

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université SAAD DAHLEB BLIDA 1



Faculté de technologie
Département de Génie des procédés
Filière Génie des Polymères

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS

Spécialité : Génie des procédés des Polymères

Intitulé du mémoire

Méthodes de Préparation Douces et Durables pour
l'Obtention de Composites Bio-inspirés

Présenté par :

Korchi Chaima

Encadré par :

Dr. N. Bouraiou ep Euchi

Dr. M. Fettaka

Année académique 2024- 2025

Résumé

Ce mémoire porte sur la synthèse et l'application de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NP) modifiées par un PS (polysaccharide) pour les crèmes solaires. Il commence par présenter les polymères et les PS. Ensuite, il décrit les nanomatériaux, les nanocomposites polymères et les nanoparticules de ZnO, incluant leur rôle comme filtres de rayonnement UV. Le cœur du travail est la modification des ZnO NP par le PS pour améliorer leur dispersion, stabilité et sécurité en cosmétique. Nous évaluerons l'intégration de ces ZnO NP modifiées dans les crèmes solaires, mesurant leur SPF et leur stabilité. L'objectif est de montrer que le PS améliore les ZnO NP, permettant des crèmes solaires plus efficaces et sûres.

Mots clés: Polysaccharide, ZnO, nanoparticules, crème, polymère.

Abstract

This thesis focuses on synthesizing and applying zinc oxide nanoparticles (ZnO NP) modified with a PS (polysaccharide) for sunscreens. It first introduces polymers and PS. Then, it covers nanomaterials, polymer nanocomposites, and ZnO nanoparticles, including their use as UV radiation filters. The core research involves modifying ZnO NP with PS to improve their dispersion, stability, and safety in cosmetics. We will evaluate the integration of these modified ZnO NP into sunscreens, assessing their SPF and stability. The aim is to demonstrate PS's effectiveness in enhancing ZnO NP, leading to more efficient and safe sunscreen formulations.

Key words: Polysaccharide, ZnO, nanoparticles, cream, polymer.

ملخص

يتناول هذا البحث تخليق وتطبيق جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NP) المعدلة بالبوليسكاريد (PS) في واقيات الشمس. يبدأ بتقديم البوليمرات والبوليسكاريدات. ثم يصف المواد النانوية، المركبات البوليمرية النانوية، وجسيمات أكسيد الزنك النانوية ودورها كمرشحات للأشعة فوق البنفسجية. يركز العمل على تعديل جسيمات أكسيد الزنك النانوية بواسطة البوليسكاريد لتحسين ثباتها، استقرارها، وسلامتها في مستحضرات التجميل. سيتم تقييم دمج جسيمات أكسيد الزنك النانوية المعدلة في واقيات الشمس، مع قياس عامل الحماية من الشمس (SPF).

واستقرارها. الهدف هو إظهار فعالية البوليسكاريد في تحسين جسيمات أكسيد الزنك النانوية، مما يؤدي إلى واقيات شمس أكثر فعالية وأماناً. **الكلمات المفتاحية:** عديد السكاريد، ZnO، الجسيمات النانوية، كريم، بوليمر

Remerciements

Avant tout, *Alhamdulillah* louange à Dieu qui m'a permis d'arriver jusqu'ici.

J'exprime également ma reconnaissance à **Madame Dr. N. Bouraiou**, ma promotrice, ainsi qu'à **Monsieur Dr.M. Fettaka** , pour leur accompagnement attentif, leurs précieux conseils et leur confiance tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à l'ensemble du corps enseignant et aux ingénieurs des laboratoires du département de Génie des Procédés, ainsi qu'à **Monsieur Mourad**, pour leur aide précieuse, leur accompagnement technique et leur disponibilité tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont également à **Monsieur Sid Ali** et **Abdallah Mohamed** et à l'ensemble de mes collègues de Boite de communication **DecoSign** pour leur soutien, leur coopération et leurs encouragements tout au long de cette expérience.

Dédicaces

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes chers parents , qui m'ont élevée avec amour, patience et dévouement, ainsi qu'à toute ma famille. Un remerciement tout particulier à mes sœurs, **Korchi Djamila** et **Habiba**, pour leur soutien constant et inconditionnel tout au long de ce parcours.

