



BIOLOGIE
TECHNIQUE

Collection dirigée par
Joël Cnokaert – IA IPR Biochimie – Génie biologique
Françoise Guillet – IGEN Biotechnologies et secteur médico-social

*OPÉRATIONS UNITAIRES
EN GÉNIE BIOLOGIQUE*

.1.

LES ÉMULSIONS

Olivier Doumeix
Professeur agrégé de Biochimie – Génie biologique

SOMMAIRE

PARTIE 1. Caractéristiques des émulsions

1. Généralités	10
1.1. Définition	10
1.2. Composition	10
1.3. Les divers types d'émulsions	12
2. Description des émulsions	14
2.1. Aspect	14
2.2. Concentration	14
2.3. Granulométrie	16
2.4. Aire interfaciale	20
2.5. Rhéologie	20
2.6. Texture	24
2.7. Cas des émulsions multiples	24
3. Instabilité des émulsions	26
3.1. Migration des gouttelettes	26
3.2. Modification de la taille des gouttelettes	27
3.3. Inversion de phase	29
3.4. Instabilité chimique et biochimique	29
3.5. Récapitulatif	30
3.6. Cas des émulsions multiples	30
4. Molécules stabilisant les émulsions	30
4.1. Les divers effets stabilisateurs	30
4.2. Émulsifiants	30
4.3. Additifs de viscosité	40
4.4. Cas des émulsions alimentaires	41
5. Contrôle des émulsions	42
5.1. Généralités	42
5.2. Sens de l'émulsion	42
5.3. Analyse granulométrique	42
5.4. Contrôle des propriétés macroscopiques	44
5.5. Contrôles sensoriels	47

PARTIE 2. Conception et fabrication des émulsions

1. Généralités	50
2. Formulation	50
2.1. Règles générales de formulation	50
2.2. Choix de l'émulsifiant par la méthode HLB	51
2.3. Utilisation de diagrammes ternaires	53
2.4. Méthode HLD	54
2.5. Cas particuliers des émulsions multiples et micro-émulsions	56
3. Principes physiques de formation d'une émulsion	56
3.1. Aspect énergétique	56
3.2. Formation et rupture des gouttes	56
3.3. Effet de l'émulsifiant	58
3.4. Inversion de phase	60
3.5. Importance de la température	60
4. Procédés d'émulsification	60
4.1. Variables de procédé	60
4.2. Étapes de fabrication	60
4.3. Procédés d'agitation mécanique	64
4.4. Autres procédés	70

4.5. Comparaison des procédés d'émulsification	74
4.6. Inversion de phase transitionnelle : méthode PIT	76
4.7. Sélection du procédé industriel	76

PARTIE 3. Applications

1. Applications industrielles	80
1.1. Émulsions alimentaires	80
1.2. Émulsions cosmétiques et pharmaceutiques	82
2. Mise en œuvre à l'échelle pilote et contrôles associés	86
Activité 1 : Fabriquer une émulsion	87
Fiche 1.1. Étude de la formule et de la spécification de la crème cosmétique X001	88
Fiche 1.2. Contrôles à effectuer au cours de l'opération d'émulsification	89
Fiche 1.3. Mise en œuvre de l'opération d'émulsification	90
Fiche 1.4. Contrôle du produit fini	91
Fiche 1.5. Procédure d'utilisation du mélangeur émulsionneur Stephan UMC5	92
Fiche 1.6. Analyse de la distribution granulométrique de la crème cosmétique X001	94
Activité 2 : Concevoir une émulsion : formulation et optimisation du procédé	95
Fiche 2.1. Étude de la formule de l'émulsion cosmétique X002 et des données sur les ingrédients	96
Fiche 2.2. Détermination du HLB requis de l'huile d'amande douce	97
Fiche 2.3. Optimisation du procédé d'émulsification	98
Éléments de correction des exercices	101
Annexes	107
Annexe 1 – Fiche de pesée	107
Annexe 2 – Fiche de poste	108
Annexe 3 – Fiche de nettoyage	108
Annexe 4 – Fiche de libération de poste	108
Annexe 5 – Fiches de suivi de fabrication	109
Annexe 6 – Fiche de contrôle	112
Bibliographie	113
Crédits	115

PARTIE 1

CARACTÉRISTIQUES DES ÉMULSIONS

1. GÉNÉRALITÉS

1.1. Définition

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

- le liquide sous forme de gouttelettes est qualifié de *phase dispersée*, *phase discontinue* ou *phase interne* ;
- l'autre liquide est appelé *phase dispersante*, *phase continue* ou *phase externe* (figure 1).

Les émulsions appartiennent donc aux systèmes dispersés (tableau 2).

La définition traditionnelle de l'émulsion comme dispersion liquide/liquide a été modifiée par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) pour y inclure les cristaux liquides (le cristal liquide désignant un état combinant les propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé). Une émulsion est donc une dispersion liquide/liquide ou cristal liquide/liquide. Cette modification se justifie par le fait que de nombreuses émulsions commerciales, dans toutes les bio-industries, contiennent de telles structures .

Les deux phases non miscibles de l'émulsion n'ont pas la même solubilité. L'une est hydrophobe ou lipophile. On parle couramment de *phase huileuse* (mais elle n'est pas forcément lipidique). L'autre est hydrophile. On parle aussi de *phase aqueuse*. Le tableau ci-dessous donne tous les symboles utilisés pour désigner chacune des phases.

Phase lipophile		Phase hydrophile	
Symbole	Origine	Symbole	Origine
L	Lipophile (<i>Lipophilic</i>)	H	Hydrophile (<i>Hydrophilic</i>)
H	Huile	E	Eau
O	Oil	W	Water

La lettre H peut désigner la phase lipophile (huile) comme l'hydrophile. L'utilisation de ces symboles n'a donc de sens que par couple (H/E, L/H, etc.)

