

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université BLIDA1

Faculté de Technologie

Département Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique

Intitulé du Mémoire

**Elaboration des billes gélifiées stabilisantes à base des
huiles et d'alginate de sodium : extraction et
application**

Présenté par :

BELKACEM Selma

ALLANI Hanane

Encadré par :

Mme CHABANE Leila

Mme TURKMAN Meriem

Année Universitaire 2024/2025

DEDICACES

À mes parents, pour leur amour inépuisable, leurs sacrifices et leur foi constante en moi.

À mes frères Aymen et Akram, et à ma petite sœur Sérine, merci pour votre présence et votre soutien silencieux mais précieux.

À mon binôme Hanane, et à mes amies Ouafa, Chaima et Hiba, pour les moments partagés et votre indéfectible amitié.

À la mémoire de mes grands-parents, que Dieu leur accorde Sa miséricorde. À ma grand-mère maternelle, pour tout son amour et ses prières.

Et à Mme TURKMAN Meriem, pour sa bienveillance, son soutien et sa patience. Ce mémoire vous est dédié avec toute ma reconnaissance.

Selma

DEDICACES

À ma chère maman, Merci pour ta présence à chaque étape, pour ton soutien inconditionnel, tant moral que matériel.

C'est grâce à toi que j'ai pu arriver jusqu'ici. Ce diplôme, je te le dédie du fond du cœur.

À mes petits frères et sœurs, Lina, Oussama et ma sœur Ilham, Merci pour votre soutien et votre présence à mes côtés tout au long de ce parcours.

Au petit trésor de la famille, Oussaid, Que Dieu te protège et te comble de bonheur.

À mon âme sœur, Amina, Aucun mot ne saurait exprimer toute ma reconnaissance envers toi.

À mes grands-parents bien-aimés, Que Dieu vous accorde santé et longue vie. Vous êtes ma force tranquille.

À ma binôme Selma, et à mes amies Ouafa, Chaima et Hiba, Merci pour tous ces beaux moments partagés et les souvenirs inoubliables.

À toutes mes tantes, en particulier Tata Fatiha, Aïcha, Khadidja et Karima, Je vous porte toutes dans mon cœur.

À tous les enfants de mes tantes et oncles : Amira, Rouba, Sabrina, Zaki, Mohamed, Abdellah, Merci d'avoir été là, chacun à sa manière.

À ma chère professeure Mme Turkmane, Vous avez été et resterez bien plus qu'une enseignante. Je vous adresse toute ma gratitude et mon profond respect.

Et enfin...

À moi-même,

Merci d'avoir tenu bon malgré les difficultés, d'avoir persévéré sans jamais abandonner.

Hanane

ملخص

يركز هذا البحث على تطوير وتوصيف أنظمة مُغلّفة تعتمد على ألجينات الصوديوم والزيت المستخلصة من حبة البركة

(*Nigella Sativa L*) أو الفلفل الكاذب (*Schinus molle L*). يتضمن العمل تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للزيوت والمستحلبات والحبيبات الناتجة، من أجل الوصول الى تركيبة مثالية لها .

تمت دراسة التركيبات المثلّية (BN و BS) في وسط محاكي لسائل الجهاز الهضمي لتحديد سلوكها الانتفاخي.

بلغ أقصى معدل انتفاخ للحبيبات، والذي تم قياسه عند درجة حموضة 6.8، قيمًا تقارب 572% و 202% لكل من BN و BS على التوالي. حدث تفكك للكبسولات الدقيقة في سائل الجهاز الهضمي المحاكي (درجة حموضة 6.8 و 8) لكل من BN و BS على التوالي. أكدت دراسة استقرار الحبيبات دور التغليف في تحسين استقرار الزيوت.

أكدت دراسة الاستقرار التي أجريت دور التغليف في تحسين استقرار الزيوت.

الكلمات المفتاحية: الاستخلاص، التغليف الدقيق، *Schinus molle*، *Nigella sativa*، التوصيف، الاستقرار

Résumé

Ce travail de recherche porte sur l'élaboration et la caractérisation de systèmes encapsulés à base d'alginate de sodium et d'huiles extraites à base de *Nigella Sativa L* (BN) ou de *Schinus molle L* (BS). Le travail consiste à déterminer les propriétés physico-chimiques des huiles, des émulsions et des billes obtenues, pour lesquelles une formulation optimale a été ciblée.

Les formulations optimales (BN et BS) ont été étudiées in vitro afin de déterminer leur comportement au gonflement dans un liquide gastro-intestinal simulé.

Le taux de gonflement maximal des billes, qui a été mesuré à pH 6,8, atteint des valeurs de l'ordre de 572% et 202% pour BS et BN, respectivement.

La désintégration des microcapsules s'est produite dans le liquide gastro-intestinal simulé (pH 6,8 et 8) pour BN et BS, respectivement. L'étude de la stabilité des billes a confirmé le rôle de l'encapsulation pour améliorer la stabilité des huiles.

Mots-clés : Extraction, Microencapsulation, *Schinus molle L*, *Nigella sativa L*,

Caractérisation, Stabilité.

Abstract

This research focuses on the development and characterization of encapsulated systems based on sodium alginate and oils extracted from *Nigella sativa* L. (BN) or *Schinus molle* L. (BS). The work involves determining the physicochemical properties of the resulting oils, emulsions and beads, with the aim of achieving an optimal formulation.

The optimal formulations (BN and BS) were then studied in vitro to determine their swelling behaviour in simulated gastrointestinal fluid.

The maximum swelling rate of the beads, measured at pH 6.8, was found to be approximately 572% and 202% for BS and BN, respectively. Disintegration of the microcapsules occurred in simulated gastrointestinal fluid at pH 6.8 and 8 for BN and BS, respectively. The stability study of the beads confirmed that encapsulation improves the stability of the oils.

Keywords: Extraction, Microencapsulation, *Schinus molle* L., *Nigella sativa* L., Characterization, Stability.

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous adressons notre profonde gratitude à Allah, le Tout-Puissant, pour nous avoir permis d'achever ce travail avec force et patience.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à **Mme CHABANE Leila**, notre encadrante académique, pour sa disponibilité, son accompagnement, et ses remarques constructives qui ont contribué à l'enrichissement de ce mémoire.

Nos mots les plus sincères et nos remerciements les plus profonds s'adressent à **Mme TURKMAN Meriem**, Maître de Conférences, à l'université Yahia Fares de Médéa, qui a été pour nous bien plus qu'une co-encadrante. Son soutien scientifique et moral nous a accompagnées à chaque étape, et nous lui sommes infiniment reconnaissantes.

Nos remerciements les plus distingués vont à **M BOURAS Omar**, pour ses conseils scientifiques pertinents, ses orientations méthodologiques et son soutien tout au long de ce travail. Son accompagnement a été un élément clé dans l'aboutissement de notre projet.

Nous remercions vivement **M. BOUTOUMI**, pour son soutien précieux, ses conseils éclairés, ainsi que l'accès qu'il nous a permis à certains équipements et matériaux nécessaires, ont grandement enrichi notre travail expérimental.

Nos remerciements s'étendent également à **Mme Abir**, doctorante au sein de l'équipe de M BOUTOUMI, pour sa disponibilité, son aide technique et ses explications précieuses.

Nous exprimons aussi notre gratitude à l'ensemble des ingénieurs et personnels des laboratoires du département de Génie des Procédés, pour leur aide précieuse tout au long de la phase expérimentale.

Un remerciement particulier à nos collègues du laboratoire « **EEDD** », avec qui nous avons partagé les efforts, les apprentissages et les moments de complicité tout au long de ce travail.

Enfin, nous remercions toutes les personnes, de près ou de loin, qui nous ont soutenues, encouragées et inspirées tout au long de ce projet.

TABLE DES MAIERES

Résumé.....	4
REMERCIEMENTS.....	6
TABLE DES MAIERES.....	7
LISTE DES FIGURES.....	10
LISTE DES TABLEAUX.....	12
INTODUCTIONGENERALE.....	13
CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	16
I.1.Introduction.....	16
I.2. <i>Schinus molle</i> L.....	16
I.2.1.Description.....	16
I.2..Composition chimique.....	17
I.2.3.Utilisation générale de <i>Schinus molle</i>	19
I.2.4.Utilisation médicinales.....	20
I.3. <i>Nigella Sativa</i> L.....	20
I .3.1. Description.....	20
I.3.2.Composition Chimique.....	21
I.3.3.Utilisation générale.....	22
I .3.4. Utilisation médicinale.....	22
I.4.Extraction solide-liquide.....	22
I.5.Extraction des huiles essentielles.....	23
I.5.2.Méthodes d'extraction.....	23
I.6.Extraction des huiles végétales.....	25
I.6.2.Méthodes d'extraction.....	26
I.7.Travaux récents sur l'extraction de l'huile essentielle du faux poivrier.....	26
I.8.Travaux récents sur l'extraction de l'huile végétale du Nigelle.....	27
I.9.Micro-encapsulation.....	27
I.9.1.Définition.....	27
I.9.2.Intérêt industriel.....	27
I.9.3.Description des techniques de procédé.....	28
I.9.4.Procédés d'encapsulation à base d'alginate.....	31
I.9.5.Microencapsulation et stabilité des huiles.....	31
I.10.Conclusion.....	32

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET M.....	33
II.1. Introduction.....	33
II.2.Matériels.....	33
II.2.1. Produits végétaux.....	33
II.2.2. Réactifs chimiques	34
II.2.3. Équipements et matériel de laboratoire.....	35
II.3.Méthodes.....	36
II.3.1Extraction de l'huile essentielle de <i>Schinus molle</i> L.....	36
II.3.1.1Détermination de rendement	37
II.4.Formulation de billes gélifiées.....	38
II.4.1.Préparation de la solution d'alginate de sodium « Hydrogel »	38
II.4.2.Préparation de la solution chlorure de calcium.....	39
II.4.3.Préparation d'émulsion hydrogel / huile	39
II.4.4.Préparation des billes gélifiées	40
II.5. Caractérisation structurale par IRTF.....	41
II.6. Indice de peroxyde	43
II.7. Effet antioxydant.....	44
II.8. Caractérisation des émulsions.....	45
II.8.1.Etude de la morphologie.....	45
II.8.2. Etude de la stabilité d'émulsion.....	46
II.8.3. Détermination de la conductivité.....	48
II.9. Caractérisation des billes gélifiées.....	48
II.9.1. Rendement des billes gélifiées.....	48
II.9.2. Analyse de l'uniformité du poids des billes.....	48
II.9.3. Taille et forme des billes gélifiées.....	49
II.9.4. Mesure de la densité des billes (masse volumique).....	50
II.9.5. Mesure de la teneur en eau	50
II.9.6. Indice de gonflement et de dégradation des billes.....	51
II.9.7. Etude de la stabilité des billes.....	52
II.10. Conclusion.....	52

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	54
III.1. Introduction.....	54
III.2. Rendement d'extraction des huiles.....	54

III.3. Résultats de la caractérisation structurale par IRTF.....	54
III.4. Indice de peroxyde.....	60
III.5. Effet antioxydant.....	60
III.6. Caractérisation des émulsions.....	64
III.6.1. Etude de la morphologie.....	64
III.6.2. Etude de la stabilité d'émulsion.....	66
III.6.3. Détermination de la conductivité.....	67
III.7. Résultats de la caractérisation physicochimique des billes gélifiées.....	67
III.7.1. Rendement des billes gélifiées.....	67
III.7.2. Analyse de l'uniformité du poids des billes.....	67
III.7.3. Taille et forme des billes gélifiées.....	68
III.7.4. Mesure de la densité des billes (masse volumique).....	68
III.7.5. Mesure de la teneur en eau.....	68
III.7.6. Indice de gonflement et de dégradation des billes.....	69
III.7.7. Etude de la stabilité des billes.....	72
III.8. Conclusion.....	73
CONCLUSION GENERALE.....	74
LISTE DES ABREVIATIONS.....	76
LISTE DES SYMBOLES.....	77
ANNEXES.....	78
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	80

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : L'arbre du Faux poivrier.

Figure I.2 : Les feuilles du Faux poivrier [16].

Figure I.3 : Les fleurs et les fruits du Faux poivrier. [15]

Figure I.4 : Les structures chimiques de certains composés bioactifs identifiés dans différents organes de *S. molle* [17].

Figure I.5 : Fleur et grain de *Nigella Sativa*.

Figure I.6 : Quelques structures chimiques des composants importantes des grains de *Nigella Sativa* L. [36]

Figure I.7 : Montage utilisé lors de l'extraction Soxhlet.

Figure I.8 : Appareil de clevenger utilisé pour l'hydrodistillation.

Figure I.9 : Schéma du dispositif d'hydrodistillation assistée par micro-ondes.

Figure I.10 : Extraction mécanique de l'huile végétale par pression à froid [93].

Figure I.11 : Le mécanisme d'encapsulation par coacervation.

Figure I.12 : La technique de séchage par pulvérisation.

Figure I.13 : la technique d'encapsulation par d'extrusion.

Figure I.14 : Système du lit fluidisé.

Figure II.1. L'arbre et les feuilles de *Schinus molle* L.

Figure II.2. Extraction de l'huile végétale de Nigelle (A : Fleurs de Nigelle, B : Grains de nigelle, C : Huile végétale de Nigelle).

Figure II.3 : Les capsules de *Nigella Sativa* L « ISMAIL ARAS Phytopharma ». Figure II.4 : Montage de l'hydrodistillation (Clévenger).

Figure II.5 : Préparation de la solution d'alginate de sodium. Figure II.6 : Préparation de la solution chlorure de calcium.

Figure II.7 : Préparation d'émulsion huile dans eau.

Figure II.8 : Préparation des billes gélifiées.

Figure II.9 : L'appareil utilisé pour l'analyse IRFT. Figure II.10 : Test de l'indice de peroxyde.

Figure II.11 : Test de l'effet antioxydant des huiles.

Figure II. 12 : Microscope optique utilisé pour l'étude morphologique de l'émulsion.

Figure II. 13 : Le dispositif du test de stabilité d'émulsion.

Figure II.14 : Test de la conductivité.

Figure II.15 : Instrument de mesure : pied à coulisse digital. Figure II.16 : Mesure de la densité des billes.

Figure II.17 : la forme des billes avant et après le séchage.

Figure III.1. Spectre IRFT de l'alginate de sodium utilisée.

Figure III.2 : Spectre IRFT d'Alginate de sodium de littérature [96].

Figure III.3. Spectre IRFT des billes d'alginate (AB).

Figure III.4 : Spectre IRFT des billes d'alginates vierges de littérature [96].

Figure III.5. Spectre IRFT des billes d'alginate avec le Tween 80(AT).

Figure III.6. Spectre IRFT NS+ EMULSION d'émulsion (Noir) et des billes (Rouge) d'huile de NS.

Figure III.7. Spectre IRFT SM+ EMULTION d'émulsion (Vert) et des billes (Rouge) d'huile de SM.

Figure III.8. Spectre IRFT des billes d'huile de nigelle (f) [12].

Figure III.9 : Test de l'effet antioxydant : Changement de la couleur.

Figure III.10 : Courbe représente l'inhibition des billes de schinus en fonction de Concentration.

Figure III.11 : Courbe représente l'inhibition des billes de Nigella en fonction de concentration.

Figure III.12 : Courbe représente l'inhibition d'huile essentielle de schinus en fonction de sa concentration.

Figure III.13 : Courbe représente l'inhibition d'huile végétale de Nigella en fonction de sa concentration.

Figure III.14 : Image de microscopie d'émulsion de huile de NS (*10).

Figure III.15 : Image de microscopie d'émulsion de huile de NS (*40).

Figure III.16 : Image microscopie d'émulsion de huile de SM (*10).

Figure III.17 : Image de microscopie d'émulsion de huile de SM (*40).

Figure III.18 : Image de microscopie des billes de SM (*10).

Figure III.19 : Image de microscopie des billes de NS (*10).

Figure III.20 : Courbes représente l'évolution de l'indice de crémage d'émulsion de en fonction de concentration de Tween 80 (%) et de temps (jours).

Figure III.21 : Evolution d'Indice de gonflement des billes de nigella en fonction de temps (min) et de Ph.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Composition chimique de l'huile essentielle de Schinus molle : répartition des terpènes (%) [19].

Tableau I.2. Quantification des principaux composants d'huile essentielle isolée de feuilles de Schinus molle [20].

Tableau II.1: Différents produits chimiques utilisés avec leurs propriétés.

Tableau II.2 : Equipements et matériels de laboratoire.

Tableau III.1 : Les valeurs d'Indice de peroxyde pour les billes sèches et humides et les huiles de NS.

Tableau III.2 : Résultat de conductivité de l'émulsion de NS et SM.

Tableaux III.3 : Valeurs de facteurs de sphéricité de NS et SM.

Tableaux III.4 : Résultats de la densité des billes.

INTRODUCTION GENERALE

Les huiles essentielles et les huiles végétales provenant de plantes aromatiques et médicinales sont au cœur des recherches actuelles, grâce à leurs caractéristiques biologiques exceptionnelles (anti-oxydantes, antimicrobiennes, anti-inflammatoires, etc.) et à leurs usages envisageables dans plusieurs domaines industriels tels que la pharmacie, la cosmétique et l'agroalimentaire [1].

Par ailleurs, leur déploiement à grande échelle est fréquemment limité par leur fragilité aux éléments environnementaux (oxydation, lumière, chaleur, pH du milieu), qui menacent leur stabilité et diminuent leur performance [2].

Pour faire face à ces défauts, les procédés d'encapsulation, particulièrement la microencapsulation, se manifestent comme une solution innovante. Ces dernières offrent la possibilité de préserver les composés actifs, de gérer leur diffusion et d'optimiser leur biodisponibilité [3].

Plusieurs types de polysaccharides sont couramment utilisés pour la microencapsulation tels que le chitosane, l'alginate, la gomme arabique, le carraghénane...etc.

Selon Draget et al, l'alginate de sodium, un polysaccharide naturel extrait des algues brunes, est particulièrement favorisé parmi les biopolymères utilisés grâce à sa biocompatibilité, son faible taux de toxicité et sa capacité à produire des gels lorsqu'il est exposé aux ions calcium [4].

Dans ce cadre, deux espèces attirent tout particulièrement l'intérêt:

1. *Schinus molle* L. (faux poivrier), est un arbre qui a été introduit en tant qu'espèce décorative à la fin des années 1900 par les colonisateurs [5]. Plusieurs études ont confirmé que cette plante est une source potentielle de composés bioactifs, d'après les travaux de Pérez-López et al [6] et Guerra-Boone et al [7] et Turchetti.G et al [8] cette plante possède une activité antimicrobienne et antioxydante significative, ainsi que d'autres priorités.
2. *Nigella sativa* L. (Nigelle) est une plante couramment utilisée en médecine

traditionnelle algérienne, de laquelle l'huile est célèbre pour sa richesse en thymoquinone, un élément aux plusieurs propriétés telles que des propriétés antibactériennes et antioxydants confirmées par plusieurs chercheurs, notamment Zineb Mammad [9] et Mohsen Kazemi et al [10] .

Néanmoins, les recherches s'orientent principalement sur l'extraction et les propriétés biologiques de ces huiles, sans accorder assez d'importance à leur stabilisation via des procédés modernisées telles que la microencapsulation [11].

Des études ont montré la présence des composés actifs importants dans l'huile essentielle de *Shinus molle*, notamment le bêta-pinène et l'alpha-pinène [19] et pour l'huile végétale de *Nigella Sativa* comme le thymoquinone (TQ), le thymol, limonène, le carvacrol, le p- cymène, l'alpha-pinène, le 4-terpinéol, le longifolène et le t-anéthole benzène [Hamzeh et al.]. Salmani et al [16] ont étudié la stabilité de la TQ en solutions aqueuses et ont constaté que le TQ était très sensible à la lumière et instable en solution aqueuse, en particulier en milieu alcalin. De plus, l'huile de *Nigella sativa* a été administrée directement sous forme d'huile dans la plupart des études humaines. Cela influence l'efficacité thérapeutique car l'huile peut se dégrader dans un environnement gastrique et perdre ses bioactivités [12]. Par conséquent, il était nécessaire de développer de nouvelles formulations pour traiter les maladies gastro -intestinales.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre recherche. Ainsi, l'objectif essentiel de cette présente étude consiste à mettre l'accent sur les plantes régionales peu exploitées industriellement jusqu'à présent. On s'est intéressé en particulier à la préparation de nouvelle génération des billes gélifiées à base de l'huile végétale de *Nigella Sativa L* et l'huile essentielle de *Schinus molle* avec l'ajustement des paramètres de gélification pour obtenir des billes gélifiées stabilisantes, qualifiées à base de l'huile essentielle de *Shinus molle* tout en facilitant sa mise en place dans des formulations industrielles (telles que pharmaceutiques et cosmétiques). Ainsi que produire des microcapsules à base de l'huile végétale de *Nigella* vectorisées vers le gros intestin où le pH est basique.

L'objectif essentiel de cette présente étude consiste à mettre l'accent sur les plantes régionales peu exploitées industriellement jusqu'à présent. Dans ce contexte, notre recherche est basée sur l'élaboration par microencapsulation de nouvelle génération des billes gélifiées stabilisantes à base de l'huile végétale de *Nigella Sativa L* ou de l'huile essentielle de *Schinus molle* et d'alginate de sodium.

La stabilité chimique ainsi que le suivi des cinétiques de dégradation des billes gélifiées résultantes sont évalué dans des pH acide (pH = 1,2), neutre (pH=6,8) et alcalin (pH=8) et qui correspondent au pH du milieu gastrique et intestinal neutre et alcalin, respectivement.

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres :

Le premier concerne une étude bibliographique détaillée sur : Exploration des propriétés des plantes, des procédés d'extraction (hydrodistillation, solvants) et généralités sur la microencapsulation.

Dans le deuxième chapitre, on expose la description du matériel utilisé, les protocoles et les méthodes employées pour l'extraction de l'huile essentielle de *Schinus molle* L, la préparation des billes gélifiées à base de l'huile végétale de *Nigella Sativa* L ou l'huile essentielle de *Schinus molle* L. Ainsi, les méthodes de caractérisation physico-chimique et l'étude de la stabilité chimique des billes préparées. Enfin, les méthodes relatives à l'étude cinétique de gonflement des billes et le suivie de la libération des huiles pour les différents milieux du pH.