Je tiens à remercier chaleureusement mes amies **El Bey Hanna**, **Louail Amira** et **Achour Maroua**, pour leur aide et leur présence dans les moments difficiles.

Un grand merci à mes amis d'enfance **Sara benmokkadem**, **nourhane lafri** ,**Serine bouamra** , à tous les membres de mon club **ITC**, ainsi qu'à toutes les personnes de près ou de loin qui m'ont apporté leur aide, leur motivation ou un mot d'encouragement au bon moment. Leur soutien a été une source d'inspiration et de force tout au long de ce chemin.

Korchi chaima

Sommaire

Remerciements

Résumé

Dédicace

Liste des tableaux

Liste des figures

Abréviations et symboles

Introduction générale 1

Chapitre I Généralités sur les Polymères et les polysaccharides

I.1 Introduction 3

I.2 Polymères 4

I.2.1 Définitions des polymères 4

I.2.2 Classification des polymères 4

I.2.2.1 Polymères thermoplastiques 4

I.2.2.2 Polymères thermodurcissables 5

I.2.2.3 Elastomères 5

I.2.2.4 Biopolymères 5

I.2.3 Polymères naturels et biodégradables 6

a) Polysaccharides 6

b) Cellulose : structure et propriétés	6
c) Dérivés de la cellulose	7
d) Les applications du PS (focus sur les nanocomposites)	7
I.3 Formulation cosmétique (les crèmes solaires et les émulsions)	8
3.1 Généralités sur les Crèmes Solaires	8
I.3.2 Principes des Émulsions Cosmétiques	8
I.3.3 Rôle des Polymères dans les Formulations Cosmétiques	9
 Chapitre II : Nanomatériaux et Nanocomposites Polymères	
 à base de ZnO	
II.1 Introduction aux nanomatériaux et nanotechnologies	10
II.2 Définitions et propriétés des nanoparticules	10
II.2.1 Définitions et classifications des nanoparticules	10
II.2.2 Propriétés fondamentales des nanoparticules	11
II.3 Nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO)	12
• II.3.1 Propriétés structurales	12
• II.3.2 Propriétés optiques	13
• II.3.3 Propriétés électriques semi-conductrices	13
• II.3.4 Propriétés chimiques et catalytiques	13
II.4 Décoration des nanoparticules de ZnO par des polymères	14
II.5 Nanocomposites Polymères/Nanoparticules de ZnO	14

II.5.1 Intérêt et synergie ZnO / matrice polymère	15
II.5.2 Interaction entre ZnO et PS	15
II.5.3 Dispersion et stabilité dans les matrices polymères	15
II.6 Applications des nanocomposites Polymères/NP ZnO	15
II.6.1 Application générale	15
II.6.2 Application dans une crème solaire	16
II.6.3 Rôle du ZnO décoré dans les crèmes solaires	16
 Chapitre III : Matériaux et Méthodes	 17
III.1 Matériaux utilisés	17
III.2 Synthèse des nanoparticules de ZnO décorées par PS	18
III.3 Formulation de la crème solaire dopée aux nanoparticules ZnO PS	19
III.3.1 Choix des ingrédients et formulation cosmétique	19
III.3.2 Formulation et Incorporation des NPs Décorées dans la Crème Solaire	19
III.4 Techniques de caractérisation	21
III.4.1 Techniques de caractérisation des nano-particules	21
III.4.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	22
III.4.2 Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)	22
III.4.2 Analyse UV-Visible de la crème solaire formulée	25
III.4.2.1 Analyse UV-Visible	25
III.4.2.2 Estimation du SPF	26

III.4.3 Analyse Rhéologiques	26
III.4.4 Observation Visuelle et Test de Centrifugation	28
III.4.5 Analyse Microscopique	29
III.4.6 Évaluation Sensorielle	29

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.1 NPs synthétise	30
IV.1.1 Analyse UV-Visible	30
IV.1.2 Spectres FTIR:confirmation de la décoration par PS et impacts chimiques	31
IV.2 Discussion sur la formulation et caractérisation de la crème solaire dopée	35
IV.2.1 Propriétés photoprotectrices : efficacité UV-Vis	35
IV.2.2 Estimation du SPF	36
IV.2.3 Caractéristiques rhéologiques et microscopique	37
IV.3 Résultats des tests de conformité de la formulation	41
Conclusion générale	43
Références bibliographiques	44