1.2. Composition

1.2.1. Phases lipophile et hydrophile

La phase huileuse, appelée également *phase grasse*, *phase lipophile* ou *phase organique*, comporte des huiles, des cires et des graisses (respectivement liquides, solides ou semi-solides à température ambiante) d'origine végétale, animale ou minérale. Des substances synthétiques dérivées ou non de substances naturelles sont aussi utilisées. La phase huileuse d'une émulsion est généralement composée d'un mélange

d'ingrédients. Le tableau 3 donne quelques exemples d'ingrédients de la phase huileuse.

La phase aqueuse ou *phase hydrophile* contient l'eau et divers composants hydrosolubles. Les solutés de la phase aqueuse sont de nature diverse : ions minéraux, acides, bases, vitamines, glucides, protéines, etc.

En fonction du type d'émulsion (alimentaire, cosmétique, pharmaceutique) des substances peuvent être ajoutées à l'une ou l'autre phase pour conférer au produit diverses propriétés (augmentation de la durée de conservation, modification du goût, de la texture, de l'aspect, maintien de l'humidité, etc). Les additifs utilisés sont très variés. Ils se distribuent entre phase aqueuse et phase grasse suivant leur solubilité. Leur utilisation est soumise à une réglementation qui dépend du secteur industriel considéré.

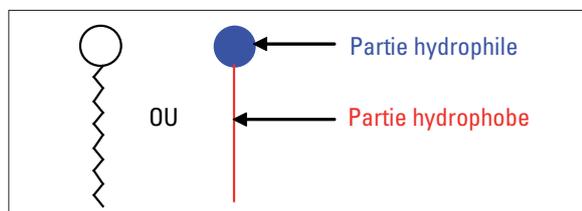
Les produits pharmaceutiques et les produits cosmétiques de soin comportent d'autre part au moins un principe actif (appelé *actif* ou *ingrédient actif* pour les cosmétiques) dans l'une ou l'autre phase de l'émulsion.

1.2.2. Émulsifiants

Les émulsions conventionnelles sont des systèmes thermodynamiquement instables qui se séparent, plus ou moins rapidement, en deux phases. On parle de systèmes *hors équilibre*.

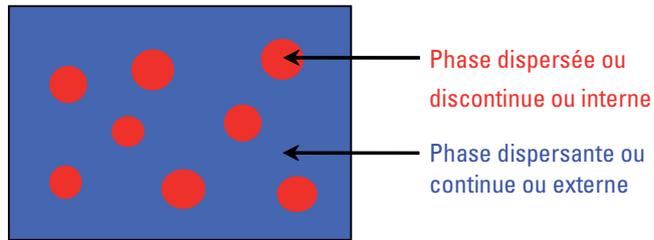
En raison de cette instabilité les émulsions industrielles comportent toujours des émulsifiants, ou *émulsionnants*, formant un film interfacial, ou *film mince*, ou *membrane interfaciale*, autour des globules de phase dispersée (figure 4).

Il s'agit le plus souvent de petites molécules amphiphiles appelées *tensioactifs*, *surfactifs*, *surfactants* ou *agents de surface*. La schématisation classique des tensioactifs met en évidence un pôle hydrophile et un pôle hydrophobe.



Les parties hydrophile et hydrophobe ont de l'affinité respectivement pour la phase hydrophile et hydrophobe de l'émulsion. C'est cette polarisation fonctionnelle qui détermine l'organisation des tensioactifs dans l'émulsion.

Même si elles sont thermodynamiquement instables, les émulsions industrielles peuvent donc présenter une stabilité dans le temps (stabilité cinétique) très importante.



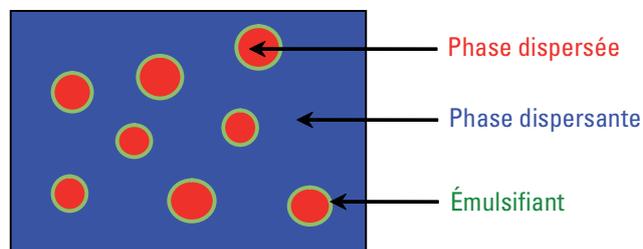
1 *Émulsion : phase dispersée et phase dispersante*

ÉTAT PHYSIQUE DE LA PHASE DISPERSÉE	ÉTAT PHYSIQUE DE LA PHASE DISPERSANTE	RÉSULTAT DE LA DISPERSION
Liquide	Liquide	Émulsion
Solide Poudre	Liquide	Suspension
Liquide	Gaz	Aérosol
Solide	Gaz	
Gaz	Liquide	Mousse

2 *Place des émulsions au sein des systèmes dispersés*

ORIGINE	CIRES	GRAISSES	HUILES
Animale	Cire d'abeille Blanc de baleine	Lanoline	Huile de baleine, de foie de requin
Végétale	Cire de Carnauba	Beurre de cacao Beurre de karité	Huile d'arachide, d'olive, d'amande, de soja...
Minérale	Paraffine	Vaseline	Vaseline Paraffine
Synthétique	Esters gras	Esters gras	Esters et alcools gras Huiles de silicone

3 *Exemples d'ingrédients de la phase huileuse*



4 *Représentation d'une émulsion avec émulsifiant*

1.3. Les divers types d'émulsions

1.3.1. Émulsions simples

Elles sont composées d'une phase lipophile, d'une phase hydrophile et d'un émulsifiant.

Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile, on définit deux types d'émulsions (tableau 5). Les symboles utilisés désignent toujours la phase dispersée en premier. Les émulsions de type huileux étant les moins courantes, elles sont parfois appelées *émulsions inverses*. La figure 6 donne une représentation schématique des deux types d'émulsions.

En fonction de la taille moyenne des gouttelettes on distingue des émulsions plutôt grossières, appelées *émulsions* ou *macroémulsions* et des émulsions plus fines, submicroniques, appelées *mini* ou *nanoémulsions*.

Taille (µm)	Désignation
1 à 10	Macroémulsions ou émulsions
0,1 à 1	Miniémulsions ou nanoémulsions

Les émulsions conventionnelles ont donc une granulométrie de l'ordre de 1 µm.

Une autre catégorie, les micro-émulsions, est présentée à part (§ 1.3.3.) car ce ne sont pas réellement des systèmes biphasiques. De nombreux auteurs les classent cependant dans les émulsions conventionnelles mais en mentionnant une taille inférieure (de 10 à 100 nm).