Le troisième chapitre regroupe tous les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion tels que :

- Etude de la stabilité des hydrogels à base de l'huile végétale de *Nigella Sativa* et l'huile essentielle de *Schinus molle* L,
- Caractérisation physico-chimique des billes gélifiées à base de l'huile végétale de *Nigella Sativa* L et *Schinus molle* L,
- Caractérisation structural et morphologique des billes et des hydrogels,
- Etude de l'effet antioxydant par le test de piégeage du radical DPPH,
- Etude de la libération des huiles en différents milieu du pH,
- Etude de la stabilité chimique des billes.

Au-delà de l'importance fondamentale, cette étude s'inscrit dans un procédé visant à valoriser les ressources naturelles locales, en accord avec les objectifs du développement durable. Elle pourrait promouvoir des coopérations entre les universités et les entreprises locales, en particulier dans les domaines de génie chimique (extraction des huiles, procédé d'encapsulation), pharmaceutique, compléments alimentaires, des additifs alimentaires ou des cosmétiques bios.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Dans le contexte actuel où la valorisation des ressources naturelles est au cœur des recherches scientifiques, les plantes aromatiques et médicinales suscitent un intérêt croissant, notamment pour leurs huiles essentielles et végétales aux propriétés biologiques remarquables. Ce chapitre présente une synthèse approfondie de la littérature portant sur deux espèces d'intérêt : *Schinus molle* L et *Nigella sativa* L, connues pour leurs vertus thérapeutiques et leur richesse en composés bioactifs. La première partie est dédiée à la présentation botanique, chimique et médicinale de ces plantes. Ensuite, l'accent est mis sur les différentes techniques d'extraction des huiles, essentielles ou végétales, en soulignant les paramètres influents et les recherches récentes. Enfin, une attention particulière est portée à la microencapsulation, une technique très utile pour contrôler la diffusion et améliorer la stabilité des composés sensibles, notamment les huiles, dans diverses applications industrielles.

I.2. *Schinus molle* L

I.2.1. Description

Le *Schinus molle* L., ou faux-poivrier, est un arbre atteignant jusqu'à 15 m, se reproduisant par semis. Ses baies roses décoratives dégagent une odeur proche de celle du poivre [14].



Figure I.1 : L'arbre du Faux poivrier.

Les feuilles, alternes et persistantes, mesurent 10 à 23 cm et comptent 15 à 37 folioles lancéolées de 2 à 6,5 cm, presque glabres et légèrement froissées [15].



Figure I.2 : Les feuilles du Faux poivrier [16].

Les fleurs, petites et unisexuées, à pétales blanc jaunâtre, sont regroupées en panicules aux extrémités des branches tombantes. Les fruits, ronds et petits (5 à 8 mm), changent du vert au rouge, rose ou noir [17].



Figure I.3 : Les fleurs et les fruits du Faux poivrier [15].

I.2.2. Composition chimique

Le *Schinus molle* est une plante médicinale riche en composés bioactifs tels que les monoterpènes, sesquiterpènes, gallotanins, biflavonoïdes, anthocyanines et bicyclogermacrèn [18].

Le tableau I.1 présente des terpènes (mono/sesquiterpènes), typiques de l'huile essentielle de *Schinus molle*.

Tableau I.1 : Composition chimique de l'huile essentielle de *Schinus molle* : répartition des terpènes (%) [19].

Composant	Concentration (%)
Hydrocarbon monoterpenes	47,7
Oxygenated monoterpenes	2
Hydrocarbon sesquiterpenes	19,5
Oxygenated sesquiterpenes	20,8

Contrairement à d'autres huiles végétales à composé principal, l'huile de *Schinus molle* doit son efficacité à l'action synergique de divers composants, notamment les terpènes et les antioxydants [20].

Tableau I.2. Quantification des principaux composants d'huile essentielle isolée de feuilles de *Schinus molle* [20].

Composant	Concentration (µg/ML)
α - Pinene	13,62
Myrcene	51,60
p-Cymene	152,00
Limonene	112,20

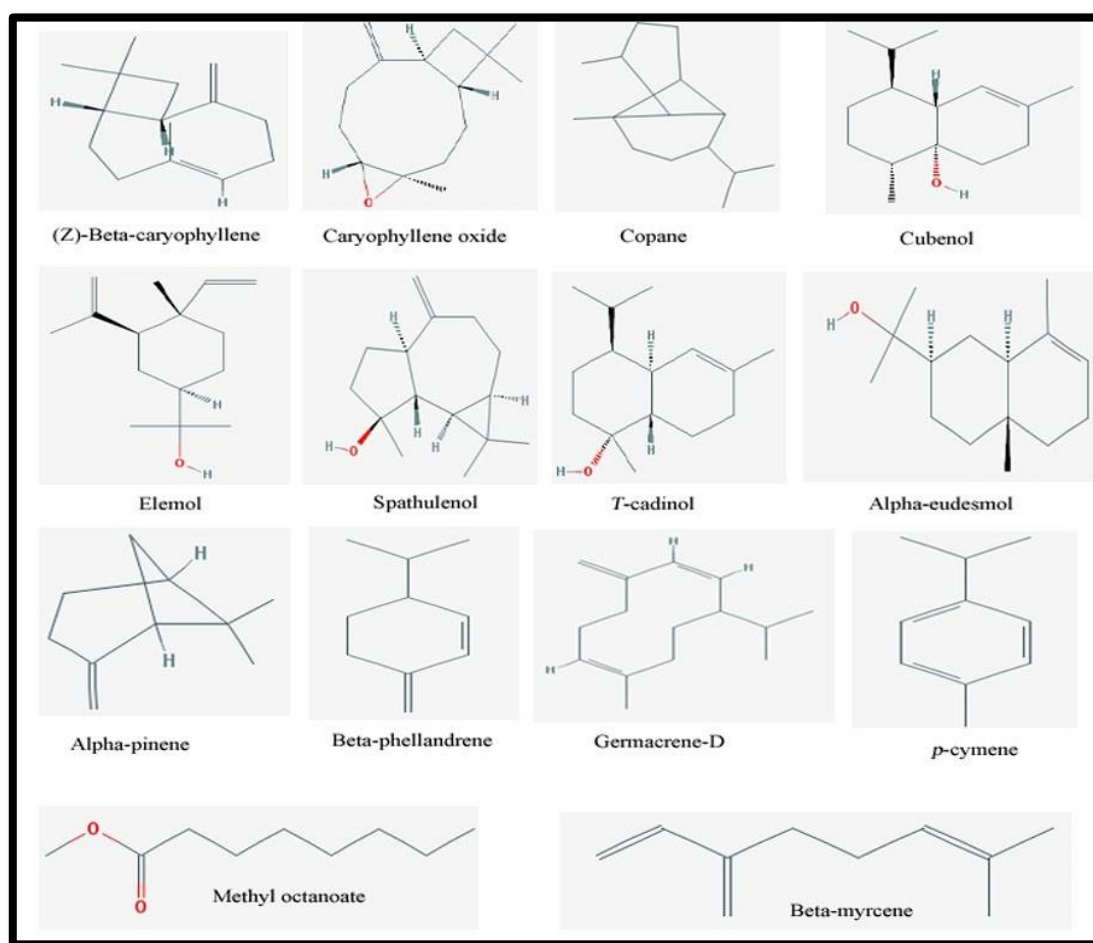


Figure I.4 : Les structures chimiques de certains composés bioactifs identifiés dans différents organes de *S. molle* [17].

La composition de l'huile essentielle de *S. molle* varie selon les facteurs génétiques, géographiques, saisonniers, les parties de la plante et les méthodes d'extraction [21].

I.2.3. Utilisation générale de *Schinus molle*

Le *Schinus molle* est utilisé traditionnellement pour ses propriétés purgatives, diurétiques, désinfectantes et tranquillisantes, selon la partie employée. Il sert aussi de rince-bouche, d'onguent dermatologique (écorce), et d'infusion hypotensive (feuilles). Au Pérou, Mexique et en Argentine, il est utilisé en médecine populaire contre les infections, la bronchite, les affections oculaires et comme emménagogue [22].

I.2.4. Utilisation médicinales

I.2.4.1. Activité antimicrobienne

L'huile essentielle de *Schinus molle* présente une activité antimicrobienne à large spectre. Gundidza [24] a montré son efficacité contre *E. coli*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae* et *F. culmorum*. Fuselli et al. [25] ont rapporté une action sur les larves. L'huile des feuilles inhibe aussi *E. coli*, *S. pyogenes*, *S. aureus* et *C. albicans* [26] ;

I.2.4.2. Activité anti cancérogène

L'huile essentielle des feuilles de *Schinus molle* a montré une activité anticancéreuse contre les cellules de la leucémie et du sein par induction d'apoptose [27], ainsi que contre celles de l'ovaire, y compris les souches résistantes [26]. En Égypte, des composés comme le p-cymène, le myrcène, le limonène et l' α -phellandrène ont également démontré une efficacité contre les cellules cancéreuses du foie, du sein et du côlon [28].

I.2.4.3. Activité anti-inflammatoire

Yuequin et al. [29] ont isolé du *Schinus molle* des composés bioactifs, dont la biflavanone chamaejasmin et des triterpènes (acide isomasticadiénonalique, entre autres), aux effets anti-inflammatoires, notamment contre l'œdème induit par la phospholipase A2. Un extrait de graines au dichlorométhane, contenant du masticatrienonate et de l'isomasticadiénone, a également montré une activité anti-inflammatoire chez le rat [30].

I.2.4.4. Activité anti-oxydante

L'huile essentielle de *Schinus molle* présente une forte activité antioxydante, attribuée à sa richesse en terpènes (limonène, α -pinène, myrcène) et en composés phénoliques, capables de piéger les radicaux libres et de réduire le stress oxydatif. Ce potentiel a été confirmé par Guala M.S. [23], Volpini-Klein et al. [64] et Eryigit T. et al. [31], soulignant son intérêt thérapeutique et cosmétique.

I.3. *Nigella Sativa* L

I .3.1. Description

La *Nigella sativa* L., ou cumin noir, est une plante annuelle de 20 à 40 cm, à feuilles pennées et fleurs blanches à 5 sépales pétaloïdes. Elle présente de nombreuses étamines, 5

carpelles formant une capsule globuleuse à 5 compartiments, contenant des graines noires à saveur aromatique et légèrement piquante [13].



Figure I.5 : Fleur et grain de *Nigella Sativa*.

I .3.2. Composition Chimique

Les principaux composants chimiques des grains de *Nigella Sativa L* sont regroupés dans le tableau I.4 (Annexe A I).

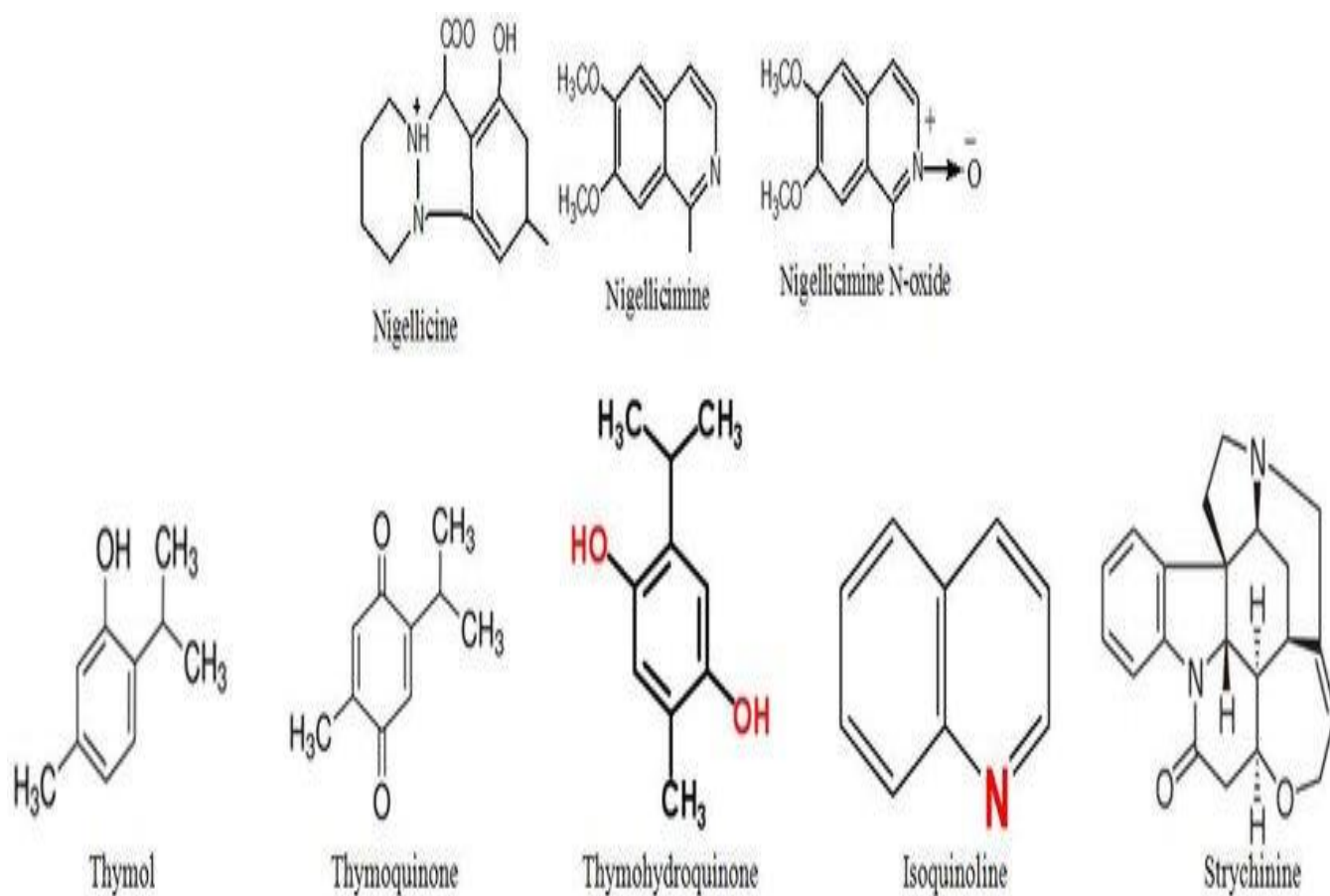


Figure I.6 : Quelques structures chimiques des composants importantes des grains de *Nigella Sativa L* [36].

I.3.3. Utilisation générale

Les graines ont été traditionnellement utilisées en Asie du Sud-Est et au Moyen-Orient pour traiter diverses maladies et infections, notamment l'asthme, la bronchite, les rhumatismes et d'autres affections inflammatoires. En raison de ses nombreuses propriétés, la *Nigella* a reçu l'appellation arabe « Habbatul Barakah », signifiant « graine de la bénédiction ». Une teinture préparée à partir des graines est bénéfique contre l'indigestion, la perte d'appétit, la diarrhée, l'aménorrhée, la dysménorrhée, ainsi que pour traiter les vers intestinaux et les éruptions cutanées. En usage externe, l'huile est appliquée comme antiseptique et anesthésique local. Les graines noires rôties sont administrées en interne pour stopper les vomissements [37, 38, 39].

Elles sont également utilisées comme agent aromatisant dans les pains et les cornichons, en raison de leur très faible toxicité [40].

I.3.4. Utilisation médicinale

La *Nigella sativa* a été largement étudiée pour ses propriétés thérapeutiques : diurétique, antihypertensive, antidiabétique, anticancéreuse, immunomodulatrice, analgésique, antimicrobienne, antiparasitaire, anti-inflammatoire, spasmolytique, bronchodilatatrice, gastro-, hépato- et néphro-protectrice, ainsi qu'antioxydante. Ses graines sont traditionnellement utilisées contre la bronchite, l'asthme, la diarrhée et le rhumatisme [41].

Selon Mojtaba E. [42], des études in vitro ont montré que la *Nigella sativa* (ou "pilule noire") peut inhiber les cellules cancéreuses du sein. Par ailleurs, ses propriétés antivirales, anti-inflammatoires et immunostimulantes pourraient également contribuer à la lutte contre le COVID-19 [43].

Une étude biochimique et immunohistologique chez la souris a révélé que l'huile ou les graines de *N. sativa* améliorent la glycémie, les fonctions hépatiques et rénales, et protègent les cellules bêta pancréatiques, indiquant un effet antidiabétique potentiel [44].

I.4. Extraction solide-liquide

I.4.1. Définition

L'extraction solide-liquide consiste à transférer des composés solubles d'une

matrice solide vers un solvant liquide [45], par diffusion sans dissoudre entièrement le support [46]. Couramment utilisée pour les plantes médicinales, elle permet d'extraire huiles essentielles, flavonoïdes, ou alcaloïdes [47]. Son efficacité dépend de la nature du végétal, du solvant, de la température, du temps et de l'agitation.

I.5. Extraction des huiles essentielles

I.5.1. Définition

Selon la Pharmacopée européenne [49], une huile essentielle est un produit odorant complexe extrait d'une matière végétale définie, par entraînement à la vapeur, distillation sèche ou procédé mécanique sans chauffage, puis séparée de l'eau sans altérer sa composition.

L'extraction des huiles essentielles est une opération délicate visant à recueillir les composés volatils sans dégradation. Plusieurs méthodes, traditionnelles ou modernes, peuvent être utilisées [50].

I.5.2. Méthodes d'extraction

I.5.2.1. Extraction par Soxhlet

L'extraction par Soxhlet, mise au point par Franz von Soxhlet en 1879 [51], est une méthode continue utilisant un solvant en ébullition pour extraire des composés thermiquement stables comme les lipides ou stérols [52]. Malgré son temps et sa consommation en solvants, elle reste une méthode de référence en laboratoire [47]. Des alternatives modernes, comme l'extraction assistée par micro-ondes, ont été proposées pour pallier ses limites [47].

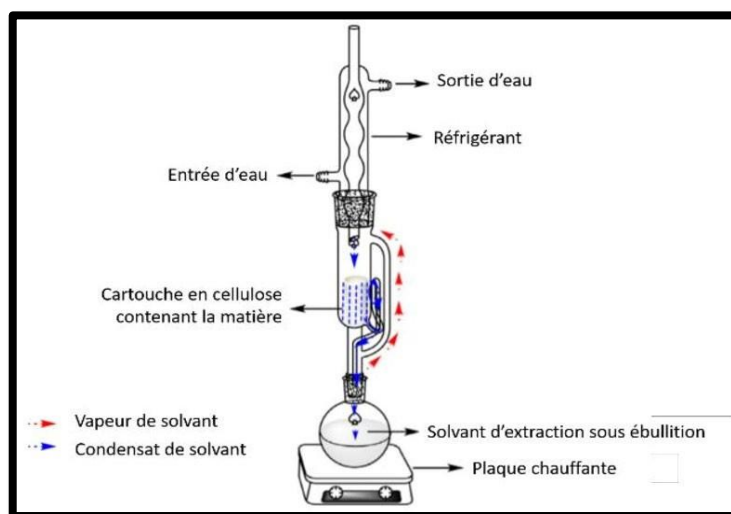


Figure I.7 : Montage utilisé lors de l'extraction Soxhlet.

I.5.2.2. Extraction par Hydrodistillation

L'hydrodistillation, selon Chemat et al. [48], est une méthode classique d'extraction des huiles essentielles, efficace pour préserver les composés thermosensibles. Elle repose sur le passage de vapeur d'eau à travers la matière végétale, suivie d'une condensation permettant de séparer l'huile de l'eau. Cette technique évite l'exposition directe à des températures élevées.

Trois variantes existent : distillation à l'eau, à la vapeur-eau et à la vapeur seule. Le processus implique chauffage, condensation, puis séparation de l'huile par différence de densité [53].

L'appareil de Clevenger, conçu par Clevenger [54], est couramment utilisé. Il permet la co-distillation et la quantification des composés volatils, en condensant les vapeurs dans un réfrigérant avant séparation dans un tube gradué [55].

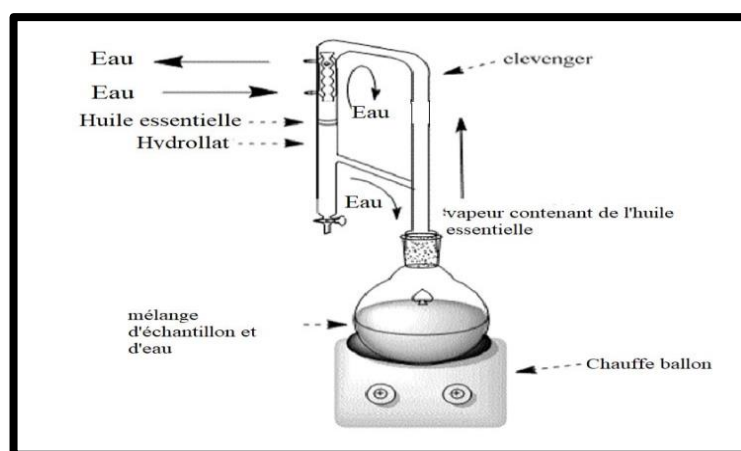


Figure I.8 : Appareil de clevenger utilisé pour l'hydrodistillation.

I.5.2.3. Extraction assisté par micro-ondes

Les micro-ondes (300 MHz à 300 GHz), notamment à 0,915 et 2,45 GHz, sont utilisées en extraction assistée par micro-ondes (EAM), une méthode introduite par Ganzler et al. et appliquée avec succès en chimie. Contrairement aux méthodes conventionnelles, l'EAM

repose sur la rupture des structures cellulaires par les ondes électromagnétiques, favorisant un transfert rapide de chaleur et de masse [56].

La SFME (Solvent Free Microwave Extraction), version moderne de l'hydrodistillation, réduit fortement la consommation d'énergie, les émissions de CO₂ et le temps d'extraction, jusqu'à neuf fois plus court [50].