Liste des figures

Titre	Page
Figure I.1.1. Structure de cellulose	07
Figure II.1 : Structure wurtzite hexagonale ZnO	12
Figure II.2: Spectre électromagnétique.	16
Figure III. 1 : Organigramme explicatif la technique d'absorption dans FTIR	21
Figure III.2: Shimadzu- UV 1800.	22
Figure III.3: Principe d'un spectrophotomètre UV-visible	23
Figure III.4: Transition entre l'état fondamental et l'état excité.	23
Figure III.5 : Passage de faisceau lumineux par la cuve	24
Figure III.6 : Rhéomètre Anton Paar MCR 302.	27
Figure IV.1: Absorption des NPs synthétisée Résultats UV des nanoparticule	30
Figure IV.2 : Spectre FTIR pour P1	32
Figure IV.3: Spectre FTIR pour P2	32
Figure IV.4 : Spectre FTIR pour P3	33
Figure IV.5 : Spectres d'absorption UV-Visible des crèmes solaire dopées	35
Figure IV.6 : Les courbe d'écoulement des crèmes	37
Figure IV.7 : Résultats microscopique	39

Liste des tableaux

Titre	Page
Tableau III.1 : Produits chimiques utilisés dans la synthèse des NPs	18
Tableau III.2 : Ingrédients utilisés dans formulation cosmétique	19
Tableau III.3: Valeurs normalisées selon la méthode de” Mansur et al”	26
Tableau III.4 : Normes de viscosité	28
Tableau IV.1: Récapitulatif des pics d’absorbance UV-Vis	30
Tableau IV.2: Identification des bandes spectrales FTIR	34
Tableau IV.3 : Récapitulatif des pics d’absorbance UV	35
Tableau IV.4: SPF estimé selon la méthode de Mansur	36
Tableau IV.5 : Résultats de l’équation des courbes d’écoulement	38
Tableau IV.6: Résultats des tests de conformité de la formulation	41

Listes des symboles et abréviations

UV : Ultraviolet

ZnO : Oxyde de Zinc (Zinc Oxide)

NPs : Nanoparticule(s)

ZnO NPs : Nanoparticules d'oxyde de zinc

PS : Polysaccharide(s)

SPF : Facteur de Protection Solaire (Sun Protection Factor)

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

PPS: Produits de protection solaire

PM : Poids moléculaire

P : Polymères

ISO : International Organization for Standardization

Introduction générale

L'évolution rapide des nanotechnologies et des matériaux polymères a profondément transformé les approches de formulation dans des domaines variés tels que la médecine, l'environnement ou encore la cosmétique. Dans ce dernier secteur, l'attention se porte de plus en plus sur l'optimisation des produits de protection solaire, en réponse à l'augmentation préoccupante des effets néfastes liés à l'exposition aux rayonnements ultraviolets (UV). Ces rayonnements, particulièrement agressifs pour la peau, sont responsables du vieillissement prématuré, de dommages cellulaires et de diverses pathologies cutanées, dont certains cancers [15, 16].

Les produits de protection solaire (PPS) jouent un rôle essentiel dans la prévention de ces effets. Parmi les filtres minéraux utilisés, les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) se distinguent par leur efficacité photoprotectrice sur un large spectre UV (UVA et UVB), leur stabilité chimique et leur excellente tolérance cutanée [16, 24]. Cependant, à l'échelle nanométrique, le ZnO présente plusieurs défis majeurs : agglomération des particules, dispersion hétérogène dans les matrices cosmétiques, et difficultés d'intégration dans les systèmes huile-eau.

Afin de surmonter ces limitations, les chercheurs se tournent vers des stratégies de surface, notamment la modification des nanoparticules par des polymères naturels. Les polysaccharides (PS), en particulier, offrent une solution attractive du fait de leur biodégradabilité, biocompatibilité, et leur aptitude à interagir avec les surfaces inorganiques. Leur capacité à se lier physiquement ou chimiquement aux nanoparticules permet de réduire l'agglomération, d'améliorer la dispersion, et stabiliser les formulations [8, 13].