1.3.2. Émulsions multiples

Il s'agit d'émulsions d'émulsions ou de dispersion d'une émulsion dans une phase dispersante :

- la dispersion d'une émulsion H/L dans une phase aqueuse (H) donne une émulsion H/L/H (ou E/H/E ou W/O/W) ;
- à l'inverse, la dispersion d'une émulsion L/H dans une phase huileuse (L) donne une émulsion L/H/L.

Ces deux exemples correspondent au cas le plus simple d'émulsions multiples : les émulsions doubles (figure 7). On y distingue trois phases : interne / intermédiaire/ externe. Les sphères formées par la

phase intermédiaire sont généralement qualifiées de globules, dispersés dans la phase externe, et les sphères de phase interne sont appelées gouttelettes. Cette distinction n'existe pas pour les émulsions simples pour lesquelles les sphères de phase dispersée sont appelées indifféremment gouttelettes ou globules. Le document 8 présente une microphotographie d'émulsion H/L/H.

Chaque phase peut contenir des ingrédients actifs différents, ce qui permet la présence d'actifs incompatibles, l'un en phase interne, l'autre en phase externe. Ce type d'émulsion permet aussi de protéger un principe actif contenu dans l'eau interne ou l'huile interne ou, plus généralement, de séparer des ingrédients solubles mais ne devant pas être en contact dans la même phase.

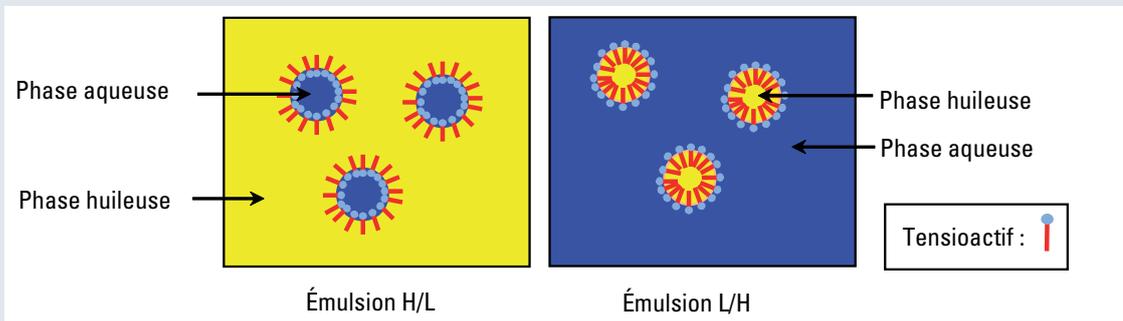
Les émulsions multiples sont surtout utilisées en pharmacie et en cosmétique. Leur formulation est plus complexe que celle des émulsions simples.

1.3.3. Micro-émulsions ou émulsoides

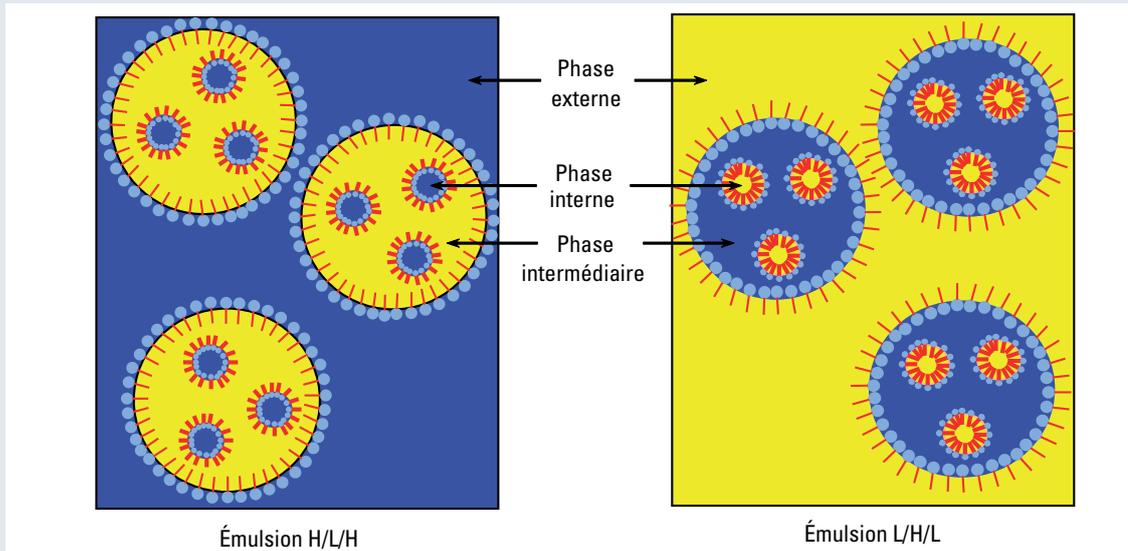
Le terme de *micro-émulsion* a été introduit en 1959 par Schulman pour décrire des émulsions transparentes. Le plus souvent, les micro-émulsions sont décrites comme des systèmes biphasiques composés de gouttelettes très fines (10-200 nm), d'où leur aspect (lié au fait que les diamètres des gouttelettes sont inférieurs aux longueurs d'onde de la lumière visible). Mais une autre description en a été faite comme systèmes monophasiques obtenus grâce à un émulsifiant permettant la coexistence des molécules de la phase aqueuse et de la phase huileuse sous forme de microdomaines d'une dizaine de nanomètres : « Les micro-émulsions sont des mélanges d'eau, d'huile et d'amphiphile qui forment une phase unique à l'équilibre thermodynamique, au lieu de se séparer en une phase aqueuse et une phase huileuse » (*De Gennes et Taupin, 1982*). La description la plus satisfaisante admet plusieurs structures en équilibre : une structure de type biphasique, avec des microgouttelettes dispersées, et une structure dite *bicontinue* (figure 9).