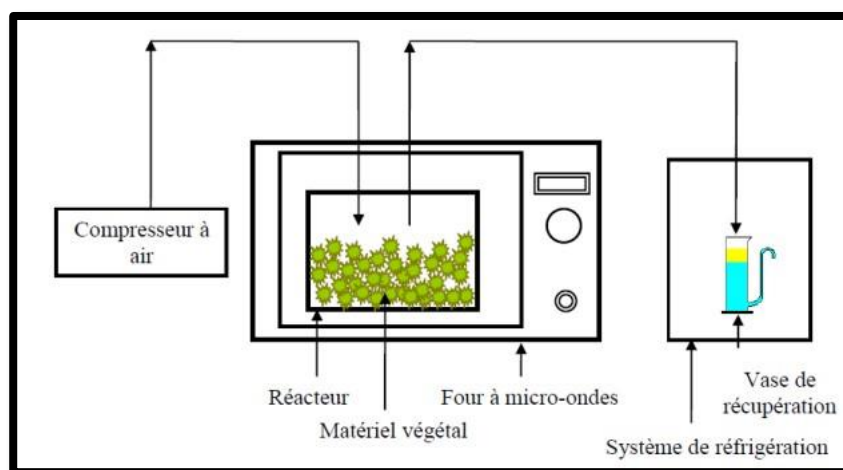


Figure I.9 : Schéma du dispositif d'hydrodistillation assistée par micro-ondes.

I.5.2.4. Extraction par fluide à l'état supercritique

L'extraction par fluide supercritique (SFE) est une méthode moderne et écologique utilisée pour extraire les huiles essentielles et composés bioactifs. Le CO₂, solvant le plus courant, est non toxique, non inflammable, peu coûteux et facilement éliminable [57]. À l'état supercritique ($\geq 31,1$ °C et 73,8 bar), il combine la pénétration d'un gaz et le pouvoir solvant d'un liquide, le rendant idéal pour extraire les molécules hydrophobes [57].

I.6. Extraction des huiles végétales

I.6.1. Définition

Selon le Codex Alimentarius [58], les huiles végétales sont des triglycérides extraits de matières végétales par pression ou extraction. Elles sont largement utilisées comme supports lipidiques naturels dans les domaines alimentaire et pharmaceutique, souvent obtenues par pression à froid ou raffinage [59].

I.6.2. Méthodes d'extraction

I.6.2.1. Extraction par pression mécanique

L'extraction mécanique, à chaud ou à froid, permet d'extraire l'huile des graines oléagineux sans solvants chimiques [60]. Selon Bockisch M. [61], la pression à froid préserve les composés bioactifs (tocophérols, stérols, acides gras insaturés), ce qui renforce la valeur nutritionnelle de l'huile.



Figure I.10 : Extraction mécanique de l'huile végétale par pression à froid [93].

I.6.2.2. Extraction par solvant

L'extraction par solvant consiste à dissoudre l'huile contenue dans les matières solides à l'aide d'un solvant, comme l'hexane, pour en séparer l'huile [62]. Cette méthode, très utilisée à l'échelle industrielle, est efficace mais soulève des préoccupations toxicologiques et environnementales [61].

I.7. Travaux récents sur l'extraction de l'huile essentielle du faux poivrier

De nombreuses études ont exploré l'extraction de l'huile essentielle de *Schinus molle* par différentes méthodes. L'hydrodistillation reste la plus utilisée, bien que des alternatives modernes comme les micro-ondes ou les solvants aient été évaluées pour améliorer rendement et qualité.

Benoaie S. [63] a obtenu un rendement de 0,25 % à partir de feuilles fraîches et 0,50 % avec des feuilles sèches, extraites par distillation à la vapeur d'eau. Volpini-Klein et al [64] ont comparé plusieurs techniques sur feuilles sèches, rapportant un rendement moyen de $1,2 \pm 0,2$ %, avec une efficacité supérieure pour l'hydrodistillation classique.

Phiri C. et al [65] ont montré que l'hydrodistillation assistée par ultrasons (HDUA) augmente le rendement ($2,33 \pm 0,21$ %) comparé à l'hydrodistillation simple ($1,91 \pm 0,27$ %).

Enfin, Pereira et al [66] ont observé un rendement saisonnier maximal de 2,28 % en mars, à partir de feuilles fraîches par hydrodistillation (3 h).

I.8. Travaux récents sur l'extraction de l'huile végétale du Nigelle

Cheikh-Rouhou S. et al [67] ont extrait l'huile fixe de graines sèches de *Nigella sativa* cultivée en Tunisie par pression à froid, sans chauffage ni solvant, avec un rendement de 28 à 34 %. De même, Ramadan M.F [68] a obtenu un rendement d'environ 33 % à partir de graines égyptiennes récoltées en mai et pressées à froid.

I.9. Micro-encapsulation

I.9.1. Définition

La micro-encapsulation consiste à entourer de minuscules particules ou gouttelettes d'un revêtement formant des capsules de quelques micromètres à quelques millimètres [69]. Ce procédé, influencé par la nature de la molécule, du matériau d'enrobage et de l'usage visé, permet de protéger l'actif, d'améliorer sa présentation ou de contrôler sa libération [70].

I.9.2. Intérêt industriel

La microencapsulation utilise divers procédés et s'applique à de nombreux secteurs : pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, textile et phytosanitaire [71].

I.9.2.1. Industrie alimentaire

La microencapsulation protège les composants alimentaires ou bioactifs fragiles (1–1000 μm , contenant 5–90 % de matière active) contre les conditions de

transformation en les enrobant d'un matériau polymère ou non polymère, permettant leur libération contrôlée [72]. Elle améliore la qualité sensorielle (goût, arôme), la sécurité alimentaire (inhibition microbienne) et stabilise les composés sensibles (acides gras, vitamines, phénols, caroténoïdes) contre la lumière, la température, le pH ou l'oxygène. Les substances souvent encapsulées incluent arômes, huiles, antioxydants, pigments, probiotiques et vitamines. Les matériaux d'enrobage varient : glucides (amidon, maltodextrine, cyclodextrine), lipides (cire, paraffine), gommes (acacia, agar) et protéines (gluten, caséine, gélatine) [72].

I.9.2.2. Industries pharmaceutiques

La microencapsulation est largement utilisée en pharmacie pour la libération contrôlée de médicaments, améliorant leur stabilité et masquant les arômes. Elle a été explorée pour administrer des peptides hydrosolubles au côlon, ces derniers étant sensibles à la chaleur et peu perméables aux membranes polymères. Le polymère poly(EA/MMA/HEMA) a montré une bonne formation de film à 40 °C, permettant une libération différée adaptée aux médicaments thermosensibles [72]. Par ailleurs, des microcapsules co-chargées en doxorubicine et héparine ont été développées avec du chitosane, afin de réduire les effets toxiques de la chimiothérapie [72].

I.9.3 Description des techniques de procédé

I.9.3.1. Coacervation

La coacervation consiste à séparer une phase liquide d'un polymère pour former une couche uniforme autour de particules en suspension. Le procédé par lots comprend trois étapes : formation, dépôt et solidification sous agitation continue. Par exemple, l'huile d'orange douce a été encapsulée par coacervation en utilisant de l'isolat de protéine de soja comme enrobant [73]. La figure I.11 présente le mécanisme d'encapsulation par coacervation.

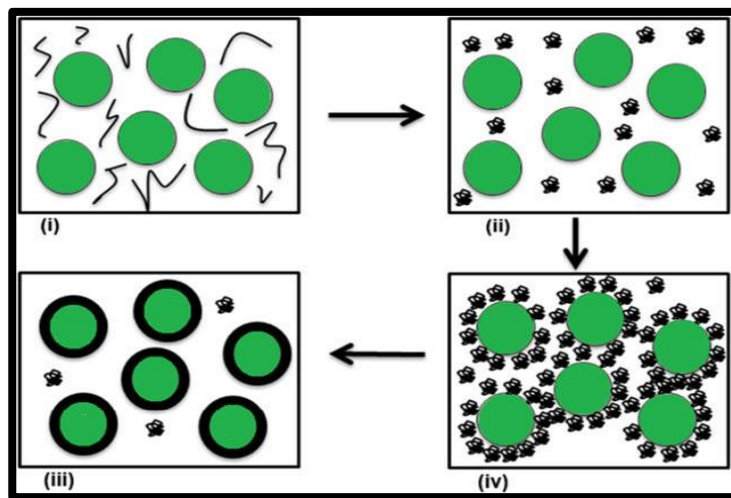


Figure I.11 : Le mécanisme d'encapsulation par coacervation.

I.9.3.2. Séchage par pulvérisation

Le séchage par pulvérisation, largement utilisé pour les aliments thermosensibles et produits pharmaceutiques, permet une évaporation rapide du solvant. Au-delà de la déshydratation, il sert aussi à encapsuler des substances actives dans une matrice protectrice inerte. Cette méthode continue et simple présente un avantage sur d'autres techniques de microencapsulation [74]. La figure I.12 présente la technique d'encapsulation par séchage par pulvérisation.

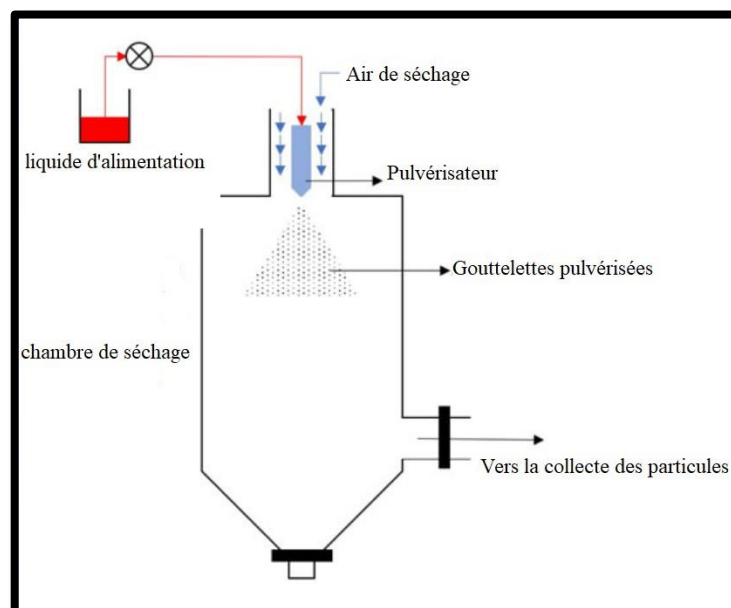


Figure I.12 : La technique de séchage par pulvérisation.

I.9.3.3. Extrusion

La technique d'extrusion, couramment utilisée pour encapsuler des composés bioactifs sensibles (huiles essentielles, probiotiques, vitamines), repose sur la formation de microcapsules par goutte-à-goutte dans un bain de gélification, souvent à base de chlorure de calcium et d'alginate de sodium [75]. Selon O. P. Bamidele [76], elle comprend quatre étapes : préparation de la solution, extrusion, gélification rapide des gouttes, puis récupération et séchage. Appréciée pour sa simplicité, son faible coût et l'absence de solvants, elle est adaptée aux domaines alimentaire et pharmaceutique.

La figure **I.13** représente le procédé d'extrusion.

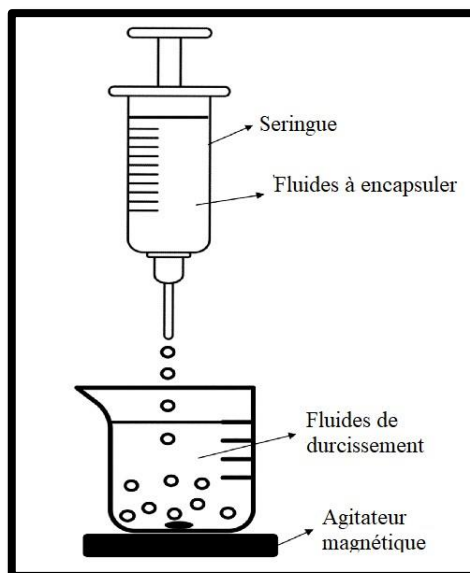


Figure I.13 : la technique d'encapsulation par d'extrusion.

I.9.3.4. Lit fluidisé / Revêtement de suspension pneumatique

Dans cette méthode, le noyau est fluidisé par de l'air tandis qu'un matériau de revêtement y est pulvérisé. Couramment utilisée pour encapsuler des nutriments (vitamines C, B, minéraux), elle s'applique à divers produits alimentaires (pâtisseries, assaisonnements, desserts) [73]. Par exemple, du bêta-carotène a été encapsulé par lit fluidisé avec de l'hydroxypropyl cellulose. La figure **I.14** représente le système du lit fluidisé.

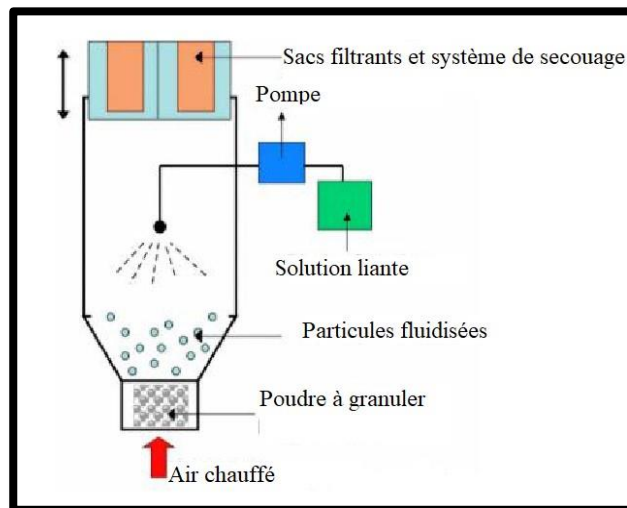


Figure I.14 : Système du lit fluidisé.

I.9.4. Procédés d'encapsulation à base d'alginate

Les biomatériaux gélifiants naturels sont largement utilisés en encapsulation pour leur biodégradabilité, biocompatibilité et absence de toxicité. L'alginate est particulièrement étudié pour sa capacité à former des hydrogels par gélification ionotrope avec des ions divalents [77]. La formation d'hydrogels repose sur la réticulation chimique ou physique de polymères hydrophiles, dont les propriétés varient selon le type et la densité de réticulation, ainsi que la composition chimique [78].

I.9.5. Microencapsulation et stabilité des huiles

I.9.5.1. L'huile végétale de Nigelle

Une étude de N. K. Mohammed et al [79] a montré que la microencapsulation par séchage pulvérisé protège efficacement l'huile de *Nigella sativa* contre l'oxydation, maintenant des niveaux plus élevés de thymoquinone et d'activité antioxydante après 24 jours à 65 °C. K. Karaman [80] a utilisé des cellules de *Saccharomyces cerevisiae* pour encapsuler l'huile, réduisant la perte de thymoquinone à 52,63 %, contre 96,78 % sans encapsulation. Palamutoğlu et al [81] ont démontré que la gélification inverse améliore significativement la stabilité oxydative de l'huile encapsulée comparée à l'huile libre.

I.9.5.2.L'huile essentielle de Faux poivrier

Bien que les études sur la microencapsulation de l'huile essentielle de *Schinus molle* soient rares, Conde Sánchez et al [82] ont utilisé le séchage par pulvérisation avec du chitosane comme encapsulant. Les résultats ont montré une amélioration notable de la stabilité de l'huile, une meilleure protection des composés volatils et une activité biologique renforcée contre *Macrosiphum euphorbiae*, suggérant une libération prolongée des composés actifs.

I.10. Conclusion

À travers cette synthèse bibliographique, nous avons mis en évidence le potentiel biologique et industriel des huiles extraites de *Schinus molle* et *Nigella sativa*, ainsi que les méthodes modernes utilisées pour leur extraction et leur valorisation. La microencapsulation se distingue comme une technique prometteuse permettant d'améliorer la stabilité, l'efficacité et la durée de conservation de ces huiles, tout en facilitant leur intégration dans des formulations alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétiques. Ces connaissances constituent une base essentielle pour la suite du travail.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

II.1. Introduction

Ce chapitre présente l'ensemble des matériaux utilisés dans cette étude, répartis en produits d'origine végétale, réactifs chimiques et matériel de laboratoire, ainsi que les méthodologies employées pour:

- L'extraction de l'huile essentielle de *Schinus molle* L,
- La formulation et la caractérisation des hyrogels à base d'alginate de sodium, incorporant soit l'huile essentielle de *Schinus molle*, soit l'huile végétale de *Nigella sativa*,
- Les méthodes de caractérisation des billes obtenus incluent la spectroscopie FTIR et diverses analyses physico-chimiques,
- La morphologie et la stabilité de billes élaborées,
- L'Etude de la cinétique du gonflement des billes préparées avec le processus de libération des huiles en fonction du pH des milieux.

II.2. Matériels

II.2.1. Produits végétaux

II.2.1.1. Matière première végétale

La matière première végétale est constituée des feuilles de *Schinus molle*. La récolte a été effectuée sur des arbres d'hauteur 3 m au niveau de l'université Blida 1 (USDB 1) en Algérie en Mars 2025.



Figure II.1. L'arbre et les feuilles de *Schinus molle* L.

II.2.1.2. Huile végétale de *Nigella Sativa L*

L'huile végétale de *Nigella Sativa L* est obtenue par pressage mécanique assisté fait et fourni par l'herboriste Mr TURKMAN. Le processus implique la séparation d'huile végétale de nigelle sous l'action des forces de compression produites par des machines spéciales appelées presses.

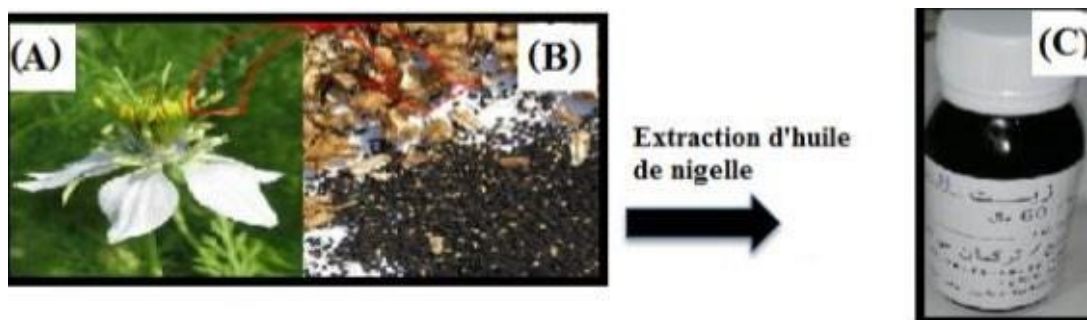


Figure II.2. Extraction de l'huile végétale de Nigelle (A : Fleurs de Nigelle, B : Grains de nigelle, C : Huile végétale de Nigelle)

II.2.1.3. Les capsules de *Nigella Sativa L*

La commande a été passée préalablement pour les capsules de nigelle, et elles ont été achetées directement auprès de « ISMAIL ARAS Phytopharma » en Turquie.



Figure II.3 : Les capsules de *Nigella Sativa L* « ISMAIL ARAS Phytopharma ».

II.2.2. Réactifs chimiques

Le tableau II.1 regroupe l'ensemble des réactifs utilisés dans ce travail.

Tableau II.1: Différents produits chimiques utilisés avec leurs propriétés

Produit	Formule Chimique	Masse Molaire (g/mol)	Pureté (%)
Acide Chlorhydrique	HCl	36,458	37
Hydroxyde de sodium	NaOH	39,997	97
Chlorure de calcium	CaCl ₂	110,98	95
Tween 80 (Polysorbate 80)	C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆	NA	99
DPPH (2,2-diphényl 1-picrylhydrazyle)	C ₁₈ H ₁₂ N ₅ O ₆	394,32	95
Méthanol	CH ₃ OH	32,04	99
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46,07	99
Alginate de sodium	(C ₆ H ₇ NaO ₆) _n	NA	98
Bromure de potassium	KBr	119,00	99
Chloroforme	CHCl ₃	119,38	99
Acide acétique	CH ₃ COOH	60,05	99
Thiosulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₃	248,18	99
Iodure de potassium	KI	166,00	99
Amidon	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	162,14	99

II.2.3. Équipements et matériel de laboratoire

Le tableau II.2 regroupe l'ensemble des matériels, verreries et appareils de laboratoires

Tableau II.2 : Equipements et matériels de laboratoire.

Verreries	Clévenger ; Ballon (1000ml) ; Réfrigérant ; Bêchers ; Fiole ; Pipettes ; Burette ; Tubes à essai stériles ; Eprouvette ; Erlenmeyer ; Entonnoir, Flacons en verre ambré.
Petits matériels	Pince laboratoire ; Micropipette ; Embouts stériles ; Verres de montre ; Boîtes de pétri ; Barreaux magnétiques ; Spatule ; Thermomètre ;
Appareils	Etuve, Balance analytique, Agitateur, Chauffe ballon, UV-Visible ; FTIR-8400 ; Bain à ultrason (Elmasonic X-tra 30 H) ; Ultra turrax (IKA T25 Digital) ; Microscope optique; pied à coulisse digital Mitutoyo ; Centrifugeuse ; Conductimètre

II.3.Méthodes

II.3.1Extraction de l'huile essentielle de *Schinus molle* L

Selon les travaux les plus récents sur l'extraction de l'huile essentielle de *Schinus molle* [27,28,19], l'appareil conventionnel utilisé pour l'extraction c'est le Clévenger. L'hydrodistillation se base sur le pouvoir que possède la vapeur d'eau à transporter l'huile essentielle (HE).



Figure II.4 : Montage de l'hydrodistillation (Clévenger).

Mode opératoire

1^{ère} étape : Préparation du Matériel

- Le système « Clévenger » est nettoyé.
- La plante fraîche est pesée et met (couper les feuilles) dans un ballon de 1 litre, après l'eau distillée est ajouté sans remplir complètement le ballon.

2^{ème} étape : Hydrodistillation

- Le système refroidissant est fixé à un support à l'aide d'une pince et d'une noix. On utilise des clips pour maintenir assemblées les deux pièces en verre.
- Faire circuler l'eau dans le réfrigérant et chauffer jusqu'à ébullition.
- Le mélange est porté à ébullition à l'aide d'une chauffe ballon pendant 2 h.

Les vapeurs chargées de l'huile essentielle passent à travers le tube vertical, puis à travers le réfrigérant où aura lieu la condensation. Les gouttelettes ainsi produites s'accumulent dans le tube. L'HE obtenue est récupérée. Elle est très parfumée de couleur transparente à jaune pâle et séparé de la phase aqueuse par décantation.

II.3.1.1 Détermination de rendement

$$R(\%) = \frac{m_{HE}}{m_F} \times 100 \dots\dots\dots (II.1)$$

R : Rendement de l'huile essentielle (%).

m_{HE}: Quantité de l'huile essentielle récupérée (masse en (g)).

m_F : Quantité de la matière végétale fraîche utilisée pour l'extraction exprimée en (g).