Les polysaccharides possèdent par ailleurs des propriétés filmogènes et rhéologiques qui les rendent particulièrement utiles en cosmétique. En modifiant la surface des nanoparticules de ZnO, ils agissent comme agents de stabilisation et de structuration, facilitant leur incorporation dans les crèmes solaires et améliorant la texture, la transparence et la performance UV du produit final [19, 20].

Dans ce contexte, une question fondamentale guide cette étude :

Comment pouvons-nous, par la synthèse et la modification des nanoparticules de ZnO avec des polysaccharides, développer des crèmes solaires offrant une photoprotection optimisée, une meilleure stabilité et une sécurité d'emploi accrue, en surmontant les défis liés à la dispersion et à l'intégration des nanomatériaux ?

Ce travail vise à explorer cette problématique à travers la synthèse contrôlée de nanoparticules de ZnO modifiées par des polysaccharides, leur caractérisation multi-technique (UV-Vis, FTIR, analyse rhéologique), et leur intégration dans des formulations de crèmes solaires. L'impact de la modification sur la photoprotection (absorbance UV, SPF), la stabilité physico-chimique et les propriétés sensorielles sera analysé, afin de valider l'efficacité de cette approche douce et durable dans le domaine de la cosmétique.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres principaux : le premier chapitre présente les propriétés des polymères naturels, en particulier les polysaccharides, leur rôle dans les systèmes colloïdaux, ainsi que leur intérêt en tant qu'agents stabilisants dans les crèmes solaires.

Le deuxième chapitre développe les caractéristiques physico-chimiques du ZnO à l'échelle nanométrique, les mécanismes d'absorption UV, les enjeux liés à leur utilisation, ainsi que les apports des nanocomposites ZnO/PS.

le chapitre trois décrit en détail les procédés de synthèse des nanoparticules de ZnO modifiées, les formulations cosmétiques élaborées, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées : spectroscopie UV-Visible, FTIR, analyse rhéologique, tests de stabilité, mesures de pH et évaluation sensorielle.

Nous avons exposé dans le chapitre cinq les résultats obtenus à chaque étape expérimentale, discuté leur signification et leur impact sur la qualité et la performance des crèmes solaires formulées.

Ce travail est achevé par une conclusion générale, récapitulant les principaux résultats, les apports scientifiques de l'étude, ainsi que des perspectives pour de futurs travaux.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES POLYMÈRES , LA CELLULOSE ET LE POLYSACCHARIDE CELLULOSE

I.1 Introduction

La science des polymères, par sa polyvalence et ses propriétés ajustables, est devenue un pilier de l'ingénierie moderne. Ces matériaux, qu'ils soient rigides, souples ou élastiques, offrent des solutions innovantes face aux défis technologiques et environnementaux contemporains [1]. Un intérêt particulier se porte sur les polymères d'origine naturelle et leurs dérivés, qui se distinguent par leur caractère renouvelable, leur biodégradabilité et leur faible impact environnemental [2, 13].

Parmi les ressources naturelles, la cellulose se présente comme le polymère le plus abondant sur Terre. Bien que sa structure native soit caractérisée par une certaine rigidité, des modifications chimiques permettent d'obtenir une gamme variée de dérivés aux propriétés améliorées [13]. Le Polysaccharide Cellulose (PS), élément central de cette étude, en est un exemple éloquent. Ses propriétés physico-chimiques uniques, sa solubilité spécifique et ses nombreuses applications en font un candidat de choix, notamment comme matrice ou agent stabilisant pour de nouveaux matériaux fonctionnels [8].

Ce chapitre a pour objectif d'établir les fondements théoriques de notre travail. Nous y explorerons les concepts fondamentaux des polymères, la structure et les propriétés de la cellulose, et nous approfondirons spécifiquement les caractéristiques de l'PS. Enfin, nous aborderons les principes des émulsions, composants essentiels des crèmes solaires, et nous mettrons en évidence le rôle essentiel de PS non seulement comme agent de stabilisation dans les nanocomposites, mais aussi comme modificateur rhéologique et dispersant dans les formulations cosmétiques [19, 20].

Cette revue permettra de poser les bases nécessaires à la compréhension des chapitres suivants, consacrés à la synthèse, à la décoration des nanoparticules de ZnO et à leur intégration dans des produits photoprotecteurs.