SENS DE L'ÉMULSION	PHASE DISPERSÉE	PHASE DISPERSANTE	SYMBOLES
Émulsion Huile dans Eau (= Huile/Eau = Oil/Water) = émulsion de type aqueux = émulsion à eau externe	lipophile	hydrophile	L/H, O/W, H/E
Émulsion Eau dans Huile (= Eau/Huile = Water/Oil) = émulsion de type huileux = émulsion à huile externe	hydrophile	lipophile	H/L, W/O, E/H

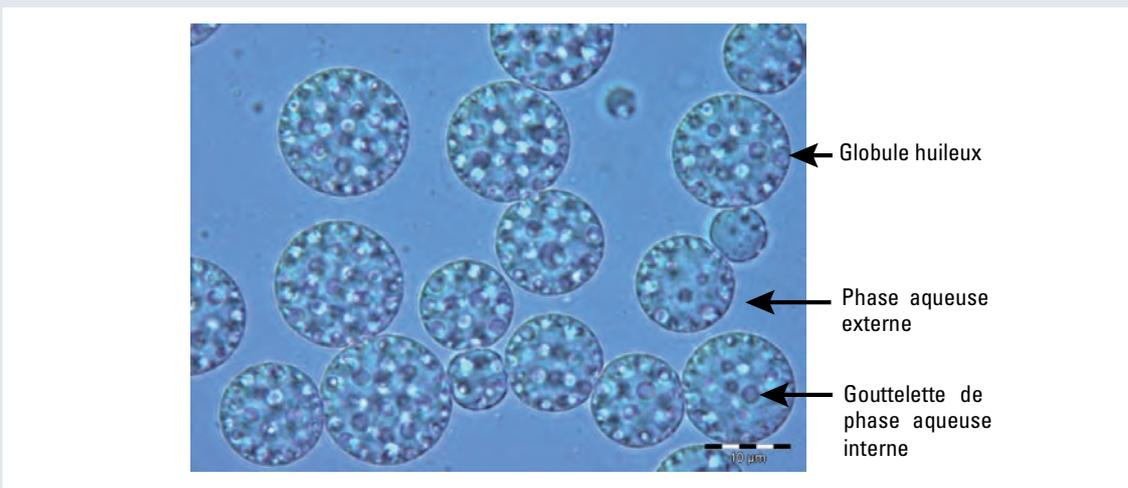
5 Les 2 types d'émulsions simples



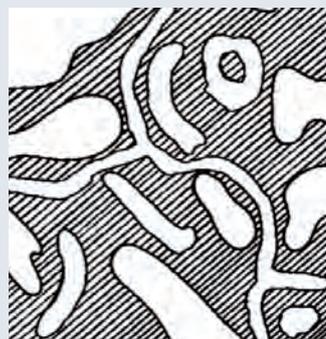
6 Les 2 types d'émulsions simples



7 Les 2 types d'émulsions doubles



8 Émulsion W/O/W observée au microscope optique à contraste de phase



9 Structure bicontinue des micro-émulsions

Les micro-émulsions sont parfois encore décrites comme des *micelles gonflées* (*swollen micelles*), et plutôt qu'une dispersion, la micro-émulsion est conçue comme une solubilisation :

- dans une micro-émulsion O/W les molécules lipidiques sont solubilisées dans les micelles ;
- dans une micro-émulsion W/O les molécules d'eau sont solubilisées dans les micelles inverses.

La figure 10 compare la structure d'une micro-émulsion à celle d'une émulsion conventionnelle et d'une solution micellaire.

Les micro-émulsions peuvent donc être considérées comme des intermédiaires entre les solutions micellaires et les émulsions simples. Quelle que soit la description retenue, la distinction entre micro-émulsions et émulsions simples (macro-émulsions) est incontournable sur une base thermodynamique. En effet, contrairement aux émulsions conventionnelles, les micro-émulsions sont thermodynamiquement stables : ce sont des **systèmes à l'équilibre**. Cette distinction se retrouve dans le mode de préparation. **Par opposition aux systèmes sous agitation, les micro-émulsions se forment spontanément si la formulation est optimale.**

La préparation d'une micro-émulsion nécessite une quantité de tensioactifs beaucoup plus importante que les émulsions conventionnelles. D'autre part

l'utilisation de deux types de tensioactifs est nécessaire, l'un étant appelé co-tensioactif.

Les micro-émulsions sont très étudiées en raison de leurs propriétés originales : à composition équivalente elles sont moins visqueuses que les émulsions conventionnelles, et elles sont d'aspect transparent. La transparence est perçue positivement par le consommateur car elle est associée à la pureté. Même si elles sont encore rares dans les bio-industries, les micro-émulsions ont connu un développement très important durant les dernières décennies et se rencontrent de plus en plus dans les secteurs cosmétique et pharmaceutique. On les trouve parfois en cosmétique sous la forme de crèmes et lotions, peu visqueuses malgré des fractions volumiques de phase dispersée élevées (20 à 40 %). Mais le surcoût lié à l'utilisation de concentrations élevées en tensioactifs et des risques accrus d'irritation de la peau limitent leur utilisation.

Dans le domaine pharmaceutique les micro-émulsions présentent plusieurs avantages. Elles servent de support pour des principes actifs insolubles dans l'eau et dans la phase huileuse. Dans ce contexte, elles sont considérées comme des *supersolvants*. D'autre part et surtout, d'importantes recherches sont menées pour améliorer la libération des principes actifs. Des études ont mis en évidence une augmentation de la vitesse de pénétration d'un principe actif en application topique sous forme de micro-émulsion.

2. DESCRIPTION DES ÉMULSIONS

2.1. Aspect

L'aspect des émulsions dépend de trois paramètres :

- la taille des gouttelettes de phase dispersée ;
- la concentration de l'émulsion ;
- le rapport d'indice de réfraction entre phase dispersante et phase dispersée.

Le tableau 11 donne l'aspect des différents types de dispersions liquide-liquide, systèmes non biphasiques compris. L'aspect des émulsions dépend de l'importance de la lumière transmise par rapport à la lumière diffusée. Plus les gouttelettes sont grosses, plus la diffusion est importante. Pour les nano-émulsions, une partie de la lumière est transmise. Plus l'émulsion se rapproche de la solution (finesse des gouttelettes, dilution importante), plus elle est transparente.