Lors de la phase d'extraction de l'huile essentielle à partir de la plante sélectionnée, un faible rendement a été obtenu, ce qui a limité la quantité disponible pour les étapes expérimentales suivantes. Afin de pallier ce manque, une collaboration a été engagée avec une artisane spécialisée dans l'extraction d'huiles naturelles au niveau de la Maison de l'Artisan à Ouled Yaich, Blida. Cette dernière a réalisé l'extraction selon les mêmes conditions : la plante a été récoltée au mois de mars, utilisée fraîche (moins de deux heures après la récolte), et les paramètres d'extraction ont été scrupuleusement respectés (le clévenger, le temps d'extraction). Ce recours a permis de récupérer une quantité de 15 ml de l'huile essentiel de *Schinus molle*.

II.4. Formulation de billes gélifiées

L'objectif initial de cette présente étude est de préparer deux nouvelles catégories de billes souples :

- Billes Souples BN à base d'alginate de sodium et l'huile végétal de *Nigella Sativa L.*
- Billes Souples BS à base d'alginate de sodium et l'huile essentiel de *Schinus molle L.*

II.4.1. Préparation de la solution d'alginate de sodium « Hydrogel »

Un gel est un réseau colloïdal ou polymère non fluide qui est dilaté dans tout son volume par un fluide. En raison de la large gamme de matériaux de type gel et de leur composition complexe, il reste difficile d'organiser et de classer les types de gel. Les hydrogels sont classés comme des gels « dans lesquels l'agent gonflant est de l'eau [94].

- Un volume de 100 mL d'eau distillée a été mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée, puis transféré dans un bécher propre.
- À l'aide d'une balance analytique, 4 g d'alginate de sodium ont été pesés avec précision.
- Le bécher contenant l'eau distillée a été placé sur un agitateur muni d'un barreau magnétique.
- L'alginate de sodium a été ajouté progressivement, en petites quantités, tout en maintenant l'agitation, afin d'éviter la formation de grumeaux.
- La solution a été laissée sous agitation continue pendant 24 heures à température ambiante (environ 20 °C) pour assurer une bonne homogénéisation.
- La concentration de la solution d'alginate obtenue est de l'ordre de 4% (p/p).

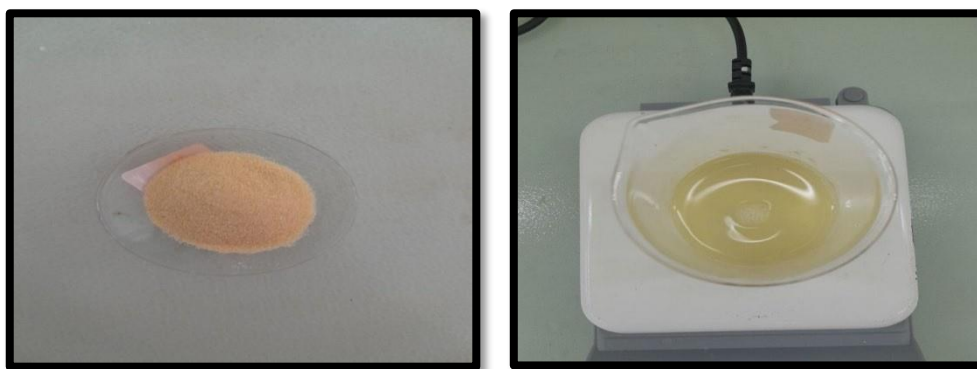


Figure II.5 : Préparation de la solution d'alginate de sodium.

Cette solution d'alginate de sodium « hydrogel » a été préparée en double, afin de permettre la formulation de deux émulsions distinctes : l'une à base d'huile végétale de *Nigella sativa* et l'autre à base d'huile essentielle de *Schinus molle*.

II.4.2.Préparation de la solution chlorure de calcium

- Une masse de 1 g de chlorure de calcium (CaCl_2) a été pesée à l'aide d'une balance analytique.
- Cette quantité a été dissoute dans 100 mL d'eau distillée, préalablement mesurée à l'aide d'une éprouvette graduée.
- Le mélange a été agité à température ambiante (environ 20 °C) à l'aide d'un agitateur jusqu'à dissolution complète du sel.

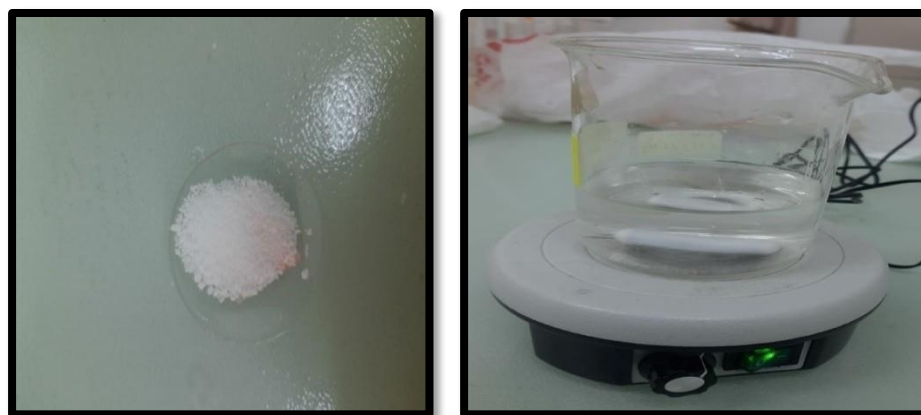


Figure II.6: Préparation de la solution chlorure de calcium.

La solution de chlorure de calcium a également été préparée afin d'être utilisée pour la gélification des deux émulsions : l'une contenant l'huile de *Nigella sativa* et l'autre l'huile essentielle de *Schinus molle*.

II.4.3.Préparation d'émulsion hydrogel / huile

Le protocole a été adapté à partir de celui proposé par H. Alkhatib et al [83] en y apportant quelques ajustements selon les besoins de notre étude :

- Le Tween 80 a été utilisé comme agent stabilisant.
- Différentes concentrations ont été testées: Tween 80 : 0,25% ; 0,5% et 1% (p/p).
- Le Tween 80 a été dissous dans la solution d'alginate pour constituer la phase aqueuse.

- La phase aqueuse a ensuite été homogénéisée avec la phase huileuse : 15% (p/p) de l'huile de Nigelle.
- L'émulsification a été réalisée à l'aide d'un Bain à ultrason (Elmasonic X-tra 30 H), dont ses Conditions : 4 cycles à 20 MHz, chaque cycle durant 15 secondes (ON), avec des pauses de 5 secondes (OFF) entre les cycles.
- Ensuite, l'émulsion a été soumise à une seconde homogénéisation à l'aide d'un homogénéiseur de type Ultra-Turrax (IKA T25 Digital) pendant 10 minutes, à une vitesse de 3400 rpm afin d'améliorer la dispersion de la phase huileuse.

Un second lot d'émulsion a été préparé selon le même protocole, en remplaçant l'huile de *Nigella sativa* par 15% (p/p) d'huile essentielle de *Schinus molle*.



Figure II.7 : Préparation d'émulsion huile dans eau.

II.4.4.Préparation des billes gélifiées

- Une burette fixée sur un support vertical a été équipée d'un ambout de diamètre interne 0,25 mm.
- Un bécher contenant la solution de gélification (chlorure de calcium, CaCl_2) a été placé sous l'ambout, sur un agitateur magnétique muni d'un barreau aimantée.
- L'émulsion a été versée dans la burette, puis le robinet a été ouvert doucement, permettant à l'émulsion de tomber goutte à goutte dans le bain de gélification sous agitation.
- Lors du contact avec la solution de CaCl_2 , les gouttes se solidifiaient immédiatement pour former des billes gélifiées homogènes.



Figure II.8 : Préparation des billes gélifiées.

II.5. Caractérisation structurale par IRTF

La figure II.9 ci-dessous illustre l'appareil utilisé pour cette analyse.



Figure II. 9: L'appareil utilisé pour l'analyse IRTF.

• Échantillons Testés

Les échantillons suivants ont été analysés par spectroscopie IRTF :

1. Emulsions (à conserver au réfrigérateur) :

- Deux émulsions : Emulsion « Hydrogel/Huile de *Nigella* : EN », Hydrogel/Huile essentielle du faux poivrier « EF ».

2. Billes gélifiées séchées :

- Billes gélifiées séchées à base d'huile de nigelle,
- Billes gélifiées séchées à base d'huile de Faux poivrier.

3. Poudre d'alginate

4. Billes d'alginate uniquement

• Préparation des Échantillons pour l'Analyse

Spectroscopie IRTF Pour les billes :

Le protocole a été adapté à partir de celui proposé par MAKOUIE et al [85] en y apportant quelques ajustements selon les besoins de notre étude :

- Chaque échantillon complètement sec a été broyé finement à l'aide d'un mortier en agate.
- Environ 1 mg de la poudre d'échantillon a été mélangé avec 150 mg de bromure de potassium (KBr) séché.
- Le mélange homogène a été introduit dans une matrice métallique adaptée.
- La pastille a été formée sous une pression d'environ 60 kPa pendant 10 minutes à l'aide d'une presse hydraulique, afin d'obtenir une pastille fine, prête pour l'analyse IRTF.

Pour les émulsions :

Nous avons suivi le protocole décrit par A. Samanta et al [86], en y apportant quelques modifications adaptées aux besoins de notre étude.

- Une petite quantité d'émulsion a été prélevée avec précaution.
- Elle a été soigneusement mélangée avec 150 mg de bromure de potassium (KBr) préalablement séché, jusqu'à obtention d'une pâte homogène.
- Le mélange obtenu a été placé dans une matrice métallique adaptée.
- La matrice a été soumise à une pression d'environ 60 kPa pendant 10 minutes à l'aide d'une presse hydraulique.
- Une pastille fine a ainsi été formée, convenant à l'analyse en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

II.6. Indice de peroxyde

Selon la pharmacopée européenne (La méthode AOCS) [85], L'indice de peroxyde I_p est le nombre qui exprime en milliéquivalents d'oxygène actif la quantité de peroxyde contenue dans 1000 g de substance, Dans une fiole conique de 250 ml à bouchon rodé, on a introduit 3,00 g de la substance à examiner (mg). Puis, ajouter 10 ml d'un mélange de 2 volumes de chloroforme et de 3 volumes d'acide acétique. Ensuite, agiter jusqu'à dissolution de l'échantillon et ajouter 0,5 ml de solution saturée d'iodure de potassium (KI). Enfin, conserver pendant exactement 1 min, puis ajouter 10 ml d'eau et 0.5 ml de la solution d'amidon.

Titrez par le thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01 N ajouté lentement, sans cesser d'agiter, jusqu'à ce que la coloration bleu ait presque disparu. Continuez le titrage en agitant énergiquement jusqu'à disparition de la coloration (V_2 ml de thiosulfate de sodium 0,01 M). Effectuez un essai à blanc dans les mêmes conditions.

$$IP = \frac{(S-B) \times 1000}{W} \dots\dots\dots \text{II.2}$$

N : la normalité du thiosulfate de sodium.

S : le volume de la solution de thiosulfate de sodium pour l'échantillon.

B : le volume de la solution de thiosulfate de sodium pour l'essai à blanc.

W : le poids de l'échantillon en grammes.

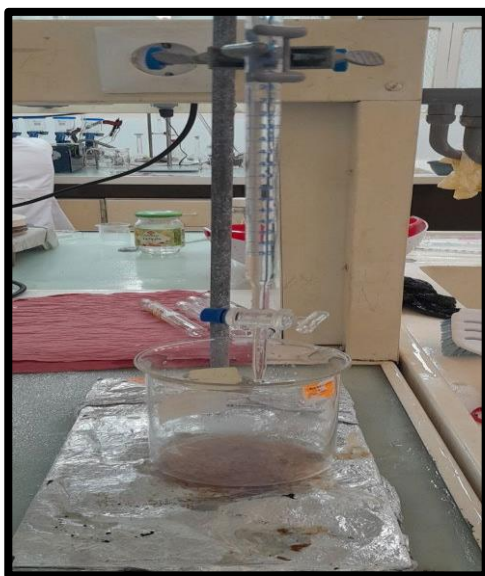


Figure II.10 : Test de l'indice de peroxyde.

II.7. Effet antioxydant

- **Huile végétale de nigelle**

Le protocole utilisé pour ce test est basé sur la méthode décrite par Nameer Khairullah Mohammed et al [87]. La solution de DPPH a été préparée fraîchement au moment où elle était nécessaire en diluant 2,5 mg de DPPH dans 100 ml de méthanol.

Ensuite, le mélange de différentes quantités de NSO et 4 ml de DPPH méthanolique a été préparé dans des tubes à essai en verre. Après 30 minutes d'incubation dans l'obscurité et à température ambiante (25 °C), l'absorbance a été mesurée à 515 nm, la longueur d'onde d'absorbance maximale du DPPH ayant été notée avec un lecteur UV-Vis. Un essai à blanc ou témoin a été réalisé en appliquant des étapes similaires à une solution sans le matériau testé. L'absorbance a été enregistrée comme A. L'activité d'inhibition des radicaux libres de toutes les solutions a ensuite été calculée en pourcentage d'inhibition sur la base de l'équation suivante :

$$\% \text{Inhibition} = \frac{A-B}{A} \times 100 \dots \dots \dots (\text{II.3})$$

A : Absorbance du témoin.

B : Absorbance de l'échantillon.

Les activités anti-oxydantes des composés testés ont été exprimées en IC₅₀, qui est représentée par la quantité de composés antioxydants qui a provoqué 50 % de inhibition des radicaux DPPH pendant la durée de la période de temps définie.

- **Huile essentielle du Faux poivrier**

Le protocole utilisé pour ce test est basé sur la méthode décrite par Martins et al [88].

Dans des tubes à essai, 1 ml de DPPH à 0,1 mM dans l'éthanol (Dissout 3,94 mg de DPPH dans 100 mL de l'éthanol) a été ajouté à 50 µl de chaque aliquote d'HE préalablement dissoute dans l'éthanol, dans une gamme de concentrations allant de 2 à 128 mg/ml. Un échantillon témoin utilisant de l'éthanol au lieu de l'HE a été préparé. Après une incubation de 30 minutes à température ambiante, dans l'obscurité, l'absorbance a été mesurée à 490 nm à l'aide d'un spectromètre UV-Vis. L'acide ascorbique, un antioxydant naturel, a été utilisé comme composé de référence (0,05–1 mg/ml). Les mesures ont été effectuées en triplicata pour chaque expérience. L'activité

anti-oxydante a été calculée selon l'équation (II.3).



Figure II.11 : Test de l'effet antioxydant des huiles.

II.8. Caractérisation des émulsions

II.8.1. Etude de la morphologie

La morphologie de l'émulsion a été étudiée à l'aide d'un microscope optique équipé d'un objectif à grossissement ($\times 10$ et $\times 40$). Des gouttelettes d'huile dispersées dans la matrice d'alginate ont été visualisées afin d'évaluer l'homogénéité et la taille des particules. Les observations ont été effectuées à température ambiante.

La figure II.10 ci-dessous illustre le microscope optique ayant servi à l'observation morphologique des deux émulsions.



Figure II. 12 : Microscope optique utilisé pour l'étude morphologique de l'émulsion.

II.8.2. Etude de la stabilité d'émulsion

La stabilité d'une émulsion est influencée par divers phénomènes physico-chimiques susceptibles d'entraîner sa déstabilisation au fil du temps. Les principales formes d'instabilité identifiées dans la littérature scientifique sont les suivantes :

- **La floculation** est l'agrégation réversible des gouttelettes sans fusion. Elles restent distinctes mais s'agglomèrent sous l'effet de forces attractives [88].
- **Le crémage** se produit lorsque les gouttelettes montent à la surface, tandis que **la sédimentation** a lieu lorsqu'elles descendent, en raison de la différence de densité entre les phases [89].
- **La coalescence** est la fusion irréversible de gouttelettes voisines, menant à une croissance des gouttes et à la séparation de phase [90].
- **Le mûrissement d'Ostwald** est un processus par lequel les petites gouttelettes se dissolvent et se redéposent sur les plus grosses, modifiant la taille moyenne des gouttelettes [91].
- **L'inversion de phase** est le passage d'une émulsion huile-dans-eau (H/E) à eau-dans- huile (E/H), ou inversement, souvent déclenché par un changement de composition ou température [88].

La préparation de ce test a nécessité trois échantillons (trois émulsions à base d'huile de Nigelle), élaborés selon le protocole que nous avons précédemment exposé, et ce, à des concentrations de Tween 80 de : 0,25% (E1) ; 0,5% (E2) ; 1% (E3).

La stabilité relative de l'huile dans l'émulsion aqueuse est évaluée en étudiant la stabilité cinétique de la crème. Les informations sur l'étendue de l'agrégation des gouttelettes dans une émulsion peuvent être fournies par l'indice de crémage, où plus l'agrégation est grande, plus les flocons sont grands et plus rapide le crémage.

Les échantillons ont été transférés dans des tubes à essais en verre clair (10 ml d'émulsion) et scellées correctement pour éviter l'évaporation.

Les émulsions ont été maintenues à température ambiante (20°C) et la formation de toute limite de crémation a été surveillée en fonction du temps [95].

Une photographie de toutes les émulsions après stockage à température ambiante a été prise pour évaluer la séparation de phase de l'émulsion entre une couche de crème

supérieure et la couche de sérum inférieure.

Ensuite, quantitativement, la quantité de crème était mesurée en millimètres à l'aide d'une règle précise. La hauteur totale de l'émulsion (HT) et la hauteur de la couche aqueuse inférieure (HS) ont été prises et présentées comme indice de crémage selon l'équation ci- dessous :

$$IC(\%) = \frac{Hs}{Ht} \times 100 \dots\dots\dots(II.4)$$

Vue la petite qtt d'huile essentielle de *Shinus molle*, la formule optimale de l'émulsion à base d'huile de *Nigella* a été utilisé pour la formulation des billes gélifiées à base de *Shinus molle*.

Pour confirmer la stabilité des deux émulsions choisis après l'étude cinétique de l'indice de crémage, un autre test a été élaboré selon le protocole d'Azad et al [12].

Les émulsions Hydrogel/Huile de *Nigella* « EN », Hydrogel/Huile essentielle du faux poivrier « EF » préparés selon la méthode de préparation d'émulsion (E3) ont été centrifugées à 4 000 tr/min pendant 5 min. La stabilité de l'émulsion (ES) a été calculée en fonction de la position de l'interface de séparation de phases à l'aide de l'équation suivante.

$$ES = \frac{V_{emul}}{V_{initial}} \times 100 \dots\dots\dots(II.5)$$

V_{emul} est le volume de l'émulsion restante après centrifugation.

$V_{initial}$ est le volume de l'émulsion initiale.



Figure II. 13 : Le dispositif du test de stabilité d'émulsion.

II.8.3. Détermination de la conductivité

D'après Palamutoğlu et al [81], la conductivité des émulsions préparées lors des essais préliminaires a été déterminée à l'aide d'un conductimètre.



Figure II.14 : Test de la conductivité.

II.9. Caractérisation des billes gélifiées

II.9.1. Rendement des billes gélifiées

Selon Azad.A et al [12], le pourcentage de rendement des billes a été déterminé selon l'équation suivante :

$$\text{Rendement des billes} = \frac{\text{Quantité des billes récupérées (g)}}{\text{Quantité d'émulsion initialement utilisé (g)}} \times 100 \dots \dots \dots (\text{II.6})$$

II.9.2. Analyse de l'uniformité du poids des billes

Selon Azad.A et al [12], pour évaluer l'uniformité du poids des billes, 30 billes ont été prises et pesées avec précision à l'aide d'une balance analytique. Le poids des billes a été exprimé en valeurs moyennes de 30 déterminations.

Le coefficient de variations a ensuite été calculé selon l'équation suivante [96] :

$$Cv = \frac{\sigma}{\mu} \times 100 \dots \dots \dots (\text{II.7}) ; \text{ avec } \mu = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \dots \dots \dots (\text{II.8})$$

Où :

x_i : représente chaque point de donnée, et n est le nombre total de points de données.

μ : représente La moyenne arithmétique des échantillons.

σ : représente l'écart-type de l'ensemble de données.

II.9.3. Taille et forme des billes gélifiées

Les diamètres moyens des billes gélifiées sont estimés à l'aide d'un pied à coulisse digital.

Les échantillons qui seront testés sont divisés en deux groupes :

- Le premier groupe: correspond à des billes simplement essuyées avec du papier absorbant avant d'être mesurées.
- Le second groupe: est constitué de billes qui ont été séchées complètement à l'air libre jusqu'à obtention d'un poids constant.

Pour chaque groupe, les valeurs adoptées correspondent aux moyennes obtenues sur des lots de 10 billes gélifiées.

Le facteur de sphéricité (FS) des billes (séchées et non séchées) est calculé comme suit :

$$FS = \frac{D_{max} - D_{per}}{D_{max} + D_{per}} \dots \dots \dots (II.9)$$

Où : D_{max} est le diamètre maximal passant par le centroïde d'une bille (mm), et D_{per} est le diamètre perpendiculaire au D_{max} passant par le centroïde de la bille (mm).

- Un FS de zéro représente une sphère parfaite, tandis qu'un FS plus élevé indique une plus grande distorsion de la forme.
- De plus, une bille avec un $FS \leq 0.05$ est considérée comme une bille sphérique. [12]

La figure ci-après représente le pied à coulisse digital Mitutoyo employé pour les mesures.



Figure II.15: Instrument de mesure : pied à coulisse digital.

II.9.4. Mesure de la densité des billes (masse volumique)

Les masses volumiques moyennes des billes gélifiées ρ sont déterminées à partir d'une moyenne de trois expériences par gravimétrie à l'aide d'une balance analytique et des fioles jaugées selon le protocole suivant :

La procédure consiste à mettre 2.5 g de billes gélifiées dans chaque fiole jaugée de volume V (25 mL).

La masse volumique des billes est déterminée par la formule suivante:

$$\rho_{\text{billes}} = \frac{(m_3 - m_2)}{(m_3 - m_4)} \dots\dots\dots (\text{II.10}) ; \text{ Avec: } \rho_{\text{liquide}} = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \dots\dots\dots (\text{II.11})$$

Où les paramètres suivants représentent:

m_1 : Masse de la fiole vide de 25 mL (g).

m_2 : Masse de la fiole pleine de liquide (eau distillée) jusqu'au trait de jauge(g).

m_3 : Masse de la fiole contenant l'eau distillée et les billes (g).

m_4 : Masse de la fiole contenant l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et les billes (g)



Figure II.16 : Mesure de la densité des billes.

