

Emulsions




Définition

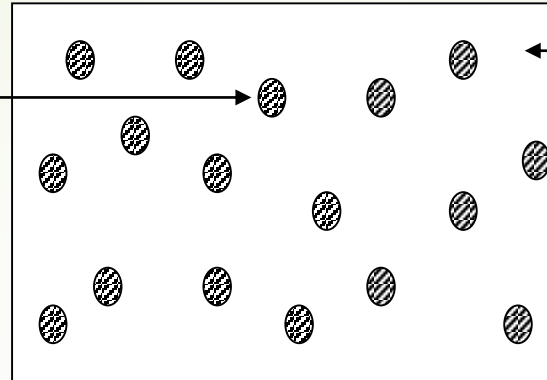
- Système dispersé caractérisé par la présence d'au moins deux liquides non miscibles dont l'un est dispersé dans l'autre.
- Système thermodynamiquement instable.



Emulsion stable un temps compatible avec la mise sur le marché de la forme finalisée.

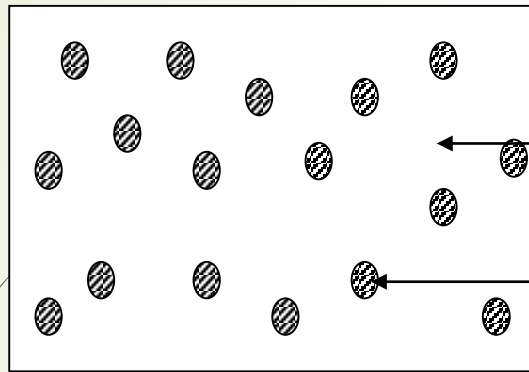


**Phase dispersée
= phase interne
= phase
discontinue**



**Phase dispersante = phase
externe
= phase continue**

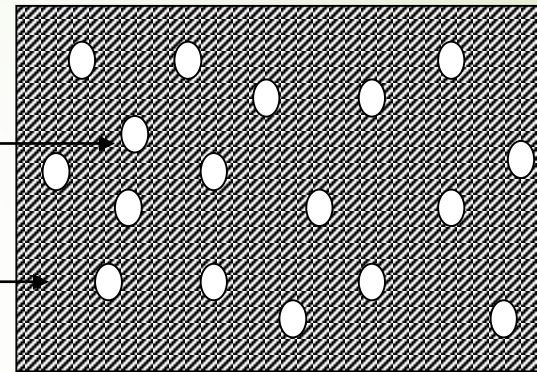
**Schéma d'une
émulsion**



Emulsion H/E ou L/H

Eau

Huile



Emulsion E/H ou H/L

Objectif de l'émulsion

- Principe actif insoluble
- Principe actif plus stable sous cette forme
- Contrôler la vitesse de libération du principe actif
- Masquer le mauvais goût du principe actif

Voies d'administration

- Orale
- Oculaire
- Auriculaire
- Rectale
- Parentérale
- Topique

Avantages

- Caractères organoleptiques très séduisants: onctueuse.
- Association de deux principes actifs incompatibles.
- Association d'un principe actif hydrosoluble et d'un principe actif liposoluble.

Inconvénients

- Risque de contamination microbienne.
- Instabilités: crémage, sédimentation, floculation et coalescence.

Classification

- Selon la nature de la phase dispersée et de la phase dispersante
 - ✓ Huile dans Eau: H/E ou O/W (plus fréquente)
 - ✓ Eau dans Huile: E/H ou W/O (émulsion inverse)
 - ✓ Emulsions multiples: E/H/E ou H/E/H (cosmétique +++)
- Selon la taille des particules de la phase dispersée
 - ✓ Solutions micellaires
 - ✓ Microémulsions
 - ✓ Emulsions vraies
 - ✓ Macroémulsions
- Selon la viscosité de la phase dispersante
 - ✓ Emulsions fluides
 - ✓ Emulsions de consistance semi solide



Caractéristiques des emulsions

L'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.

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}		

La 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

La 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.