Pour modifier l'aspect de l'émulsion sans changer la granulométrie ni la fraction volumique de phase dispersée, il faut faire varier l'indice de réfraction de l'une des deux phases en augmentant sa concentration, par exemple en saccharose.

2.2. Concentration

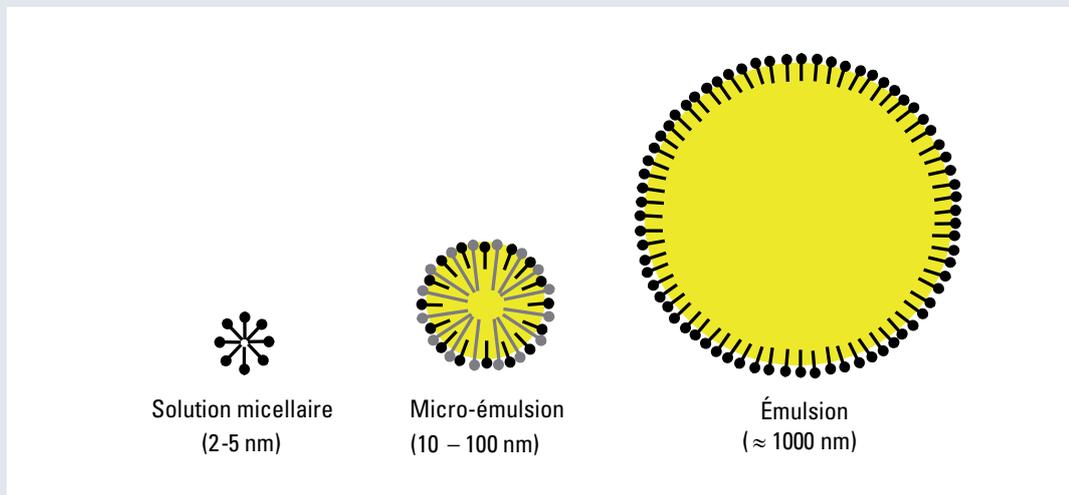
La concentration de l'émulsion, ou *concentration de la phase dispersée*, est mesurée par la fraction volumique de phase dispersée Φ ou *taux de rétention* :

$$\Phi = \frac{V_D}{V_D + V_C}$$

V_D	Volume de la phase dispersée
V_C	Volume de la phase continue

Ce paramètre est important car il influe sur la stabilité de l'émulsion, sa fabrication et ses propriétés macroscopiques. Le tableau ci-dessous donne les valeurs seuils communément admises :

Φ	Type d'émulsion
$< 0,02$	Émulsion diluée
$0,3 < \Phi < 0,74$	Émulsion concentrée
$> 0,74$	Émulsion très concentrée



10 Structure d'une solution micellaire, d'une micro-émulsion et d'une émulsion conventionnelle

DIAMÈTRE (µm)	10 ²	Émulsions grossières (macro-émulsions)	Gouttes visibles
	10		Blanc laiteux
	1	Émulsions fines (mini-émulsions)	Opalescent (blanc bleuté)
	10 ⁻¹	Micro-émulsions	Translucide
	10 ⁻²		

11 Aspect des émulsions

La distinction entre émulsions diluées et concentrées renvoie aux interactions entre gouttelettes de la phase dispersée : les gouttelettes d'une émulsion diluée ont peu d'interactions les unes avec les autres, contrairement à celles d'une émulsion concentrée. Généralement une émulsion est dite concentrée si la phase dispersée représente plus de 30 % de l'ensemble en volume. Un taux de rétention de 0,3 peut être retenu comme valeur seuil.

Exercice 1. Calcul de la fraction volumique d'émulsions alimentaires

Le tableau suivant donne le pourcentage massique en huile de diverses émulsions alimentaires de type aqueux.

Échantillon	Pourcentage d'huile (m/m)
Mayonnaise	75 - 84
Sauce salade	30 - 60
Sauce barbecue	1 - 2
Ketchup	0,1 - 0,2

- Calculer la fraction volumique de chacune de ces sauces.
Donnée : densité moyenne des huiles alimentaires à température ambiante = 0,92.
- Indiquer dans chaque cas s'il s'agit d'une émulsion diluée, concentrée ou très concentrée.
- Le ketchup est un produit très visqueux (« épais »). À partir de cette observation, indiquer si l'on peut déduire la viscosité d'une émulsion de sa concentration. Justifier.

Les émulsions concentrées ont des propriétés rhéologiques particulières et les globules de phase dispersée ne sont plus sphériques mais facettés. Les raisonnements et calculs considérant des gouttelettes sphériques ne peuvent donc se tenir que pour $\Phi < 0,3$.

En théorie la valeur maximale de Φ est de 0,74 correspondant à l'empilement maximal de gouttes (chaque goutte est alors entourée de 12 gouttes). En pratique, la fraction volumique peut atteindre des valeurs supérieures (par exemple pour la mayonnaise) du fait de la déformabilité des gouttelettes (la

phase dispersée étant fluide) et de l'hétérogénéité (les gouttes n'ont pas toutes la même taille) permettant d'optimiser l'occupation de l'espace. Cependant le seuil de 0,74 reste pertinent puisque, pour des valeurs supérieures, des changements de comportement sont observés, notamment au cours de l'émulsification.

Inversement, dans les émulsions diluées, définies pour un taux de rétention très faible ($\Phi < 0,02$), les interactions répulsives ou attractives entre gouttelettes sont nulles.

2.3. Granulométrie

La granulométrie correspond à la taille des gouttelettes de la phase dispersée : **distribution de taille et diamètre moyen**.

Si la distribution de taille des gouttelettes ou *distribution granulométrique* est généralement monomodale (les diamètres se distribuent en un pic unique), dans certains cas, on observe des distributions bimodales.

Si la distribution est resserrée, on parle d'émulsion *homogène ou monodisperse*, sinon d'émulsion *hétérogène ou polydisperse*.

