en suspension. Cette liste de critères est non exhaustive, il existe de nombreuses manières de caractériser une émulsion.

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

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

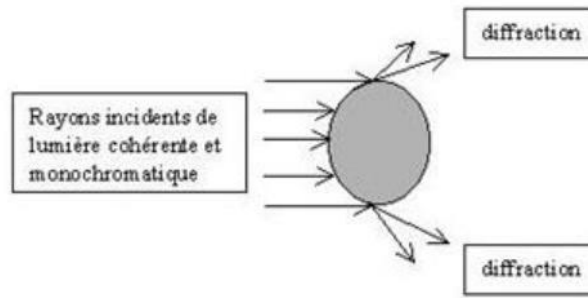


Figure 15: Schéma du phénomène de diffraction de la lumière

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

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

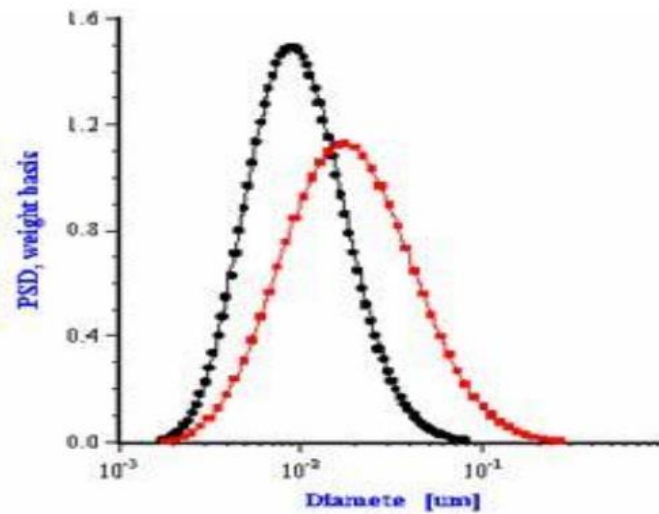


Figure 16: Exemple de distribution granulométrique d'un dentifrice:  
*volume=f(diamètre en micromètre)*

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