Instabilités des émulsions

► Instabilités chimiques

- ✓ Rancissement (huile naturelle): oxydation par l'oxygène de l'air.
- ✓ Dépolymérisation des émulsifiants macromoléculaires par hydrolyse.
- ✓ Dégradation microbienne: d'où l'addition d'antioxydants et de conservateurs.

Le crémage ou la sédimentation

- Phénomènes régis par la loi de Stokes:

$$V = \frac{2 r^2 (D_1 - D_2) g}{9 \eta}$$

V: vitesse de sédimentation ou de crémage

r: rayon de la particule

D₁: densité de la liquide dispersé

D₂: densité du liquide dispersant

g: accélération de la pesanteur

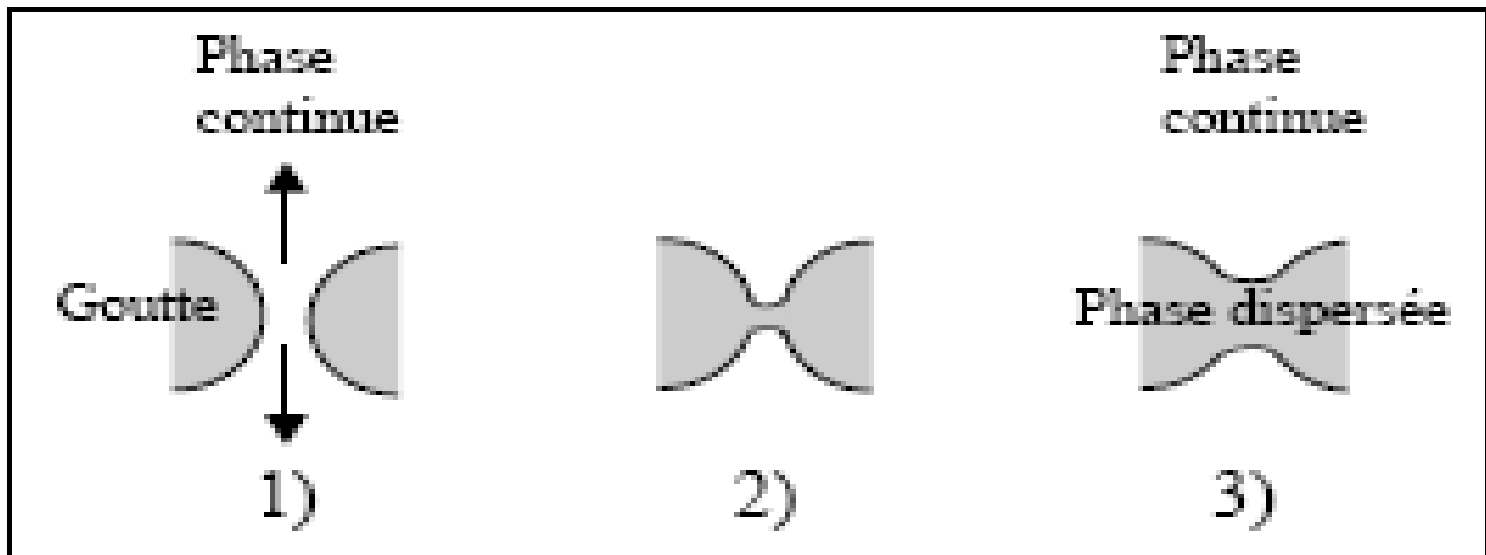
η: viscosité de la phase dispersante

La floculation

- Formation d'agrégats constitués par l'association d'un nombre plus ou moins grand de particules de la phase dispersée.
- Au niveau des flocons formés, chaque particule conserve son individualité.