La taille des gouttelettes d'une émulsion se distribue de façon continue des plus petites aux plus grosses. Généralement les données brutes concernant la taille, données sous forme de diamètres, sont réparties en catégories discrètes ou *classes granulométriques* avec mention du nombre de gouttelettes (n_i) pour chaque catégorie. Le tableau 12 donne un exemple de distribution granulométrique.

À partir de ces données la distribution de taille des gouttelettes ou distribution granulométrique peut être représentée par la fréquence en nombre (f_i) des gouttelettes dans chaque catégorie de taille :

$$f_i = \frac{n_i}{N}$$

n_i	Nombre de gouttelettes de la classe i
N	Nombre total de gouttelettes

On parle dans ce cas de distribution granulométrique en nombre (figure 13).

Les distributions granulométriques sont modélisables par une **loi log-normale** (ce qui signifie que si les abscisses sont en coordonnées logarithmiques, l'allure de la distribution est normale : distribution gaussienne). De fait, les représentations de distribu-

tion granulométrique se font sur des repères semi-logarithmiques.

D'autres paramètres sont utilisés pour représenter la granulométrie d'une émulsion : le pourcentage en surface ou le pourcentage en volume. Un raisonnement sur deux gouttelettes de taille différente, l'une de 1 μm , l'autre de 3 μm de diamètre, illustre la signification d'un pourcentage en volume ou en surface (tableau 14). Suivant le paramètre retenu pour la description, les deux populations n'apparaissent pas de la même façon. Des calculs de pourcentages en surface et en volume peuvent être effectués sur toute une population.

Dans une distribution en surface (ou *aire*), on calcule pour chaque classe granulométrique le pourcentage de la surface des gouttelettes de la classe considérée par rapport à l'aire de l'ensemble des gouttelettes de toutes les classes :

$$A_i = \frac{a_i}{A_N}$$

A_i	Pourcentage de la surface des gouttelettes de la classe i
a_i	Surface des gouttelettes de la classe i
A_N	Surface de l'ensemble des gouttelettes analysées

La surface (a_i) de l'ensemble des gouttelettes de cette classe est obtenue en multipliant la surface d'une goutte ($4\pi r_i^2 = 4\pi(d_i/2)^2$) par le nombre de gouttes de la classe considérée (n_i) :

$$a_i = n_i \times 4 \times \pi \times r_i^2 = n_i \times 4 \times \pi \times \left(\frac{d_i}{2}\right)^2$$

De même, pour une distribution volumique, le volume (v_i) de l'ensemble des gouttes d'une classe i s'exprime par :

$$v_i = n_i \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_i^3 = n_i \times \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{d_i}{2}\right)^3$$

Le pourcentage en volume (V_i) des gouttes de la classe i correspond au rapport :

$$V_i = \frac{v_i}{V_N}$$

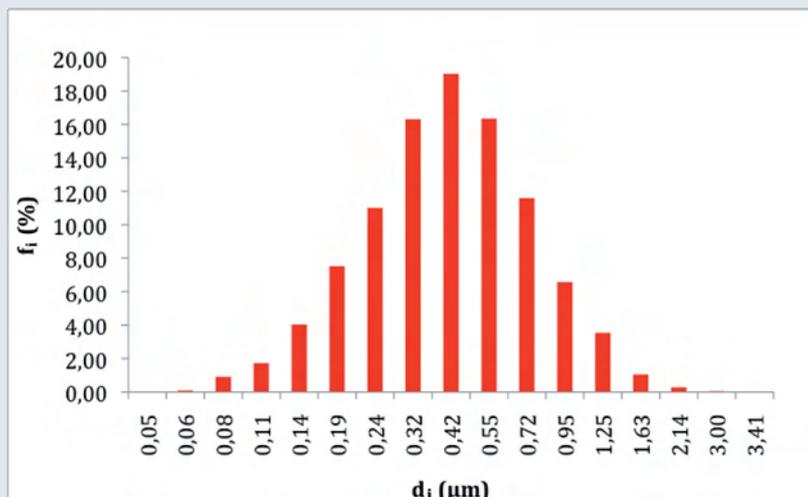
v_i	Volume des gouttelettes dans la classe granulométrique i
V_N	Volume total de toutes les gouttelettes.

En page 19, le tableau 15 donne les valeurs de A_i (%) et V_i (%).

dmin (μm)	dmax (μm)	d _i (μm)	n _i
0,041	0,054	0,048	0
0,054	0,071	0,063	2
0,071	0,094	0,083	20
0,094	0,123	0,109	38
0,123	0,161	0,142	89
0,161	0,211	0,186	166
0,211	0,277	0,244	243
0,277	0,364	0,321	360
0,364	0,477	0,421	420
0,477	0,626	0,552	361
0,626	0,821	0,724	256
0,821	1,077	0,949	145
1,077	1,414	1,246	78
1,414	1,855	1,635	23
1,855	2,433	2,144	6
2,813	3,192	3,002	1
3,191	3,620	3,406	0
3,62	4,107	3,864	0

dmin et dmax représentent la borne inférieure et supérieure de chaque catégorie de taille, d_i le diamètre médian des gouttelettes d'une catégorie de taille. Par exemple, pour la catégorie des gouttelettes de 0,041 à 0,054 μm, $d_i = (0,041 + 0,054)/2 = 0,48 \mu\text{m}$.

12 Distribution granulométrique d'une émulsion



13 Distribution granulométrique en nombre

	D _i = 1 μm	D _i = 3 μm	TOTAL
Nombre	1	1	2
Pourcentage en nombre	50 %	50 %	100 %
Surface (μm ²)	3,1	28,3	31,4
Pourcentage en surface	10 %	90 %	100 %
Volume (μm ³)	0,5	14,1	14,7
Pourcentage en volume	4 %	96 %	100 %

14 Comparaison des paramètres d'une distribution en nombre, en surface et en volume

PARTIE 3

APPLICATIONS

Objectifs

Il s'agit d'élaborer une émulsion cosmétique L/H présentant une stabilité optimale. La formule qui sert de base au choix des tensioactifs a été conçue en fonction des propriétés fonctionnelles des ingrédients. Pour choisir le mélange de tensioactifs le plus adapté, le HLB critique d'un des ingrédients de la phase grasse est déterminé. La formule optimale est ensuite établie par calcul.