I.2 Polymères

I.2.1 Définitions des polymères

Un polymère est une macromolécule résultant de la répétition d'unités structurales de base, appelées monomères, assemblées par des liaisons covalentes. L'arrangement de ces unités, qu'il soit linéaire, ramifié ou réticulé, ainsi que la masse moléculaire moyenne, influencent directement les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques du matériau final [1].

I.2.2 Classification des polymères

Un polymère est une macromolécule résultant de la répétition d'unités structurales de base, appelées monomères, assemblées par des liaisons covalentes. L'arrangement de ces unités, qu'il soit linéaire, ramifié ou réticulé, ainsi que la masse moléculaire moyenne, influencent directement les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques du matériau final [1].

Les polymères peuvent être classés selon divers critères, tels que leur origine, leur composition chimique ou leur architecture. Cependant, leur comportement sous l'effet de la chaleur constitue un critère de classification prépondérant, déterminant leur méthode de transformation et leur potentiel de recyclage [2]. Sur cette base, on distingue principalement trois grandes catégories :

I.2.2.1 Polymères thermoplastiques

Ces polymères se caractérisent par leur capacité à ramollir ou à fondre lorsqu'ils sont chauffés, et à durcir en refroidissant. Ce cycle réversible permet leur mise en forme répétée et leur recyclage par refonte [4]. Leur structure linéaire ou ramifiée, en l'absence de liaisons réticulées covalentes, explique cette propriété [2, 5].

Ils sont largement employés dans l'industrie de l'emballage et pour la fabrication de pièces techniques.

I.2.2.2 Polymères thermodurcissables

Contrairement aux thermoplastiques, les thermodurcissables subissent une réaction de réticulation chimique irréversible lors de leur première mise en œuvre, formant un réseau tridimensionnel rigide et stable [6]. Une fois durcis, ils ne fondent plus et présentent une excellente stabilité thermique et une résistance chimique élevée, bien que leur recyclage conventionnel soit limité. On les retrouve dans les composites à haute performance et les adhésifs [2, 5]

I.2.2.3. Elastomères

Ils se distinguent par leur remarquable élasticité, leur permettant de retrouver leur forme initiale après des déformations significatives [7]. Cette capacité de résilience est due à une faible densité de réticulations entre leurs chaînes polymériques, facilitant l'étirement et la contraction [2]. Ils sont indispensables pour des applications telles que les pneus, les joints d'étanchéité ou les amortisseurs, combinant flexibilité et durabilité [5].

I.2.2.4 Biopolymères

L'accroissement de la sensibilisation environnementale a stimulé un intérêt considérable pour les polymères biodégradables, en particulier ceux d'origine naturelle. Ces matériaux sont avantageux car ils sont issus de ressources renouvelables et se décomposent naturellement en fin de vie sous l'action de micro-organismes [3].

Parmi les plus étudiés figurent les polysaccharides, tels que l'amidon, la cellulose et ses dérivés, ainsi que des protéines naturelles comme la gélatine et la kératine. Leurs applications sont vastes, englobant le domaine biomédical, les emballages écologiques et les films comestibles. La biodégradabilité de ces polymères

est fortement influencée par leur structure chimique, leur degré de cristallinité et leur accessibilité à l'eau et aux enzymes [3, 8].

I.2.3 Polymères naturels et biodégradables

a) Polysaccharides

Les polysaccharides sont des macromolécules constituées de longues chaînes de monosaccharides unis par des liaisons glycosidiques. Ces molécules jouent des rôles biologiques fondamentaux en tant que réserves énergétiques, éléments structuraux et substances protectrices. On les trouve abondamment dans la nature, notamment chez les plantes, les algues et les bactéries [9, 10]. L'amidon, la cellulose et la pectine sont des exemples de polysaccharides courants. La cellulose, en particulier, est largement étudiée en raison de son abondance et de ses propriétés exceptionnelles.

b) Cellulose structure et propriétés

La cellulose est le polymère naturel linéaire le plus abondant sur Terre, constituant le composant principal des parois cellulaires végétales. Sa structure est composée d'unités de D-glucopyranose liées par des liaisons β -(1 $\rightarrow$ 4) glycosidiques [11]. Ce polymère forme une structure cristalline rigide, lui conférant des propriétés mécaniques remarquables. Bien que insoluble dans la plupart des solvants organiques, la cellulose peut être modifiée pour améliorer sa solubilité ou d'autres propriétés [12].