II.9.5. Mesure de la teneur en eau

Les teneurs en eau sont obtenues en effectuant des pesées pour chaque type de billes gélifiées (à base de nigelle et à base de faux poivrier) avant et après le séchage

dans une étuve à température constante égale à 105 ± 1 °C.

Il est important de noter que toutes les billes sont séchées au préalable avec du papier absorbant avant chaque pesée, afin d'éliminer l'eau superficielle.

La cinétique de perte en eau est étudiée en mesurant la masse des billes à différents moments au cours du séchage, jusqu'à ce que la masse devienne stable.

Le pourcentage de perte en eau est ensuite calculé selon la formule suivante :

$$\text{La teneur en eau \%} = \frac{m_h - m_s}{m_s} \dots\dots\dots(\text{II.12})$$

Dont :

m_h : Masse initiale des billes humides (g).

m_s : Masse finale des billes séchées à 105 ± 1 °C (g).

La figure suivante montre la forme des billes avant et après le séchage.



Figure II.17 : Forme des billes avant et après le séchage.

II.9.6. Indice de gonflement et de dégradation des billes

Pour réaliser ce test on a suivi la méthode d'Azad et al [12] en y apportant certaines modifications afin de l'adapter à notre étude, le comportement de gonflement des billes chargées en huile de nigelle et en huile de *Faux poivrier* ont été mesuré selon le pourcentage de gain de poids dans trois milieux aqueux différents simulant les différents segments du tractus digestifs :

- Solution tampon pH 1,2
- Solution tampon pH 6,8

- Solution tampon pH 8

Un échantillon de 100 mg de billes d'alginate sèches a été immergé dans 50 mL de solution tampon à pH 1,2. À des intervalles de 10 minutes pendant une durée totale de 2 heures, les billes ont été retirées, égouttées à l'aide d'un papier absorbant, puis pesées avec précision. À l'issue de cette première phase, les mêmes billes ont été transférées dans une solution tampon à pH 6,8, et le protocole de pesée a été répété dans les mêmes conditions temporelles. Enfin, les billes ont été déplacées dans un troisième milieu tamponné à pH 8, où la même procédure a été appliquée durant 2 heures supplémentaires.

L'équation suivante a été utilisée pour déterminer le pourcentage d'indice de gonflement :

$$\text{Indice de gonflement} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \dots\dots\dots(\text{II.13})$$

W_0 : le poids initial des billes sèches.

W_t : le poids des billes gonflées au temps t.

II.9.7. Etude de la stabilité des billes

Le protocole utilisé pour ce test est basé sur la méthode décrite par Palamutoğlu et al [81], mais avec certaines modifications.

Des billes d'huile de Nigelle et d'huile de Faux poivrier (1,5 g) ont été placées dans des flacons sombres scellés et incubées à 65 °C pendant 4 jours. Des analyses (Test de l'effet antioxydant pour les billes de faux poivrier et le test de l'indice de peroxyde pour les billes de nigelle) ont été effectuées avant l'incubation (jour 0) et après 4 jours. De l'huile de graines de nigelle, en quantité équivalente à celle contenue dans les capsules, a également été analysée.

II.10. Conclusion

En résumé, ce chapitre a posé les fondations méthodologiques de notre recherche. Nous avons décrit en détail les méthodes de préparation des huiles avec les émulsions hydrogel/huile. Ainsi, la formulation des billes gélifiées, et les techniques de caractérisation employées. L'extraction par hydro distillation a permis d'obtenir l'huile essentielle de *Schinus molle L.*

En outre, les billes gélifiées ont été préparées avec succès en utilisant l'alginate de

sodium et les deux types d'huiles. L'analyse structurale IRFT, la caractérisation physico- chimique et l'étude de la stabilité ont été mises en œuvre pour étudier les propriétés des huiles et des formulations. Ces protocoles rigoureux et détaillés assurent la reproductibilité, la fiabilité des résultats obtenus, et permettent une analyse comparative précise des propriétés des huiles et des billes gélifiées. Afin d'utiliser les billes élaborés à l'échelle commerciale.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au cours de notre étude, ainsi que leur interprétation. L'objectif est d'évaluer l'efficacité du processus d'encapsulation d'huiles végétales (NS et SM) dans une matrice d'alginate de sodium, et d'analyser les propriétés physico-chimiques, antioxydants et structurales des microcapsules obtenues.

Les résultats sont organisés en plusieurs parties : caractérisation structurale par spectroscopie IRFT, détermination de l'indice de peroxyde, analyse de l'activité antioxydant, caractérisation des émulsions, et évaluation des propriétés physiques des billes gélifiées (rendement, morphologie, stabilité, gonflement, etc.). Une attention particulière est portée à la comparaison entre les deux huiles testées, afin d'identifier les spécificités de chaque système encapsulé. L'analyse des données est accompagnée de comparaisons avec la littérature afin de valider la qualité de notre méthodologie et d'évaluer la pertinence des résultats.

III.2. Rendement d'extraction des huiles :

Le rendement en huile de *Nigella sativa* L. et de *Schinus molle* est de 14 % et de 0,83 % respectivement.

Les rendements obtenus dans cette étude sont inférieurs à ceux rapportés dans la littérature pour les deux huiles. Cela pourrait s'expliquer par des conditions expérimentales différentes (température, durée, temps de récolte) et la qualité des matières premières.

III.3. Résultats de la caractérisation structurale par IRTF

L'analyse par IRFT de différents échantillons (alginate de sodium à l'état poudre, billes d'alginate préparées uniquement à partir de l'alginate de sodium (AB), billes d'alginate avec le Tween 80 (AT), billes d'huile de (NS) et billes d'huile de (SM)) a donné les spectres suivants :

Alginate de sodium

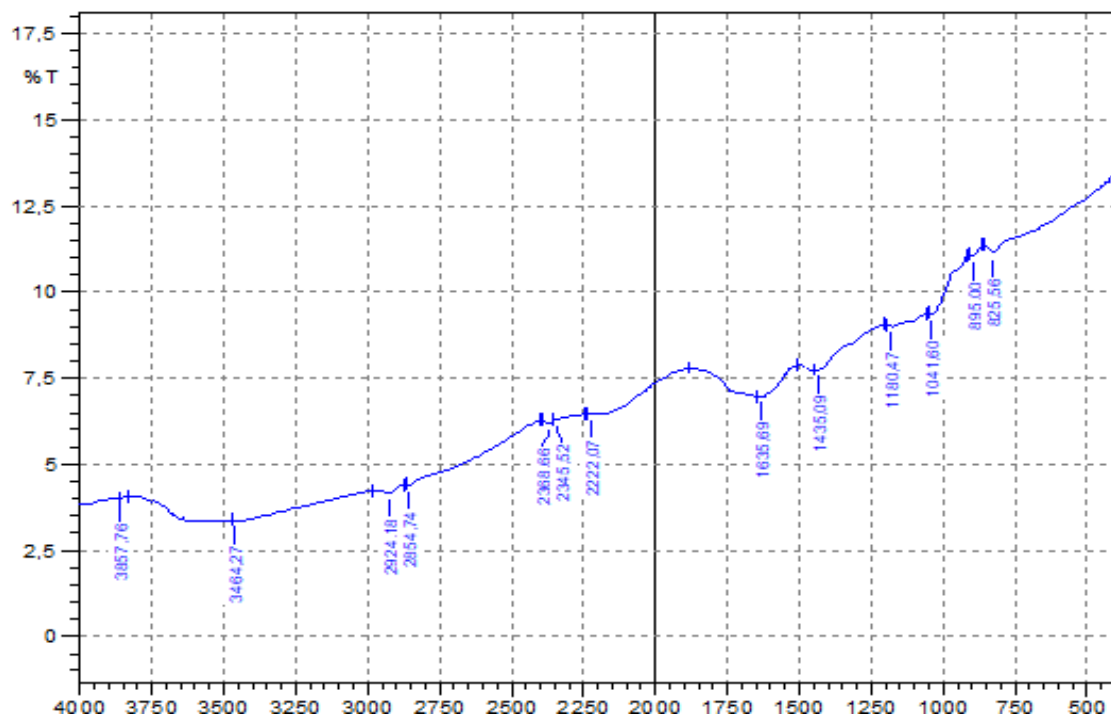


Figure III.1. Spectre IRTF de l'alginate de sodium utilisée.

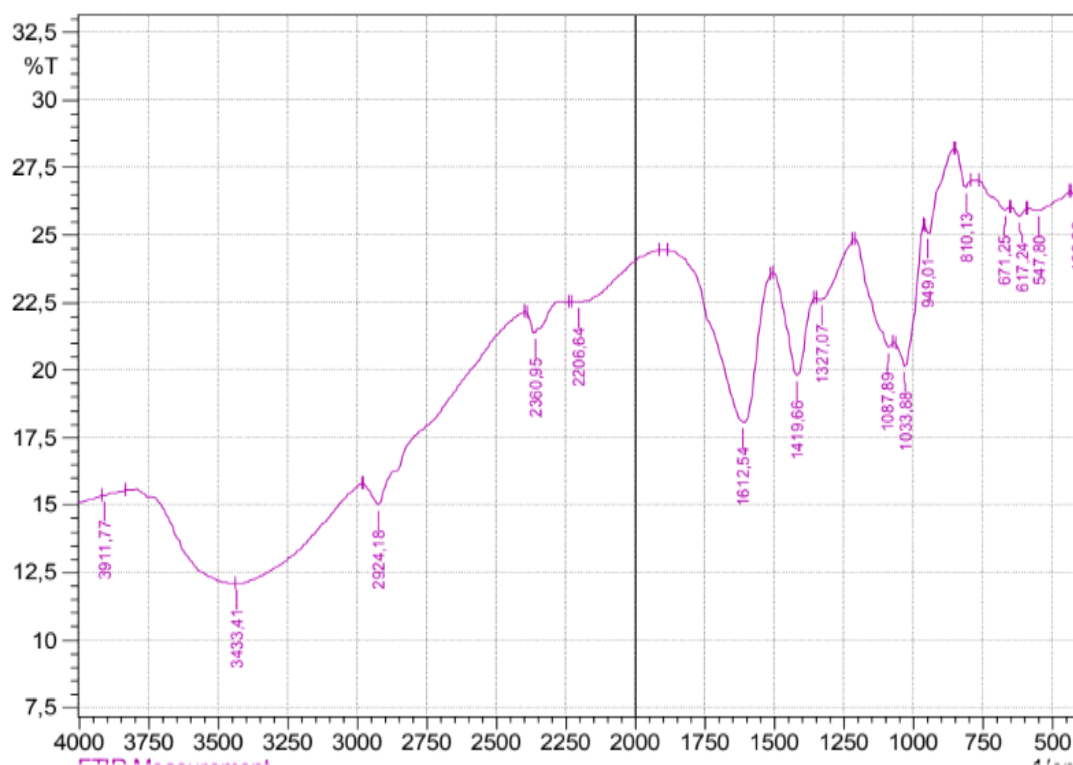


Figure III.2 : Spectre IRTF d'alginate de sodium de littérature [96].

A.B

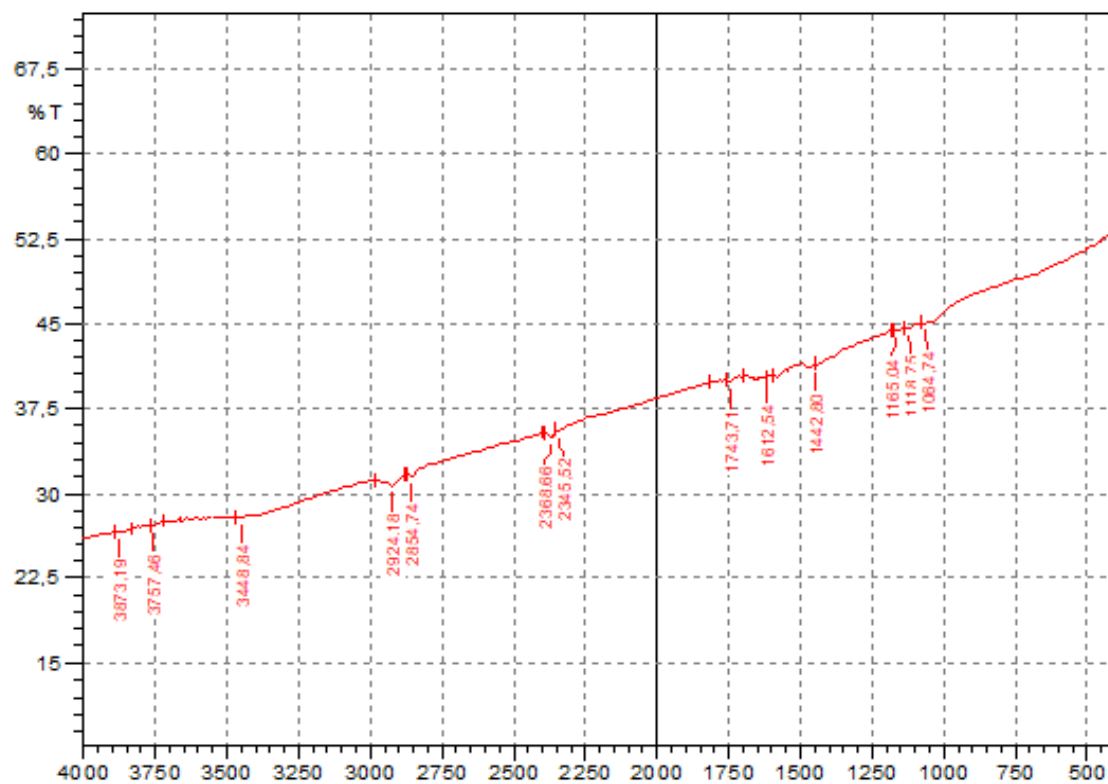


Figure III.3. Spectre IRTF des billes d'alginate (AB).

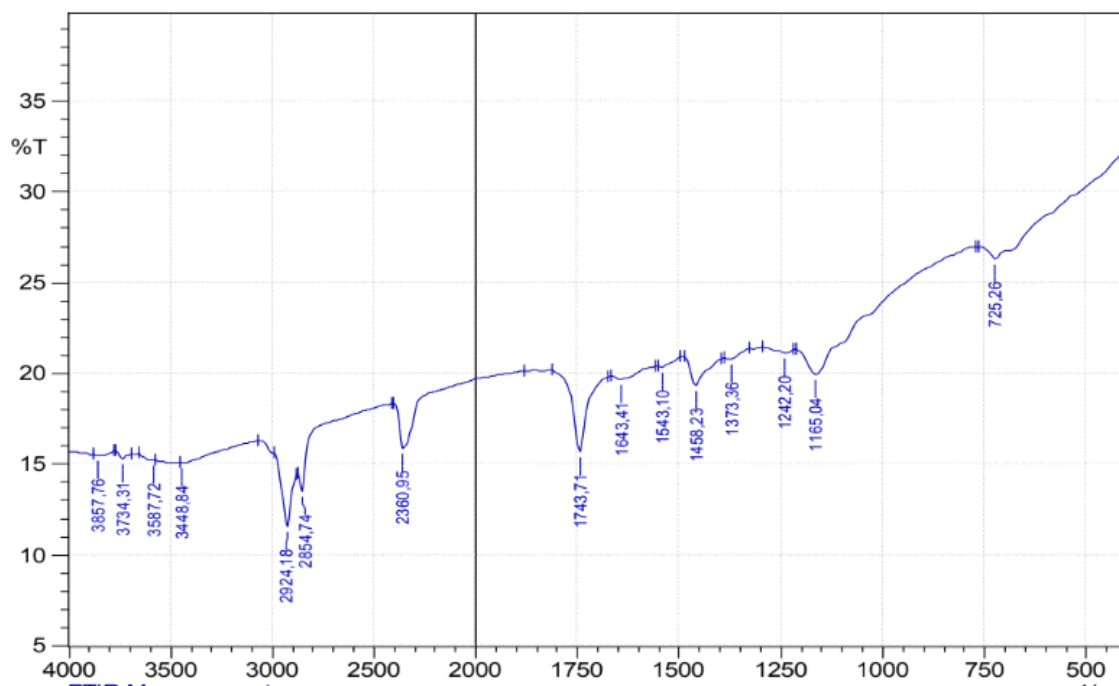


Figure III.4 : Spectre IRTF des billes d'alginate issu de la littérature [96].

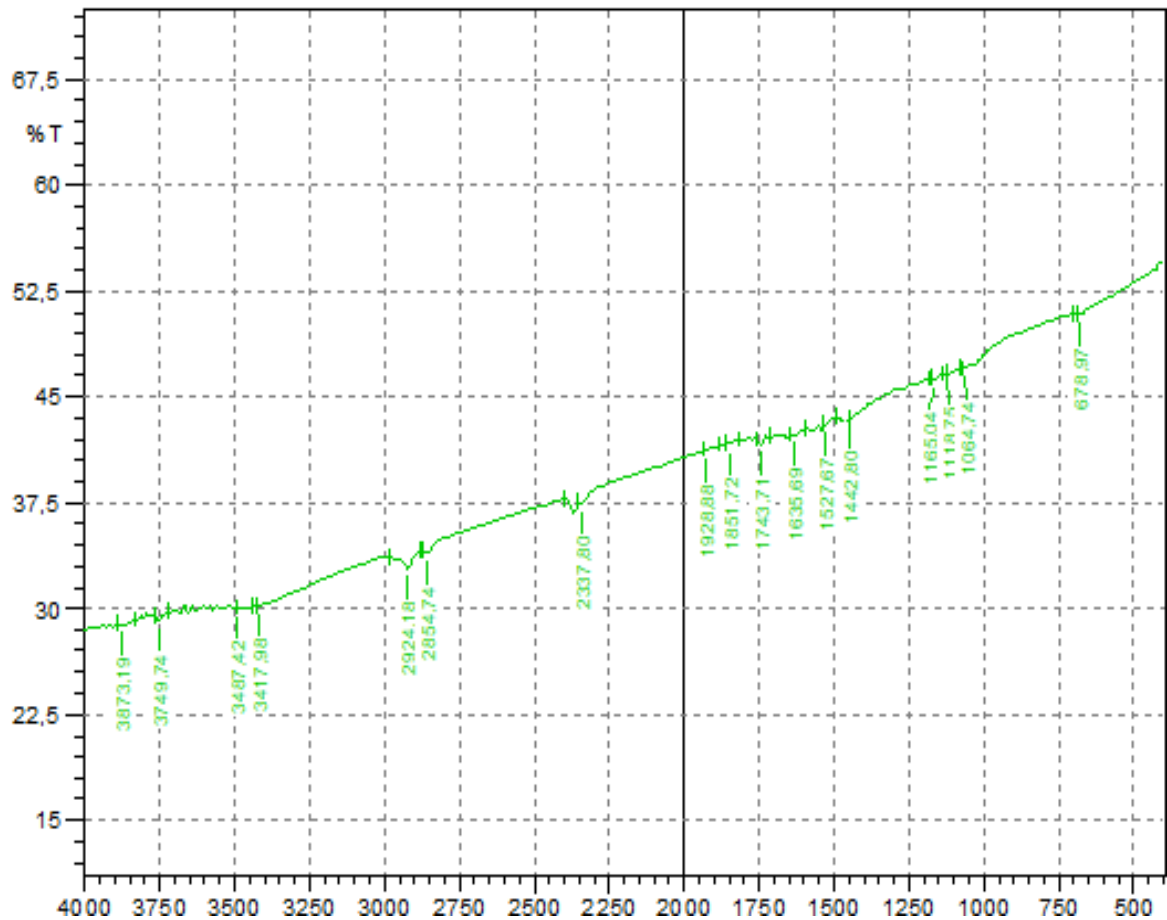


Figure III.5. Spectre IRTF des billes d'alginate avec le Tween 80 (AT).

- Le spectre de l'alginate de sodium montre les bandes typiques : O–H ($3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$), C–H ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$), COO^- (1600 et 1400 cm^{-1}), et C–O ($1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$), caractéristiques de sa structure polysaccharidique.
- Les billes d'alginate (AB) conservent ce profil, indiquant la stabilité de la structure chimique après gélification ionique au calcium. Les variations d'intensité sont dues à la réticulation.
- Les spectres obtenus concordent bien avec les références (O–H à $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, COO^- à 1595 et 1408 cm^{-1}), confirmant la conservation de la structure après gélification.
- Le spectre des billes AT (alginate + 1 % Tween 80) montre des modifications dans la région $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, témoignant de l'incorporation du tensioactif dans la matrice, ce qui peut favoriser l'encapsulation de composés lipophiles.

NS+EMULSION

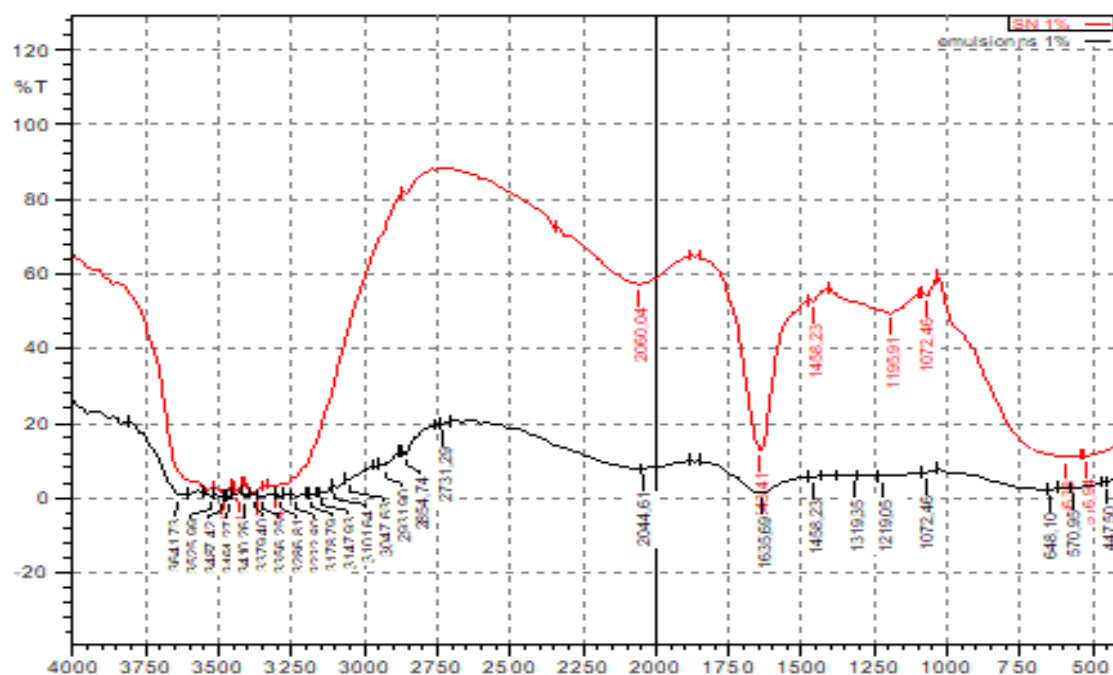


Figure III.6. Spectre IRTF NS+ EMULSION d'émulsion (Noir) et des billes (Rouge) d'huile de NS.