D'autre part, une série d'essais doit permettre d'optimiser les variables de procédé : vitesse, température, ordre d'addition des phases.

Pour qu'un ensemble de résultats conséquents soit obtenu en un temps limité, il est préférable de disposer d'un granulomètre. Dans le cas contraire, il est possible de faire travailler plusieurs groupes sur des variables différentes.

Compétences

- Préparer le mélangeur.
- Vérifier, avant la mise en route, que l'ensemble de l'installation ne présente pas de dysfonctionnement.
- Mettre en œuvre la fabrication.
- Effectuer le suivi et l'enregistrement des paramètres de fabrication.
- Réaliser les opérations de nettoyage de l'installation.
- Effectuer l'arrêt et la mise en sécurité de l'installation.
- Présenter et ordonner les valeurs expérimentales. Exprimer les résultats.
- Analyser et interpréter les résultats.
- Mettre au point un nouveau mode opératoire optimisé.

Étapes de travail

• Étudier la formule de l'émulsion cosmétique X002.	Fiche 2.1	96
• Contrôler l'opération d'émulsification.	Fiche 1.2	89
• Déterminer le HLBc de l'huile d'amande douce.	Fiche 2.2	97
• Optimiser l'opération d'émulsification.	Fiche 2.3	98
• Connaître la procédure d'utilisation du mélangeur émulsionneur Stephan UMC5	Fiche 1.5	92
• Contrôler le produit fini.	Fiche 1.4	91
• Éditer les procédures suivies.		
<i>Fiche de pesée</i>	Annexe 1	107
<i>Fiches de prise en charge, de fonctionnement et de libération du pilote</i>	Annexes 2 à 4	108
<i>Fiches de suivi de fabrication</i>	Annexe 5	109
<i>Fiche de contrôle</i>	Annexe 6	112

Fiche 2.1**Étude de la formule de l'émulsion cosmétique X002 et des données sur les ingrédients**

INGRÉDIENT	POURCENTAGE MASSIQUE	RÔLE
Huile de vaseline	10,0	Base huileuse de l'émulsion
Huile d'amande douce	8,0	
Alcool cétylique	2,0	Agent de texture
Glycérol	5,0	Agent humectant
Myristate d'isopropyle	5,0	Émollient
Parahydroxybenzoate de méthyle	2,5	Conservateur
Span® 20 + Tween® 20	10,0	Émulsifiants
Eau distillée	qsp 100	Base aqueuse de l'émulsion

L'émulsion à préparer est de type L/H, d'où la sélection des deux tensioactifs :

	HLB
Span® 20	8,6
Tween® 20	16,7

	HLB requis
Huile de vaseline	12
Alcool cétylique	15
Huile d'amande douce	à déterminer

Réactifs et matériel

- Span® 20 et Tween® 20
- Huile d'amande douce
- Bêchers, agitateurs magnétiques

Préparation des émulsions tests

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

1. Calculer les masses à peser pour préparer la gamme de HLB suivante sachant que 3,5 g de chaque mélange sont nécessaires (voir le tableau ci-contre).

Remarque : l'utilisation de ces deux seules molécules (Span® 20 (HLB = 8,6) et Tween® 20 (HLB = 16,7)) impose une gamme resserrée vers les valeurs élevées de HLB, la valeur minimale accessible étant de 8,6. Mais l'émulsion préparée étant de type L/H, le HLB du mélange émulsifiant sera supérieur à 10 (règle de Bancroft).

Pour déterminer le HLB requis d'une phase grasse il est cependant possible d'utiliser des tensioactifs différents de ceux qui seront utilisés pour la préparation de l'émulsion.

HLB (MÉLANGE)	COMPOSITION
8,6	100 % Span® 20
10,0	83 % Span® 20 + 17 % Tween® 20
12,0	58 % Span® 20 + 42 % Tween® 20
14,0	33 % Span® 20 + 67 % Tween® 20
16,7	100 % Tween® 20

2. Préparer dans des bêchers, sous agitation douce, pour chacun des 5 mélanges de tensioactifs présentés dans le tableau :

- 25 g d'eau
- 3,5 g de mélange de tensioactifs
- 3 g d'huile

Remarque : la formule test comporte un pourcentage élevé de tensioactifs qui permet d'obtenir une émulsion sous faible agitation.

3. Maintenir l'agitation pendant environ 10 minutes.

Rapport d'analyse

- Noter dans un tableau l'aspect du mélange obtenu dans les 10 minutes suivant l'arrêt de l'agitation.
- En déduire la valeur du HLB requis de l'huile d'amande douce.

Réactifs

- Huile de vaseline
- Huile d'amande douce
- Alcool cétylique
- Glycérol
- Myristate d'isopropyle
- Parahydroxybenzoate de méthyle
- Span 20 + Tween 20
- Eau distillée

NB. : les réactifs sont mis à disposition dans leur conditionnement initial.

Mise en œuvre de l'opération

- Déterminer la formule optimale à partir des données de la fiche 2.1 et du HLB requis de l'huile d'amande douce évalué expérimentalement.
- Peser, à 2 % près, les ingrédients nécessaires à la fabrication de 500 g de crème cosmétique X002.
- En fonction du temps et du matériel disponibles, tester plusieurs variables de procédé (voir tableau ci-contre).

Le nombre de combinaisons correspondant à trois variables prenant chacune trois valeurs est de 27. Pour simplifier le travail d'optimisation on ne fera varier qu'un paramètre à la fois par rapport au protocole suivant (témoin) : tableau ci-contre.

En plus de ce protocole témoin on testera donc 6 protocoles (voir tableau ci-contre).

Si le temps disponible est encore insuffisant, le nombre de variables peut être réduit à deux (on peut par exemple préparer toutes les émulsions par aspiration de la phase aqueuse dans la phase huileuse).

Pour les étapes postérieures à l'émulsification, le diagramme de fabrication de la page 99 doit être respecté.