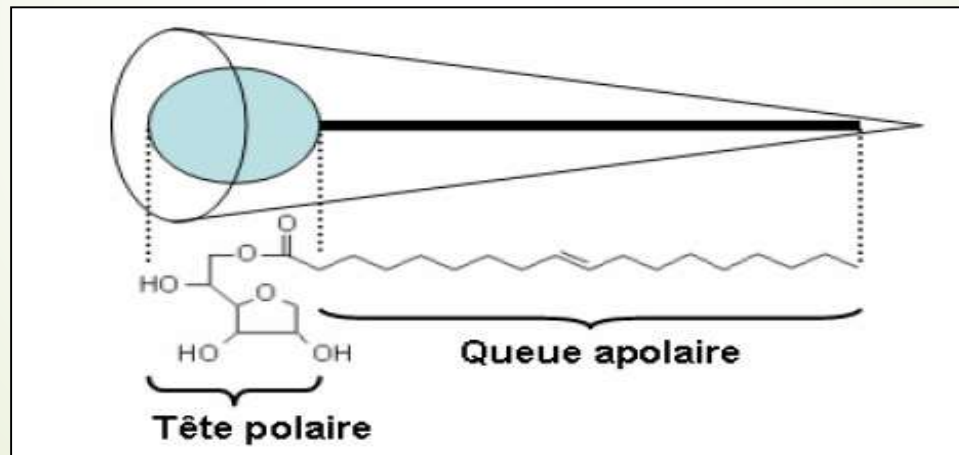
La coalescence


- ▶ Elle correspond à la fusion complète de plusieurs globules préalablement flocculés. Elle commence par la fusion du film et se termine par la rupture de celui-ci.



Les principaux émulsionnants

- Composés naturels ou synthétiques
- Corps amphiphiles: une partie hydrophile ou polaire et une partie lipophile ou apolaire





Les principaux émulsionnants

- ▶ Les surfactifs anioniques, cationiques et non ioniques: ce sont surtout ces derniers qui sont les plus utilisés.
- Les surfactifs sont employés dans les émulsions soit seuls, soit en mélange pour ajuster le HLB.
- Les surfactifs stabilisent et orientent le sens de l'émulsion.

Les principaux émulsionnants

➤ Gommages:

- Dérivés de la cellulose:

- Méthyl et carboxyméthylcellulose sodique

➤ Protéines:

- La gélatine:

- Les protéines d'amande:

- le lait d'amande.

➤ Alginates, pectines, gélose, carragaheen, dextrines, ...:

- Stérols:

Formulation des émulsions

► Choix du type de l'émulsion

- ✓ L'émulsion H/E est la plus fréquente car l'eau est atoxique, ininflammable, plus accessible, moins chère, pas d'interactions. Elle est moins visqueuse et mieux tolérée avec une action plus rapide par voie IV.
- ✓ Cependant, l'émulsion E/H présente une meilleure pénétration à travers la peau avec une action lente par voie IV.
- ✓ Si on désire une libération contrôlée et/ou le principe actif est fragile ou bien on veut associer deux principes actifs incompatibles, le choix tend vers une émulsion multiple.

Fabrication des émulsions

- Mélange des émulsionnants
 - ✓ Différents modes
- Mise en température
 - ✓ Différentes façons
- Formation des émulsions
 - ✓ Différents modes d'introduction des phases

Fabrication des émulsions

► Appareillage

✓ Emulsions fluides

- Les agitateurs à hélice, à palette ou à turbine
- Les agitateurs électromagnétiques
- Les agitateurs à ultrasons

✓ Emulsions épaisses

- On utilise des mélangeurs malaxeurs

Fabrication des émulsions

► Homogénéisateurs

- ✓ L'homogénéisation est une opération indispensable qui consiste à disperser d'une façon régulière les différentes particules d'un mélange, et à les rendre aussi fines que possible. On retrouve:
 - Homogénéisateurs rotatifs ou moulins colloïdaux.
 - Homogénéisateurs à haute pression ou à filière.
 - Homogénéisateurs à ultrasons.

Propriétés des émulsions

- Viscosité
- Taille des globules et aspect de l'émulsion
- Sens de l'émulsion

Contrôle des émulsions

- Contrôle de l'homogénéité:
- Détermination du sens de l'émulsion
 - *Mesure de la conductivité électrique*
 - Méthode par dilution
 - Méthode des colorants
 - Méthode au papier filtre
- Mesure de la viscosité ou étude rhéologique
- Mesure de la dureté
- Détermination du pH:

Contrôle des émulsions

- **Mesure de la viscosité ou étude rhéologique:** le changement du comportement rhéologique détecte une instabilité de l'émulsion. Pour les émulsions épaisses, ce n'est pas la viscosité mais la dureté qui est mesurée, à l'aide de pénétromètres.