SM+EMULSION

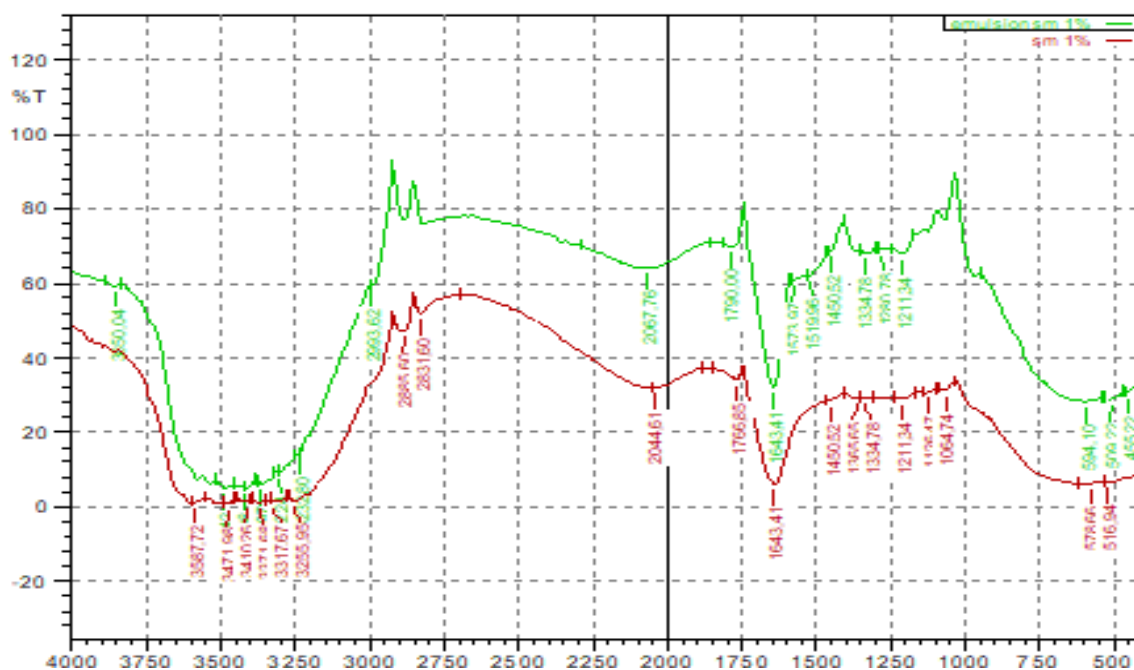


Figure III.7. Spectre IRTF SM+ EMULSION d'émulsion (Vert) et des billes (Rouge) d'huile de SM.

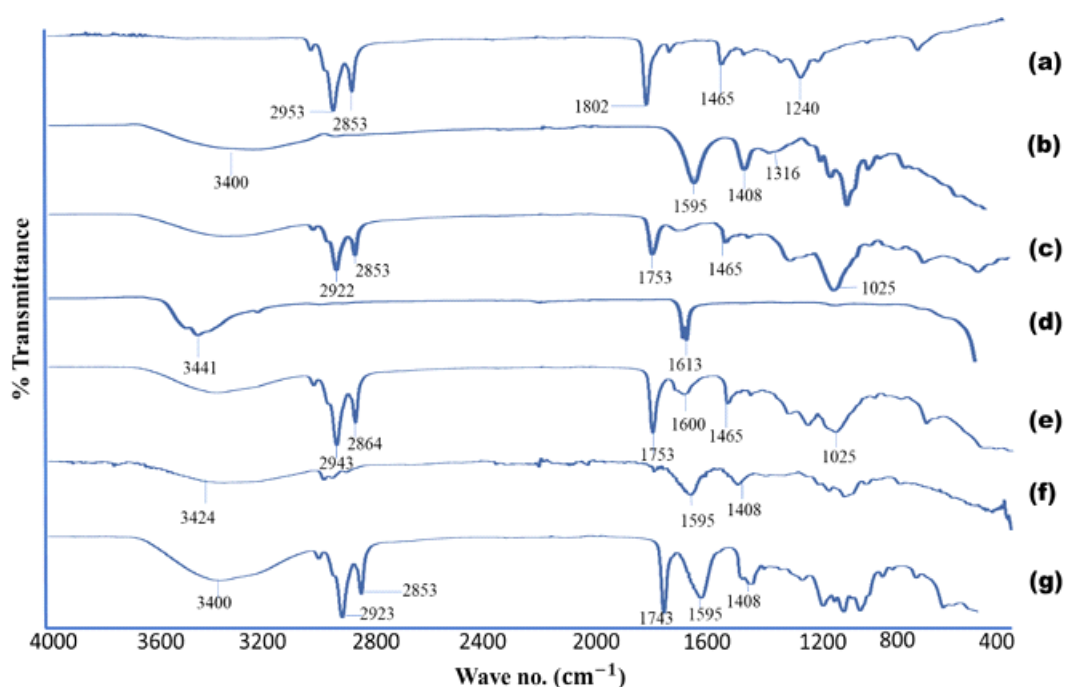


Figure 5. Showing the ATR-FTIR spectra of (a) BSO, (b) sodium alginate, (c) lecithin, (d) calcium chloride, (e) BSO-free beads, (f) alginate-BSO beads, (g) physical mixture of all ingredients.

Figure III.8. Spectre IRTF des billes d'huile de nigelle (f) [12].

- Les spectres NS+EMULSION et SM+EMULSION montrent des profils distincts, révélant la complexité des systèmes multi-composants. Les bandes à 2800–3000 cm^{-1} (C–H des chaînes grasses) et celles de l'alginate confirment l'encapsulation des huiles essentielles.
- Les différences entre NS+EMULSION et SM+EMULSION s'expliquent par la composition chimique propre à chaque huile, influençant leur interaction avec l'alginate et les propriétés du système encapsulé.
- Le spectre NS+EMULSION présente des similarités marquées avec le spectre (f) de la littérature :
 - Bande O–H vers 3424 cm^{-1}
 - C–H à 2923 et 2853 cm^{-1}
 - COO^- à 1595 et 1408 cm^{-1}

Bien qu'aucune étude antérieure ne rapporte l'encapsulation d'huile de Schinus molle (SM) dans l'alginate, l'intensification des bandes lipophiles, la stabilité des bandes de l'alginate, et les interactions observées valident l'incorporation réussie.

Ces résultats montrent que l'intégrité structurale de l'alginate est préservée et

que les composés actifs sont bien encapsulés. Les variations spectrales mineures s'expliquent par les conditions expérimentales spécifiques et confirment la compatibilité des systèmes pour des applications de libération contrôlée

III.4. Indice de peroxyde

Selon la pharmacopée européenne (La méthode AOCS) les résultats obtenus sont les suivants:

Tableau III.1 : Les valeurs d'Indice de peroxyde pour les billes sèches et humides et les huiles de NS.

I.P.B.H (NS) (m.eq/kg)	0,5
I.P.B.S (NS) (m.eq/kg)	3
I.P.B.S.S (NS) (m.eq/kg)	68
I.P.H.A (NS) (m.eq/kg)	19 ,6
I.P.H (NS) (m.eq/kg)	13,6

- I.P.B.H : Très faible, indiquant des graines humides fraîches et bien conservées.
- I.P.B.S : Acceptable, mais montre un début d'oxydation probablement lié au séchage ou à l'exposition à l'air.
- I.P.B.H & I.P.B.S : Inférieurs à 10, donc conformes aux normes [92].
- I.P.B.S.S : Très élevé, signe d'oxydation avancée due à un mauvais stockage ou un produit ancien.
- I.P.H.A : Forte hausse due à la chaleur, montrant la sensibilité de l'huile au chauffage.
- I.P.H : Oxydation déjà présente à l'état frais, suggérant une mauvaise extraction ou conservation.
- I.P.B (SM) = 0 : Concorde avec la littérature, montrant une stabilité élevée grâce à la richesse en antioxydants naturels (monoterpènes, composés phénoliques).

III.5. Effet antioxydant

Les résultats de ce test sont positifs car il y a un changement de couleur de solution de violet à jaune.



Figure III.9 : Test de l'effet antioxydant : Changement de la couleur.

D'après les calculs (Inhibition en %) on a tracé les courbes suivants :

Pour les billes :

- **Bille de SM :**

Le graphe de la Figure III.10 montre l'évolution de l'inhibition en fonction de la concentration (C), pour bille de SM.

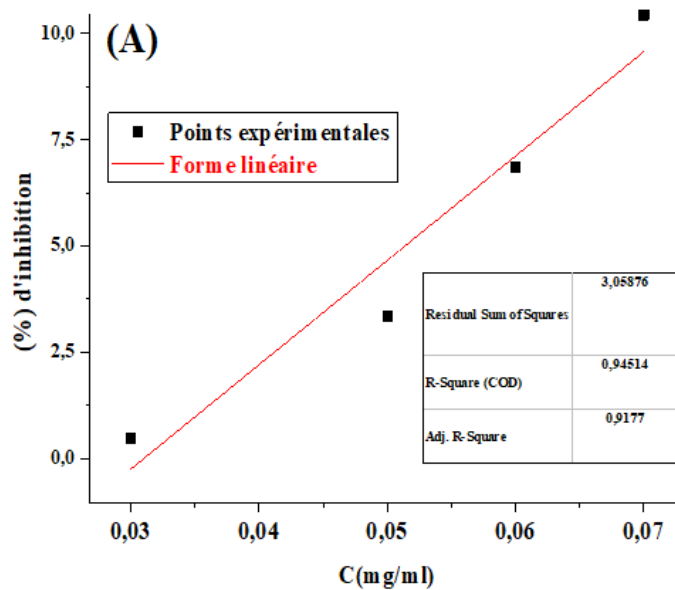


Figure III.10 : Courbe représente l'inhibition des billes se schinus en fonction de concentration.

- Les billes de SM présentent une activité antioxydante dose-dépendante : plus la

concentration augmente, plus l'effet inhibiteur et le pouvoir antioxydant s'intensifient Bille de NS.

Le graphe de la Figure III.11 montre l'évolution de l'inhibition en fonction de la concentration (C), pour bille de NS.

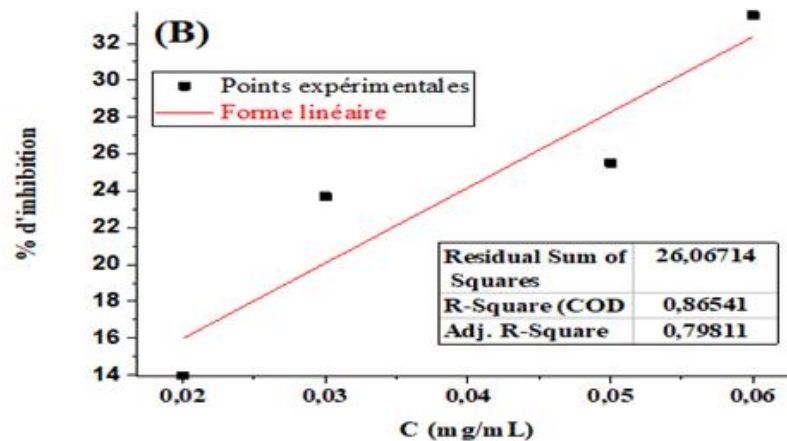


Figure III.11 : Courbe représente l'inhibition des billes de Nigella en fonction de concentration.

- Les billes de NS montrent un bon effet antioxydant croissant jusqu'à 0,04 mg/L, au-delà duquel l'effet tend à se stabiliser.

Comparaison avec Bille SM (graphique précédent) :

- bille de NS est plus efficace à faible concentration, mais bille de SM pourrait avoir un effet plus fort à haute concentration.

Pour les huiles :

- **Huile essentiel de SM**

le graphe de la Figure III.12 montre l'évolution de l'inhibition en fonction de la concentration (C), pour huile de SM.

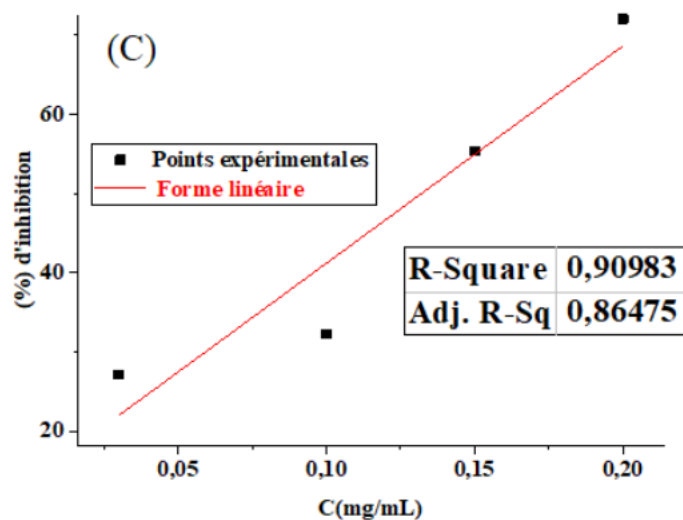


Figure III.12 : Courbe représente l'inhibition d'huile essentielle de schinus en fonction de sa concentration.

- L'huile de SM présente une activité antioxydante croissante avec la concentration, avec un $IC_{50} \approx 0,133$ mg/L.

- **Huile végétale de NS**

Le graphe de la Figure III.13 montre l'évolution de l'inhibition en fonction de la concentration (C), pour huile de NS.

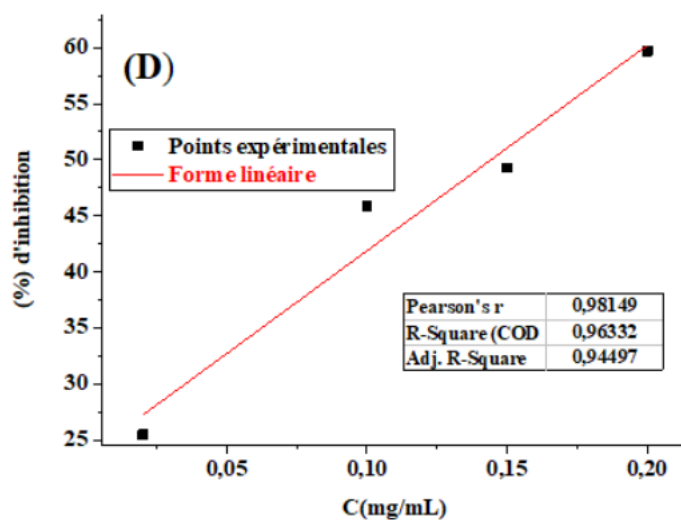


Figure III.13 : Courbe représente l'inhibition d'huile végétale de Nigella en fonction de sa concentration.

- Huile de NS présente une activité antioxydant modérée à forte
- $IC_{50} \approx 0,141$ mg/l

Comparaison avec Huile SM (graphique précédent) :

Comparativement à SM, l'IC₅₀ de NS est légèrement plus élevé, ce qui indique une légère efficacité en termes d'activité antioxydant dans les conditions expérimentales testées.

III.6. Caractérisation des émulsions

III.6.1. Etude de la morphologie :

- Emulsion :

Emulsion de Nigella :

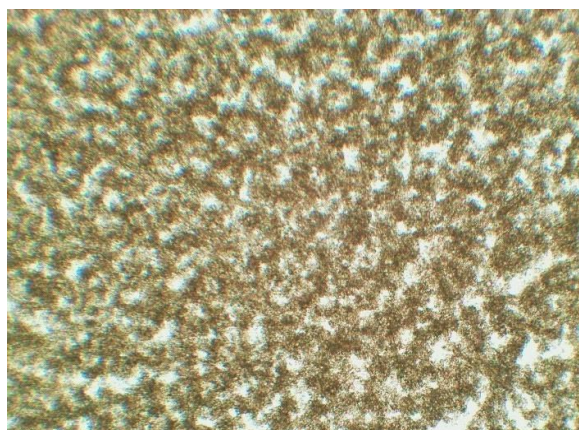


Figure III.14 : Image de microscopie d'émulsion de huile de NS (*10).

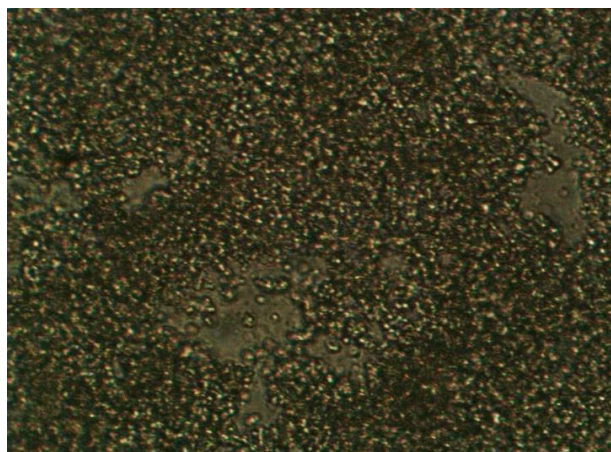


Figure III.15 : Image de microscopie d'émulsion de huile de NS (*40).

- L'analyse microscopique de l'émulsion d'huile de NS (×10 et ×40) révèle une dispersion homogène, des gouttelettes bien définies et stables, sans coalescence. Cela indique une émulsification efficace et une bonne stabilité physique [12].

Emulsion de Schinus :

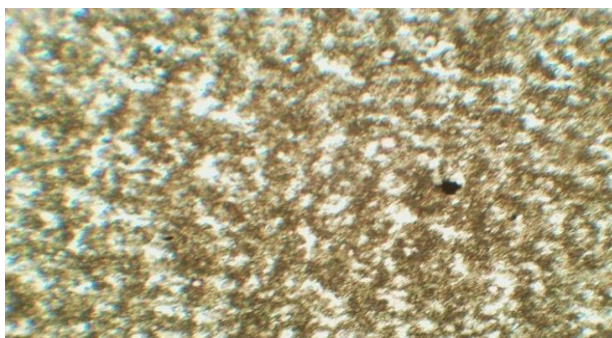


Figure III.16 : Image microscopie d'émulsion de huile de SM (*10).

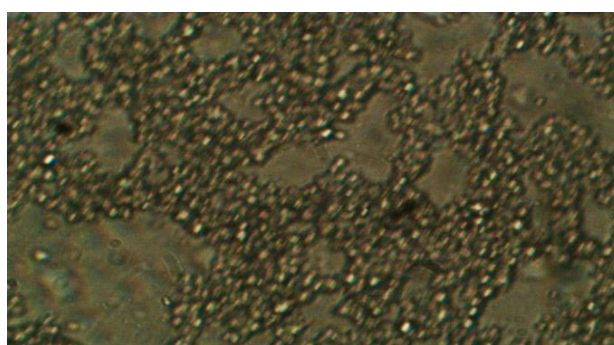


Figure III.17 : Image de microscopie d'émulsion de huile de SM (*40).

- Les images microscopiques de l'émulsion à base d'huile de SM montrent une bonne homogénéité ($\times 10$) et, à ($\times 40$), des gouttelettes bien définies et uniformément réparties, témoignant d'une bonne stabilité de l'émulsion.

Bille :

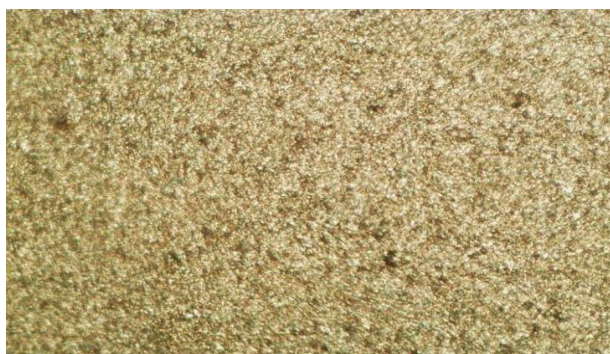


Figure III.18 : Image de microscopie des billes de SM (*10).



Figure III.19 : Image de microscopie des billes de NS (*10).

- **Billes de SM :** Aspect plus granuleux, avec une tendance à l'agglomération.
- **Billes de NS :** Répartition homogène, avec moins d'amas visibles, suggérant une meilleure dispersion.

III.6.2. Etude de la stabilité d'émulsion :

D'après les calculs d'indice de crémage d'émulsion de Nigella les courbes suivantes sont tracées :

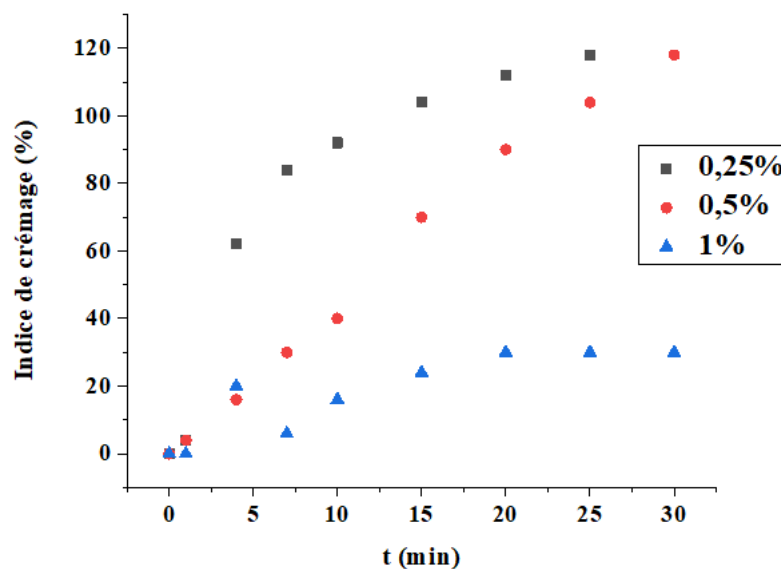


Figure III.20: Courbes représente l'évolution de l'indice de crémage d'émulsion de en fonction de concentration de Tween 80 (%) et du temps (jours).