Matériel et documents

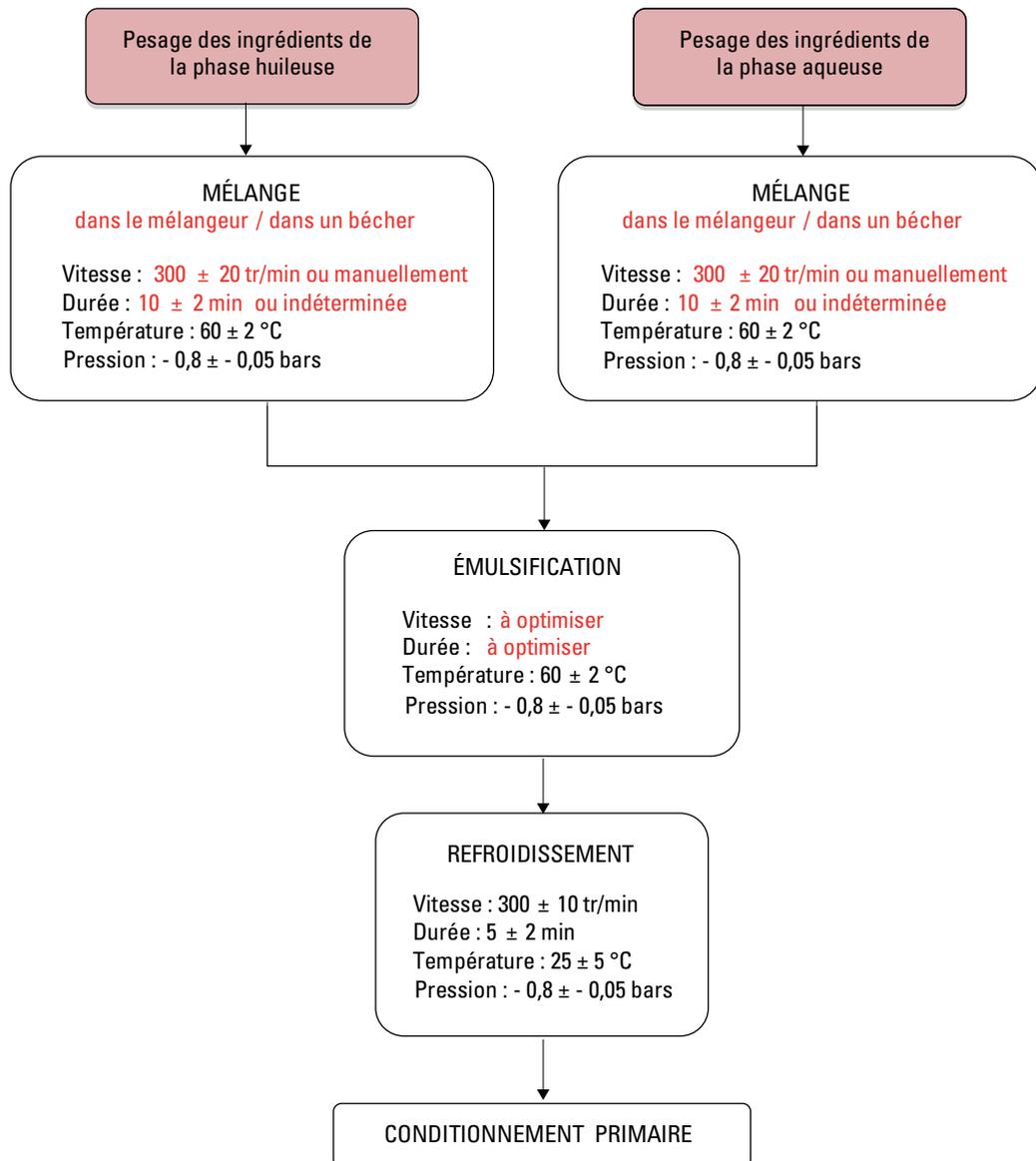
- Mélangeur universel Stephan (modèle UMC 5 par exemple).
- Bain thermostatique.
- Agitateur magnétique chauffant + barreau aimanté.
- Balances ; procédure de pesage.
- Matériel courant de laboratoire : fioles Erlenmeyer, béchers, spatules, sondes de température.
- Récipients pour conditionnement du produit.

VARIABLE DE PROCÉDÉ	PROTOCOLE À TESTER
Ordre d'addition des phases	- Phase aqueuse aspirée dans phase huileuse - Phase huileuse aspirée dans phase aqueuse - Phase aqueuse et phase huileuse directement dans le mélangeur
Vitesse d'émulsification	- 500 tr/min - 1 000 tr/min - 2 000 tr/min
Durée de l'émulsification	- 5 min - 10 min - 20 min

Ordre d'addition des phases	Phase aqueuse aspirée dans phase huileuse
Vitesse d'émulsification	1 000 tr/min
Durée de l'émulsification	10 min

VARIABLE PROTOCOLE	Phase huileuse dans phase aqueuse	Les deux phases en même temps
	1 000 tr/min 10 min	1 000 tr/min 10 min
VARIABLE VITESSE	Phase aqueuse dans phase huileuse 500 tr/min 10 min	Phase aqueuse dans phase huileuse 2 000 tr/min 10 min
VARIABLE DURÉE	Phase aqueuse dans phase huileuse 1 000 tr/min 5 min	Phase aqueuse dans phase huileuse 1 000 tr/min 20 min

Diagramme de fabrication



Contrôle des émulsions tests

Caractériser chaque émulsion préparée en se conformant à la fiche 1.4.

Remarque : faute de temps, on pourra se limiter au contrôle de stabilité si celui-ci s'avère discriminant.

Rapport d'analyse

- Construire un tableau de synthèse des mesures effectuées sur l'ensemble des émulsions tests.
- En analysant les résultats obtenus, déterminer la valeur optimale du paramètre testé.
Remarque : des critères pratiques doivent être envisagés dans la sélection des variables de procédé ; par exemple, à efficacité égale, on sélectionnera le protocole le plus simple, le plus court, le moins coûteux.
- Rédiger le mode opératoire optimisé.