- Le graphe montre une augmentation de l'indice de crémage avec le temps.
- Seule l'émulsion avec 1 % de Tween 80 se stabilise après 20 jours, indiquant une meilleure stabilité (N.A. Shukri).
- Ce résultat a motivé le choix de 1 % de Tween 80 pour formuler l'émulsion de l'huile de Schinus molle, afin d'assurer une encapsulation stable.
- La stabilité des émulsions obtenues est élevée : $ES(SM) = 80 \%$ et $ES(NS) = 90 \%$.

III.6.3. Détermination de la conductivité

Tableau III.2 : Résultat de conductivité de l'émulsion de NS et SM.

Conductivité d'émulsion de NS ($\mu S/cm$)	Conductivité d'émulsion de SM ($\mu S/cm$)
0,01	0,67

- 0,01 ($\mu S/cm$) extrêmement faible, implique que l'émulsion très riche en huile et peu d'ions : huiles végétales sont 100% lipophiles (pas d'eau, pas d'ions).
- Légère conductivité détectée (0,67 ($\mu S/cm$)), car : Les huiles essentielles contiennent des molécules aromatiques, alcools, esters, phénols, etc.

III.7. Résultats de la caractérisation physicochimique des billes gélifiées

III.7.1. Rendement des billes gélifiées :

- Le rendement en billes gélifiées est de 59 % pour SM et 64 % pour NS, indiquant qu'environ la moitié de l'émulsion initiale a été convertie.
- Ces résultats reflètent une bonne gélification, malgré des pertes possibles (adhérence, évaporation, manipulation).
- Un rendement supérieur à 50 % est généralement satisfaisant en laboratoire.

III.7.2. Analyse de l'uniformité du poids des billes

- Le coefficient de variation (Cv) est un indicateur de l'uniformité. Plus il est bas, plus les données sont homogènes.
- Une valeur obtenue de 4,58 % est considérée faible, ceci indique une bonne uniformité des poids.

- L'écart-type $\sigma = 0,0003$ est également très faible, ce qui signifie que les poids sont très peu dispersés autour de la moyenne.

III.7.3. Taille et forme des billes gélifiées :

Les valeurs de différents facteurs de sphéricité de NS et SM sont présentées ci-dessous.

Tableaux III.3 : Valeurs de facteurs de sphéricité de NS et SM.

SF bille de NS humide	SF bille de NS sèche	SF bille de SM humide	SF bille de SM sèche
0,03	0,04	0,02	0,01

- Toutes les billes ont une forme sphérique : SF inférieure à 0,05 [12].

III.7.4. Mesure de la densité des billes (masse volumique)

Tableaux III.4 : Résultats de la densité des billes.

ρ liquide NS	1,002436 (g/ml)
ρ billes NS	0,015 (g/ml)
ρ liquide SM	1,002436 (g/ml)
ρ billes SM	0,017 (g/ml)

- Les billes gélifiées issues de NS et SM ont des densités extrêmement basses (environ 0,015 à 0,017 g/mL), très inférieures en comparaison à celle de l'eau (1 g/mL). :
- Une structure particulièrement légère et poreuse, caractéristique des matériaux gélifiés hautement hydratés.
- Une importante aptitude à la flottabilité dans les environnements liquides.

III.7.5. Mesure de la teneur en eau :

- Des taux respectifs de 390 % et 340 % ont été obtenus pour la mesure de la teneur en eau des billes gélifiées confectionnées avec NS et SM.

- La teneur élevée en eau des billes pourrait avoir une influence sur certaines de leurs propriétés fonctionnelles. Ces résultats sont par conséquent intéressants.

III.7.6. Indice de gonflement et de dégradation des billes

Les Figures III.21 et III.22 présentent l'évolution de l'indice de gonflement des billes d'alginate chargées en huile de Nigelle et en huile de Schinus, respectivement, en fonction du temps et du pH des milieux tampons.

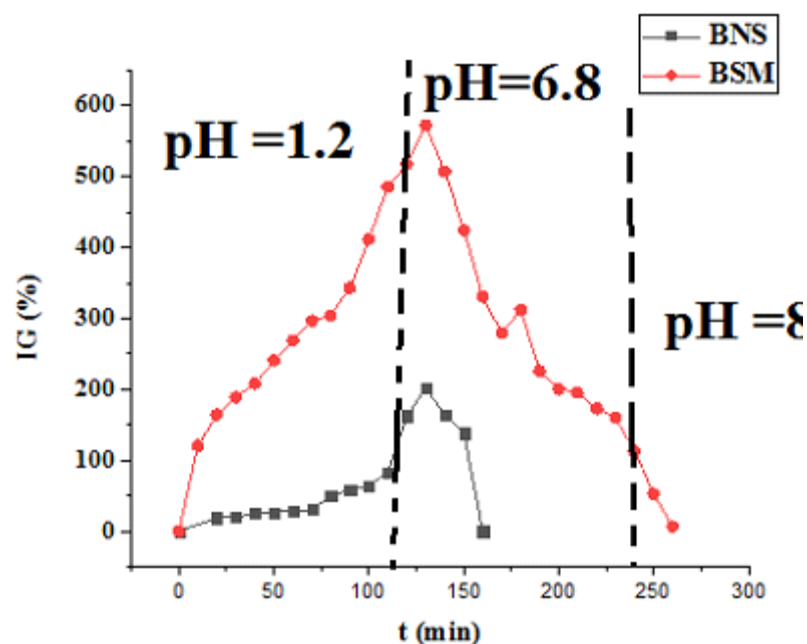


Figure III.21: Evolution d'Indice de gonflement des billes de nigella et shinus en fonction de temps (min) et de pH.

Pour les billes chargées en huile de Nigelle (Figure III.20), l'indice de gonflement montre un comportement caractéristique de l'alginate en fonction du pH :

- **En milieu acide (pH 1,2) :** Au début de l'immersion (0 - 120 min), les billes présentent un indice de gonflement initialement faible (autour de 0 à 50%). On observe même une légère diminution ou une stabilisation de l'indice de gonflement. Ce comportement est attendu car l'alginate, en milieu fortement acide, se protonise. Les groupes carboxyles (COO^-) se transforment en groupes acides carboxyliques non ionisés (COOH). Cette protonation réduit la répulsion électrostatique entre les chaînes de polymère et la capacité d'absorption d'eau, entraînant un gonflement limité, voire une légère contraction ou une perte de masse due à la dégradation superficielle des billes dans ce milieu agressif.

- **En milieu neutre (pH 6,8) :** Lors du transfert des billes dans la solution tampon à pH 6,8 (après environ 120 minutes), on observe une augmentation significative et rapide de l'indice de gonflement, atteignant un maximum d'environ 200% aux alentours de 130-140 minutes de temps cumulé. Ce pic est dû à la déprotonation des groupes carboxyles de l'alginate dans ce milieu moins acide. Les groupes carboxyles retrouvent leur charge négative (COO^-), ce qui augmente la répulsion électrostatique entre les chaînes polymères et favorise l'absorption d'eau. C'est le comportement typique de gonflement des hydrogels d'alginate dans les conditions du tractus intestinal.
- **En milieu basique (pH 8) :** Après le transfert à pH 8 (après environ 140 minutes), l'indice de gonflement diminue drastiquement et rapidement, tombant même en dessous de zéro (valeurs négatives) pour atteindre environ -100%. Cette chute drastique indique une **dégradation significative et une dissolution des billes** dans le milieu fortement basique. À un pH élevé, l'alginate peut subir une érosion et une dissolution rapide, conduisant à une perte de masse de la structure de la bille. Les valeurs négatives de l'indice de gonflement ($W_t < W_0$) confirment une perte de masse par rapport au poids initial des billes sèches, signe de dégradation.

De manière similaire aux billes de Nigelle, les billes chargées en huile de Schinus (Figure Y) montrent un profil de gonflement dépendant du pH :

- **En milieu acide (pH 1,2) :** L'indice de gonflement reste faible durant la première phase (0 - 120 min), avec une tendance à une légère augmentation mais sans pic prononcé. Il atteint environ 50%. Ce comportement est cohérent avec la protonation de l'alginate dans un milieu acide, limitant son gonflement comme observé précédemment.
- **En milieu neutre (pH 6,8) :** Lors du passage au pH 6,8 (après environ 120 min), les billes de Schinus présentent également une augmentation marquée de leur indice de gonflement, atteignant un maximum d'environ 600% aux alentours de 140-150 minutes de temps cumulé. Ce pic de gonflement est significativement plus élevé que celui observé pour les billes de Nigelle. Ceci est attribuable à la déprotonation des groupes carboxyle de l'alginate et à l'augmentation de l'absorption d'eau dans les conditions intestinales.

• **En milieu basique (pH 8) :** Par la suite, l'indice de gonflement diminue progressivement et de manière significative, atteignant des valeurs négatives (jusqu'à environ -100% à la fin du test). Cette diminution prolongée et la transition vers des valeurs négatives indiquent également une dégradation progressive et une dissolution des billes dans le milieu fortement basique, similaire au comportement des billes de Nigelle, mais avec une cinétique potentiellement différente.

En comparant les profils de gonflement des billes chargées en huile de Nigelle et en huile de Schinus, plusieurs points clés peuvent être soulevés :

- Les deux types de billes présentent le comportement typique des hydrogels d'alginate : gonflement limité en milieu acide et gonflement maximal en milieu neutre/légèrement basique, suivi d'une dégradation en milieu fortement basique. Cette observation confirme que la matrice d'alginate se comporte comme un système de libération sensible au pH, protégeant le contenu en milieu gastrique et le libérant en milieu intestinal.
- La différence la plus notable est l'amplitude du gonflement maximal en milieu à pH 6.8. Les billes d'huile de Schinus ont atteint un indice de gonflement d'environ 600%, tandis que les billes d'huile de Nigelle ont culminé à environ 200%. Cette différence significative suggère que :

-L'intégration de l'huile de Schinus pourrait modifier la structure interne de la matrice d'alginate, la rendant plus apte à absorber l'eau et à gonfler.

-Des différences dans la viscosité des émulsions initiales, ou des interactions spécifiques entre les composants de l'huile de Schinus et la matrice d'alginate, pourraient influencer la porosité et l'élasticité du réseau polymère après encapsulation.

-Cela pourrait également indiquer une meilleure réticulation ou une structure plus lâche pour les billes de Schinus permettant une plus grande absorption d'eau.

-Les deux types de billes montrent une dégradation prononcée en milieu à pH 8. Cela est attendu pour l'alginate et est souhaitable pour la libération complète du principe actif dans l'intestin terminal. La cinétique de dégradation peut varier légèrement entre les deux types de billes, ce qui pourrait être lié à leur structure de gonflement respective.

-Le faible gonflement en milieu acide (pH 1,2) est crucial car il assure que les billes restent intactes et protègent l'huile de la dégradation par l'acidité gastrique. Le

gonflement maximal en milieu neutre (pH 6,8) favorise la libération de l'huile dans l'intestin grêle, où l'absorption des nutriments et des actifs est optimale. La dégradation en milieu alcalin (pH 8) assure une libération quasi complète.

En conclusion, les billes d'alginate chargées en huile de Nigelle et en huile de Schinus démontrent un comportement de gonflement dépendant du pH, essentiel pour une libération ciblée dans le tractus digestif.

Ces résultats confirment le potentiel des billes d'alginate comme systèmes d'encapsulation efficaces pour les huiles végétales.

III.7.7. Etude de la stabilité des billes

Les résultats d'oxydation confirment l'efficacité de l'encapsulation, notamment pour l'huile de Nigelle. Les billes fraîches présentent un indice de peroxyde (IP) très faible (0,5 meq/kg), témoignant d'une bonne protection. Même après séchage (IP = 3) ou un test d'oxydation accélérée (IP = 19,6), les valeurs restent bien inférieures à celles de l'huile non encapsulée (13,6) ou commerciale (68), démontrant une meilleure stabilité.

En revanche, pour l'huile de Schinus, malgré un IP initial nul, le test DPPH post-oxydation n'a révélé aucune activité antioxydante (absence de virage de couleur), suggérant une dégradation des composés actifs. Cela indique une encapsulation moins efficace pour préserver l'activité antioxydante de cette huile, probablement en raison de la sensibilité de ses composés. Une optimisation de la formulation pourrait être nécessaire.

III.8. Conclusion

Les résultats obtenus démontrent la faisabilité et l'efficacité de l'encapsulation d'huiles de *Nigella sativa* et de *Schinus molle* dans une matrice d'alginate de sodium. L'analyse IRTF a confirmé l'incorporation des huiles tout en préservant l'intégrité de la matrice polymérique. Les tests d'oxydation ont mis en évidence une nette amélioration de la stabilité des huiles encapsulées, en particulier pour l'huile de nigelle, qui a montré une protection supérieure à celle de produits commerciaux.

Les billes obtenues présentent une bonne uniformité, une morphologie sphérique satisfaisante, et des propriétés de gonflement pH-dépendantes favorables à une libération ciblée dans le tractus intestinal. Les huiles encapsulées ont également conservé, dans une certaine mesure, leur activité antioxydant, bien que l'huile de *Schinus* semble plus sensible à la dégradation oxydative.

En résumé, les résultats valident le potentiel des billes gélifiées à base d'alginate comme vecteurs d'encapsulation pour des substances actives lipophiles. Toutefois, l'efficacité de la protection et de la libération dépend de la nature de l'huile encapsulée. Ces données ouvrent la voie à des optimisations futures visant à améliorer la stabilité des composés sensibles et à adapter ce système à d'autres applications dans les secteurs pharmaceutique et agroalimentaire.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail de recherche était de valoriser deux plantes aromatiques et médicinales, *Nigella sativa L.* et *Schinus molle L.*, en développant des systèmes innovants d'encapsulation permettant de stabiliser leurs huiles respectives dans une matrice d'alginate de sodium. Cette démarche s'inscrit dans une perspective de valorisation des ressources naturelles locales et de développement de formulations bioactives adaptées à des applications pharmaceutiques, cosmétiques ou agroalimentaires.

Dans un premier temps, une synthèse bibliographique approfondie a permis de mettre en évidence les propriétés biologiques remarquables de ces huiles, notamment leurs activités antioxydantes et antimicrobiennes. La littérature consultée a également mis en lumière les limites liées à leur instabilité face aux conditions environnementales (lumière, chaleur, pH, etc.) ainsi que l'intérêt croissant de la microencapsulation comme stratégie de protection.

Ensuite, le travail expérimental a permis de procéder à l'extraction de l'huile essentielle de *Schinus molle L.* par hydrodistillation, et à l'incorporation de cette dernière ainsi que de l'huile végétale de *Nigella sativa L.* dans une matrice d'alginate de sodium sous forme de billes gélifiées. Les formulations obtenues ont été soumises à une série de caractérisations physico-chimiques, structurales et fonctionnelles. L'efficacité de l'encapsulation a été évaluée par des analyses IRTF, des tests de stabilité, des études de gonflement et de libération en milieu simulant les conditions gastro-intestinales.

Il a été démontré que les microcapsules offrent une meilleure protection contre l'oxydation et permettent une libération contrôlée, particulièrement favorable à une vectorisation ciblée vers l'intestin.

Les résultats obtenus confirment la faisabilité technique de cette approche et mettent en évidence les différences de comportement entre les deux huiles, ce qui est un premier pas essentiel vers la mise en œuvre de cette approche.

L'huile de nigelle s'est distinguée par une meilleure stabilité et une activité antioxydante plus préservée que celle de *Schinus molle*, ce qui renforce son potentiel d'application en tant que traitement thérapeutique. Cependant, les deux systèmes encapsulés présentent des caractéristiques intéressantes pour le développement de

formulations bioactives.

En conclusion, cette étude met en avant une stratégie prometteuse pour améliorer la stabilité et l'efficacité d'huiles végétales sensibles, tout en valorisant des espèces végétales peu exploitées industriellement en Algérie. Elle ouvre également des perspectives de recherche pour optimiser les paramètres d'encapsulation, explorer d'autres matrices polymériques naturelles, et adapter ce système à d'autres principes actifs. Ce travail pourrait ainsi constituer une base solide pour des applications futures dans les domaines de la santé, de la nutrition et de la cosmétique durable, en accord avec les objectifs de développement local et de durabilité.

LISTE DES ABREVIATIONS

- TQ:** Thymoquinone.
- DPPH:** 2,2-diphényl 1-picrylhydrazyle.
- HE:** Huile Essentielle.
- MO:** Micro-ondes.
- EAM:** Extraction Assistée par Micro-ondes.
- SMFE:** Solvent Free Microwave Exatraction.
- SFE:** Supercritical Fluid Extraction.
- HD:** Hydro-distillation.
- HDAU:** Hydrodistillation Assistée par Ultrasons.
- EA:** Éthyl acrylate.
- MMA:** Méthacrylate de méthyle
- HEMA:** Méthacrylate d'hydroxyéthyle
- DOX:** Doxorubicine
- IPS:** Isolat de Protéine de Soja
- IPA:** ingrédients pharmaceutiques actifs.
- BN:** Billes de Nigell.
- BS:** Billes de Schinus.
- EN:** Emulsion de Nigella.
- EF:** Emulsion de Faux poivrier.
- AOCS:** American Oil Chemists's Society.
- NSO:** Nigella Sativa Oil.
- H/E:** Emulsion huile dans Eau.
- E/H:** Emulsion Eau dans Huile.
- NS:** Nigella Sativa.
- SM:** Schinus Molle.
- NS+EMULSION:** Spectre IR d'émulsion et des billes de Nigella Sativa.
- SM+EMULSION:** Spectre IR d'émulsion et des billes de Schinus Molle.
- BSO:** Black Seed Oil.
- I.P.B.H:** Indice de Peroxyde des Billes Humide (de NS).
- I.P.B.S:** Indice de Peroxyde des Billes sèches (de NS).
- I.P.B.S.S:** Indice de Peroxyde des Billes Standard (de NS).
- I.P.H:** Indice de Peroxyde de l'Huile de NS.

LISTE DES SYMBOLES

- R:** Rendement de l'huile essentielle (%).
- m_{HE}:** masse de l'huile essentielle récupérée (g).
- m_F:** masse de la matière végétale fraîche utilisée pour l'extraction (g).
- N:** Normalité du thiosulfate de sodium (N).
- S:** Volume de la solution de thiosulfate de sodium pour l'échantillon (ml).
- B:** Volume de la solution de thiosulfate de sodium pour l'essai à blanc (ml).
- W:** Poids de l'échantillon (g).
- A:** Absorbance du témoin.
- B:** Absorbance de l'échantillon.
- IC₅₀:** Concentration Inhibitrice 50 %.
- Ht:** Hauteur totale de l'émulsion (cm).
- Hs:** Hauteur de la couche aqueuse inférieure (sérum) (cm).
- V_{emul}:** Volume de l'émulsion restante après centrifugation (ml).
- V_{initial}:** Volume de l'émulsion initiale (ml). Cv : Coefficient de variation (%).
- μ:** Moyenne arithmétique des échantillons (g).
- σ:** Écart-type de l'ensemble de données (g).
- xi:** Poids d'une bille (g).
- n:** nombre total des billes.
- D_{max}:** Diamètre maximal passant par le centroïde d'une bille (mm).
- D_{per}:** Diamètre perpendiculaire au D_{max} passant par le centroïde de la bille (mm).
- ρ_{billes}:** Masse volumique des billes.
- P_{liquide}:** Masse volumique du liquide (eau).
- m₁:** Masse de la fiole vide de 25 mL (g).
- m₂:** Masse de la fiole pleine de liquide (eau distillée) jusqu'au trait de jauge(g).
- m₃:** Masse de la fiole contenant l'eau distillée et les billes (g).
- m₄:** Masse de la fiole contenant l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et les billes (g).
- m_h:** Masse initiale des billes humides (g).
- m_s:** Masse finale des billes séchées à 105 ± 1 °C (g).
- W₀:** Poids initial des billes sèches (g).
- W_t:** Poids des billes gonflées au temps t (g).
- C:** Concentration de l'huile (mg/l).

ANNEXES

Annexe I

Tableau I.4 : Composition chimique des grains de *N.Sativa* [32-33-34].

Catégorie	Composantes	Quantité (%)
Constituants principaux	Protéines	26
	Lipides	28,5
	Glucides	24,9
	Fibres brutes	8,4
	Cellulose	6,8-7,4
	Cendres totales	4,8
	Humidité	8,1-11,6
	Huiles volatiles	0,5-1,6
	Huiles fixes (grasses)	35,6-41,5
Acides gras insaturés	Acide linoléique	50-60
	Acide oléique	20
	Acide dihomolinoéique	10
	Acide eicosadiénoïque	3
Acides gras saturés	Acide myristique	En petite quantité
Stérols	α -Sitostérol	44-55
	Stigmastérol	6,57-20,92
Composés actifs (huiles)	Thymoquinone	30-48 Huile volatile
	p-Cymène	7-15
	Carvacrol	6-12
	Terpineol	2-7-4
	Trans-anéthol	1-4
	Longifolène (sesquiterpène)	1-8

Annexe II :

Les autres composants chimiques sont la carvone, la nigellicine, 1 nigellelle, citrostradienol, cycloeucalenol, gramisterol, lophenol, ostusifolol, stigmastanol, β -amyrin, butyrospermol, cycloartenol, 24-méthylène-cycloartanol, taraxerol, tirucallol, 3-O-[β -D-xylopyranosyl- α -L-arabino-pyranosyl]-28-O-[α -L-rhamnopyranosyl- β -D-glucopyranosyl- β -D-glucopyranosyl] hederagenine, esters d'acides gras insaturés avec Terpénoïdes C15, esters de l'acide déhydrostéarique et de l'acide linoléique, aliphatiques alcool, β -hydroxylcétone insaturée, glycoside d'héderagenine, melanthine, melanthigénine, principe amer, tanin, résine, réducteur sucres, glycosidal saponin, 3-O-[β -D-xylopyranosyl- α -L-rhamnopyranosyl- β -D-glucopyranosyl]-11-méthoxy-16, 23-dihydroxy-28-méthyl-7,20,22-triène-3 β ,25-diol nigellidine-4-O-sulfite, N. mines A3, a4, A5, C, N. mines A1, a2, B1 et B2 [35].

Annexe III

Principe de la Spectroscopie IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse puissante et non destructive utilisée pour identifier les groupements fonctionnels présents dans un échantillon organique ou inorganique. Le principe repose sur l'absorption sélective du rayonnement infrarouge par les liaisons moléculaires, entraînant des vibrations à des fréquences spécifiques. Lorsqu'un échantillon est exposé à un faisceau de lumière infrarouge, certaines fréquences sont absorbées par les molécules de l'échantillon, tandis que d'autres sont transmises. Les fréquences d'absorption sont caractéristiques des types de liaisons chimiques (par exemple, C=O, O-H, C-H) et des groupements fonctionnels présents dans l'échantillon.

Le spectre IRTF résultant, qui représente l'absorbance ou la transmittance en fonction du nombre d'ondes (cm^{-1}), constitue une empreinte digitale moléculaire unique de l'échantillon, permettant son identification et l'étude de sa composition chimique [84].

REFERENCES BIBIOGRAPHIQUES

- [1] :Bakkali, F. Averbeck, S. Averbeck, D. Idaomar, M., “Biological effects of essential oils – A review.”, *Food and Chemical Toxicology*. 46(2), (2008), 446-475.
- [2] :Gharsallaoui,A. Roudaut, G. Chambin, O. Voilley, A, “Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview.”, *Food Research International*. 40, (2007), 1107–1121
- [3] :Zuidam, N. J., & Shimoni, E., “Overview of microencapsulates for food applications.”, In *Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients* (2010), (p. 3-29), Springer.
- [4] :Draget , K.I., Smidsrd, O. and Skajk-Brk, G., “Polysaccharides and polyamides in the food industry: properties, production, and patents.”, (2005),(1-30).
- [5] :Iponga D.M., “Invasive potential of the Peruvian pepper tree (*Schinus molle*) in South Africa.”, *Thèse de Doctorat Univ. Stellenbosch*, (2009), 213 pp.
- [6] :Pérez-López A., Torres Cirio, A., Rivas-Galindo, V. M., Salazar Aranda, R., & Waksman de Torres, N., “Activity against *Streptococcus pneumoniae* of the Essential Oil and d- Cadinene Isolated from *Schinus molle* Fruit.”, *Journal of Essential Oil Research*, 23(5), (2011), 25-28.
- [7] :Guerra-Boone L., Álvarez-Román R., Salazar-Aranda R., Torres-Cirio A., Rivas-Galindo V.M., de Torres N.W., González G.M.G., Pérez-López L.A., “Chemical Compositions and Antimicrobial and Antioxidant Activities of the Essential Oils from *Magnolia grandiflora*, *Chrysactinia mexicana*, and *Schinus molle* Found in Northeast Mexico.”, *Natural Product Communications*, 8 (1), (2013), 135 – 138.
- [8] :Turchetti.G., Garzoli S., Laghezza Masci V., Sabia C., Iseppi R., Giacomello P., Tiezzi A., Ovidi E., “Antimicrobial Testing of *Schinus molle* (L.) Leaf Extracts and Fractions Followed by GC-MS Investigation of Biological Active Fractions.”, *Molecules*, 25, (2020), p1977.
- [9] :Zineb Mammad., “Antibacterial and Antioxidant activity of *Nigella Sativa*. *International Journal of Innovation and Scientific Research*.”, 31(1), (2017), pp167-172.
- [10] :Mohsen Kazemi ., “Phytochemical Composition, Antioxidant, Anti-inflammatory and Antimicrobial Activity of *Nigella sativa* L. Essential Oil.”, *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 17 (5), (2014), 1002 – 1011.
- [11] :Benarba, B., “Medicinal plants used by traditional healers from South-West Algeria.”, *Journal of Ethnopharmacology*, 5 (4), (2016), 320.
- [12] : Azad A.K, Al-Mahmood S.M.A, Chatterjee B, Wan Sulaiman W.M.A, Elsayed T.M., “Encapsulation of Black Seed Oil in Alginate Beads as a pH-Sensitive Carrier for Intestine- Targeted Drug Delivery: In Vitro, In Vivo and Ex Vivo Study.”, *Pharmaceutics*, 12 (3), 2020, 219.
- [13] : Baba aissa. F., « encyclopédie des plantes utiles : Flore d'algérie et du maghreb substances végétales d'afrique d'orient et d'occident. », librairie moderne, rouiba, 2000.

- [14] : Marongiu B., Porcedda A.P.S., Casu R., Pierucci P., “chemical composition of the oil and supercritical co2 extract of schinus molle l.” *Flavour fragr. J.*, 19(6), 2004, 554-558.
- [15] : Zahed N., HOSNI K., BEN BRAHIM N., SEBEI H., “essential oil composition of schinus molle l. Fruits: An ornamental species used as condiment.”, *Journal of Food Biochemistry*, 35(2), 2011, 400–408.
- [16] : Jardin secrets., Arbres, arbres fruitiers et arbustes, Faux poivrier.
- [17] : AL-Andal A., Moustafa M., “A Review of Phytochemicals and Biological Studies of Schinus Molle Plants.”, *KKU Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(2), 2018, 32-38.
- [18] : Agric. J., “Differentiation of Brazilian Peppertree (*Schinus terebinthifolius* Raddi) and Peruvian Peppertree (*Schinus molle* L.) Fruits by UHPLC–UV–MS Analysis of Their Anthocyanin and Biflavonoid Profiles”, *Journal of agricultural and food chemistry*. 65(26), (2017), 5330-5338.
- [19] : Aline F. N. Volpini- Klein., Lima Júnior S.E., Cardoso C.A.L., Cabral M.R.P., Louro G.M., Coutinho E.J., de Jesus D.A., Junior D.P., Simionatto E., “Chemical Composition of Essential Oils from Leaves and Fruits of *Schinus molle* Obtained by Different Extraction Methods (Hydrodistillation, Fractional Hydrodistillation and Steam Distillation) and Seasonal Variations.”, *J. Essent. Oil-Bear. Plants*, 24 (2), 2021, pp 228 – 242.
- [20] : Dalia I. Hamdan., Amal A. Al-Gendy., Assem El Sahzly., “Chemical Composition and Cytotoxic Activity of the Essential Oils of *Schinus molle* Growing in Egypt.”, *J. Pharm. Sci & Res*, 8(8), (2016), 779 – 793.
- [21] : Ben Sghaier, M., “Chemical composition and biological activities of *Schinus molle* essential oil.”, *International Journal of Food Science and Technology*, 51(7), (2016), 1576-1583.
- [22] : Dellacassa., Eduardo., “In: Dellacassa, E. (Ed.), *Normalización d’e Productos Naturales obtenidos de especies de la Flora Aromática Latinoamericana.*” ediPUCRS– Editora Universitaria da Pontificia Universidade Catolica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, (2010), pp. 205–280.
- [23] : Guala.M.S., “Rose Pepper (*Schinus molle* L.) Oils.”, *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*, (2016), 689-695.
- [24] : Gundidza, M., “Antimicrobial activity of essential oi from *Schinus molle* Linn.”, *Central African Journal of Medicine*, 39, (1993), 231-234.
- [25] : Fuselli,S.R., de la Rosa S.B.G., Gende L.B., Eguaras M.J., Fritz R., “Antimicrobial activity of some Argentinean wild plant essential oils against *Paenibacillus larvae*, causal agent of American foulbrood (AFB)”, *Journal of apicultural research*, 45, (2006), 2-7.
- [26] : Simionatto, E., Chagas M.O., Peres M.T.L.P., Hess S.C., Silva C.B.D., “Chemical composition and biological activities of leaves essential oil from *Schinus molle* (Anacardiaceae).”, *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 14, (2011) 590-599.
- [27] : Díaz C., Quesada S., Brenes O., Aguilar G., Ciccio F., “Chemical composition of *Schinus molle* essential oil and its cytotoxic activity on tumour cell lines.”, *Natural product*

- research, 22, (2008) 1521-1534.
- [28] : Hamdan, D.I., Al-Gendy, A.A., El-Shazly, A.M., “Chemical composition and cytotoxic activity of the essential oils of *Schinus molle* growing in Egypt.”, *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 8, (2016), 779-793.
- [29] : Recio MC, Máñez S, Giner RM, Cerdá-Nicolás M, Ríos JL., “Isolation of two triterpenoids and a biflavanone with anti-inflammatory activity from *Schinus molle* fruits.”, *Planta medica*, 69, (2003) 893-898.
- [30] : Taylor, A. OYEDEJI O.O., AREMU O., OYEMITAN I., GWEBU E.T., OYEDEJI A.O., NKEH-CHUNGAG B.N., “Assessment of the analgesic, anti-inflammatory and sedative effects of the dichloromethanol extract of *Schinus molle*.”, *European review for medical and pharmacological sciences*, 20, (2016), 372-380.
- [31] : Eryigit T., Yildirim, B., Ekici, K., & Çirka, M., “Chemical Composition, Antimicrobial and Antioxidant Properties of *Schinus molle* L. Essential Oil from Turkey.”, *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 20(2), (2017), 570-577.
- [32] : Karna SKL., “Phytochemical Screening and Gas Chromatography–Mass Spectrometry and Analysis of Seed Extract of *Nigella sativa*.”, *Linn. Int J Chem Studies*. 1(4):183–188.
- [33] : Heshmati J, Namazi N., “Effects of black seed (*Nigella sativa*) on metabolic parameters in diabetes mellitus: a systematic review.”, *Complement Ther Med.*, 23(2), 2013, 275–282.
- [34] : Gharby S, Harhar H, Guillaume D, Roudani A., Boulbaroud S., Ibrahimi M., Ahmad M., “Chemical investigation of *Nigella sativa* L. seed oil produced in Morocco.”, *J Saudi Soc Agric Sci.*, 14(2), 2015, 172–177.
- [35] : Ahmad, A; Husain, A; Mujeeb, M, “A review on therapeutic potential on *Nigella sativa*: A miracle herb.”, *Asian Pac J Trop Biomed*, 3(5), 2013, 337–352.
- [36] : Torequl I.M., “Nigellalogy: A review on *Nigella Sativa*.”, V.3(6), 2017, 167-181.
- [37] : Sharma PC, Yelne MB, Dennis TJ., Aruna Joshi, K. V. Billore, “Database on medicinal plants used in Ayurveda.”, New Delhi, 2005, p. 420-440.
- [38] : Warriar PK, Nambiar VPK, Ramankutty., “Indian medicinal plants-a compendium of 500 species.”, Chennai: Orient Longman Pvt Ltd, 2004, p. 139-142.
- [39] : Padhye S, Banerjee S, Ahmad A, Mohammad R, Sarkar FH., “From here to eternity-the secret of Pharaohs: Therapeutic potential of black cumin seeds and beyond.”, *Cancer Ther* 6, 2008, 495-510.
- [40] : Al-Ali A, Alkhawajah AA ; Randhawa MA ; Shaikh NA., “Oral and intraperitoneal LD50 of thymoquinone, an active principle of *Nigella sativa*, in mice and rats.”, *J Ayub Med Coll Abbottabad*, 20(2), 2008, 25-27.
- [41] : Aftab A , Asif H ,Mujeeb ,M, Shah Alam Kh, Najmi ,A.K , Siddique N.A.,Damanhour Z.A , Firoz A., “A review on therapeutic potential of *Nigella sativa*: A

- miracle herb.”, 3(5), 2013, 337-352.
- [42] : Mojtaba ,E ; Ghanbari ,A ; Barazesh,M ; Dehghanpour Dehabadi , M., “Nigella sativa (Black Seed) and Breast Cancer: A Systematic Review.”, V(22), 2024.
- [43] : Khazdair , M.R ;Icon ,O ; Ghafari SH ; Sadeghi , M., “Possible therapeutic effects of Nigella sativa and its thymoquinone on COVID-19.”, V 1(59), 2021, 694-701.
- [44] : AlSuhaymi, N., “Oxidative Medicine and Cellular Longevity : Therapeutic Effects of Nigella sativa Oil and Whole Seeds on STZ-Induced Diabetic Rats: A Biochemical and Immunohistochemical Study.”, Sedat Kacar, 2024.
- [45] : Techniques de l’Ingénieur, « Extraction solide-liquide, Encyclopédie des procédés », Réf. J2780, Techniques de l’Ingénieur, 2004.
- [46] : Coustille, J.-L., « Génie des procédés : Opérations unitaires. », Éditions Dunod, Paris, 2013.
- [47] : Azwanida, N. N., “A review on the extraction methods use in medicinal plants, Medicinal & Aromatic Plants.”, 4(3), 196, 2015.
- [48] : Chemat, F., Vian, M. A., & Cravotto, G. “Green extraction of natural products: concept and principles.”, International Journal of Molecular Sciences, 13(7), (2012), 8615–8627.
- [49] : Pharmacopée européenne. Huile essentielle – Définition. 8^e éd. Strasbourg : Conseil de l’Europe, Direction européenne de la qualité du médicament (EDQM). (2014).
- [50] : Boukhatem, M.N., FERHAT A., KAMELI A., « Méthodes d’extraction et de distillation des huiles essentielles : revue de littérature. », Revue agrobiologia, 9(2), (2019), 1653–1659.
- [51] : Soxhlet, F., “Die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes.”, Polytechnisches Journal, 232, (1879). 461–465.
- [52] : Luque de Castro, M. D., & García-Ayuso, L. E., “Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising innovative future.”, Analytica Chimica Acta, 369(1– 2), (1998), 1–10.
- [53] : Ronald Ross, W., “Polyphenols in plants: isolation, purification and extract preparation.”, Academic Press ., (2019) , 421-424
- [54] : Clevenger, J. F. (1928)., “Apparatus for the determination of volatile oil.”, Journal of the American Pharmaceutical Association, 17(4), 346–349.
- [55] : Bilia, A. R., Guccione C., Isacchi B., Righeschi C., Firenzuoli F., Bergonzi MC., “Essential oils loaded in nanosystems: a developing strategy for a successful therapeutic approach.”, Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2014.
- [56] : Vernès, L., Vian, M., & Chemat, F., “Ultrasound and Microwave as Green Tools for Solid-Liquid Extraction.”, Liquid-Phase Extraction, (2020), 355–374.
- [57] : Reverchon, E., & De Marco, I., “Supercritical fluid extraction and fractionation of

- natural matter.”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 38(2), (2006), 146–166.
- [58] : FAO/OMS (Codex Alimentarius). Norme Codex pour les huiles végétales comestibles. Codex stan 210-1999, dernière révision, Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture / Organisation mondiale de la santé, 1999.
- [59] : Gouin S., “Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends.”, *Trends in Food Science & Technology*. 15(7-8), 2004. 330-347.
- [60] : Richard.J.H, Wolf.H, Gijs.C., “Blends of virgin edible oils.”, In: Gunstone, F. D. (2Ed.), *Edible Oil Processing*. Wiley-Blackwell. (2013).
- [61] : Bockisch, M., “Fats and Oils Handbook (Nahrungsfette und Öle).”, AOCS Press. (1998).
- [62] : Parekh, H. V. “Solvent Extraction of Vegetable Oils.”, Indian Central Oilseeds Committee., (1958).
- [63] : Benaïa, S., « Étude phytochimique de l'huile essentielle extraite des feuilles de *Schinus molle* L. », Mémoire de Master, Université Saad Dahlab – Blida 1, Algérie. (2013).
- [64] : Volpini-Klein, D., Sidnei E. Lima Júnior, Claudia A. L. Cardoso, Márcia R.P. Cabral, Gabriela M. Louro, Eduardo J. Coutinho, Dione A. de Jesus, Djalma P. Junior & Euclésio Simionatto., “Chemical composition and antioxidant activity of essential oils from *Schinus molle* L. leaves by different extraction methods.”, *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*, 24(2), (2021), 228–242.
- [65] : Phiri, C., “Ultrasound-assisted hydrodistillation of essential oil from *Schinus molle*: optimization and comparison with conventional hydrodistillation.”, *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*, 24(2), (2021), 228–242.
- [66] : Pereira, R. P., Epifanio N. M. M., Souza M. A. A., Chaves, D. S. A., “Effect of seasonality on essential oil yield and chemical composition of *Schinus molle* leaves.”, *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 11(5). 2019. 1551-1561.
- [67] : Cheikh-Rouhou S., Besbes S., Hentati B., Blecker C., Deroanne C., Attia H., “*Nigella sativa* L.: Chemical composition and physicochemical characteristics of lipid fraction.”, *Journal of Food Lipids*, 14, (2007), 37-51.
- [68] : Ramadan, M. F., “Nutritional value, functional properties and nutraceutical applications of black cumin (*Nigella sativa*) oil.”, *Food Research International*, 43, (2010), 1326–1333.
- [69] : Jyothi, Sri.S. Seethadevi,A ; Prabha, K.S; Muthuprasanna, P; Pavitra, P., “Microencapsulation: A Review.”, Vol (3), 1, 2012 .
- [70] : Joël Richard, Jean-Pierre Benoît, Marie-Claire Venir Julienne « Microencapsulation », référence Internet J2210, Juin 2013.
- [71] : Clause, D ; Dalmazzone, Ch., « Méthode de caractérisation d'une émulsion : Utilisation de la DSC pour la caractérisation des émulsions. », 2008 10.51257/a-v1-p1275.

- [72] : Choudhury ,N ; Meghwal, M ; Das ,K., “Microencapsulation: An overview on concepts, methods, properties and applications in foods.”, V4(2), 2021, 426-442 .
- [73] : Nath, A ; Patel , M. B ; Mandal,P et Mohanta,B., “Microencapsulation in food processing - A review study.”, V(20), 1, 2024, 329-332.
- [74] : M. I Ré., “Microencapsulation By Spray Drying.”, 2007, 1195-1236 .
- [75] : Nguyen, H. T., & Tran, T. T., “Preparation and Characteristics of Alginate Microparticles for Food Applications.”, Polymers, 14(18), (2022), 3834.
- [76] : O. P. Bamidele And M. N. Bamidele., “Encapsulation of bioactive compounds by “extrusion” technologies: a review.”, Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 61(18), (2021), 3100-3118.
- [77] : Augst, A. D., Kong, H. J., & Mooney, D. J., “Alginate Hydrogels as Biomaterials.” Macromolecular Bioscience, 6(8), (2006), 623-633.
- [78] : Lee, K. Y., & Mooney, D. J. (2012)., “Alginate: properties and biomedical applications.”, Progress in Polymer Science, 37(1), 106-126.
- [79] : N. K. Mohammed., Meor Hussin A.S., Tan C.P., Abdul Manap M.Y., Alhelli A.M., “Quality changes of microencapsulated Nigella sativa oil upon accelerated storage.”, International Journal of Food Properties., 20(3), (2017), 2395-2408.
- [80] : Karaman.K., “Characterization of Saccharomyces cerevisiae based microcarriers for encapsulation of black cumin seed oil: Stability of thymoquinone and bioactive properties.” Food Chemistry., 313, (2020), 126-129.
- [81] : Palamutoğlu R., Kasnak C., Özen B., “Encapsulation of black cumin seed (Nigella sativa) oil by using inverse gelation method.”, Food Hydrocolloids for Health, 2, (2022), 100089.
- [82] : Conde Sánchez, J. M., Luis Felipe Chambilla Miranda., Jesús Maria Zambrano Salas., Keny Davi Alvarado Quiroz., “Microencapsulation of essential oil of molle (Schinus molle) against the aphid Macrosiphum euphorbiae.” Journal of Pharmaceutical Negative Results, 13(3), (2022), 10191023.
- [83] : H. Alkhatib., Mohamed F., Akkawi M.E., Alfatama M., Chatterjee B., Doolaanea A., “Microencapsulation of black seed oil in alginate beads for stability and taste masking.”, Journal of Drug Delivery Science and Technology., 60, (2020), 102030.
- [84] : Smith, A. L., “Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Techniques and Analytical Problem-solving.”, John Wiley & Sons. (2011).
- [85] : Makouie S., Alizadeh M., Maleki O., Khosrowshahi A., “Investigation of physicochemical properties and oxidative stability of encapsulated Nigella sativa seed oil.”, Flavour and Fragrance Journal, 36(2), (2021), 233-242.
- [86] : A. Samanta., Ojha D., Mukherjee B., “Stability analysis of primary emulsion using a new emulsifying agent gum odina.”, Natural Science., 2(5), (2010), 494-505.

- [87] : Nameer Khairullah Mohammed., Abd Manap M.Y., Tan C.P., Muhialdin B.J., “The Effects of Different Extraction Methods on Antioxidant Properties, Chemical Composition, and Thermal Behavior of Black Seed (*Nigella sativa* L.) Oil.”, *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine.*, 2016, Article ID 6273817, 10 pages.
- [88] : M.R. Martins., Arantes S, Candeias F, Tinoco MT, Cruz-Morais J., “Antioxidant, antimicrobial and toxicological properties of *Schinus molle* L. essential oils.”, *Journal of Ethnopharmacology.*, 151(1), (2013), 485-492.
- [89] : Tadros, Tharwat F., “Emulsion Formation and Stability.”, Wiley-VCH, (2013).
- [90] : McClements, D. J., “Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques.”, CRC Press, (2005).
- [91] : Kabalnov, A. & Shchukin, E., “Ostwald ripening theory: Applications to emulsion stability.”, *Advances in Colloid and Interface Science.*, (1992).
- [92]: Arora, J. S. Chapter 20 - Additional Topics on Optimum Design. In *Introduction to Optimum Design* (Third Edition, pp. 731-784). Academic Press. (2012).
- [93]: L’Eveil du Désert, Les Huiles Merveilleuses.
- [94]: Kuzina, M. A., Kartsev, D. D., Stratonovich, A. V., & Levkin, P. A., “Organogels versus Hydrogels: Advantages, Challenges, and Applications.”, *Advanced Functional Materials*, 33(27), (2023), 2301421.
- [95]: McClements, D. J., “Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability.”, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47, (2007), 611–649.
- [96]: Rais I., Melikaoui S., “Formulation d’un système d’encapsulation à application pharmaceutique.”, *Mémoire de Master, Faculté des sciences, Université de MEDEA*, 2023.