Les caractéristiques majeures de la cellulose comprennent sa biocompatibilité, sa biodégradabilité, ainsi que sa résistance à l'humidité et à la chaleur. Ces attributs en font un matériau de choix pour des applications dans les matériaux composites, la biomédecine et le secteur textile [11, 12].

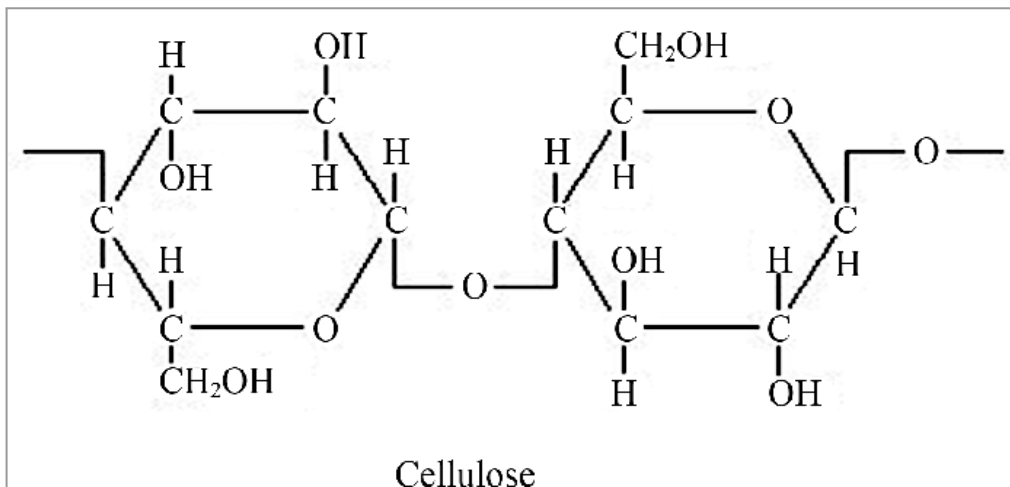


Figure 1.1. Structure de cellulose

c) Dérivés de la cellulose

Malgré ses nombreux avantages, la cellulose native présente des limitations telles que son insolubilité et sa rigidité. Pour étendre son champ d'application et améliorer ses propriétés, elle subit des modifications chimiques, principalement par estérification ou estérification [13].

L'introduction de groupes fonctionnels via ces modifications altère les interactions intermoléculaires, la solubilité (dans l'eau ou les solvants organiques), et la capacité à former des gels ou des films [13]. Ces transformations donnent naissance à une famille diversifiée de dérivés de la cellulose, largement exploités dans de nombreux domaines. Parmi eux, on retrouve :

- La Méthylcellulose (MC), appréciée pour ses propriétés gélifiantes et filmogènes.
- La Carboxyméthylcellulose (CMC), utilisée comme épaississant et stabilisant dans les industries alimentaire et pharmaceutique.

d) Applications du PS (focus sur les nanocomposites)

Les polysaccharides (PS), tels que les nanocristaux et nanofibrilles de cellulose, sont de plus en plus utilisés dans les nanocomposites en raison de leurs propriétés uniques à l'échelle nanométrique. Ces nanomatériaux, issus de ressources renouvelables, renforcent considérablement les polymères. Ils apportent une résistance

mécanique et une rigidité accrues, tout en étant légers et biodégradables. Grâce à ces caractéristiques, les nanocomposites à base de PS trouvent des divers applications [9,10]

I.3 Formulation cosmétique (les crèmes solaires et les émulsions)

3.1 Généralités sur les Crèmes Solaires

Les crèmes solaires sont des produits essentiels de protection cutanée, formulés pour filtrer ou bloquer les rayons ultraviolets (UV) nocifs du soleil. Leur importance réside dans la prévention des coups de soleil, du vieillissement cutané prématuré et, surtout, de la réduction du risque de cancers de la peau [15, 16]. Les mécanismes de protection des crèmes solaires reposent sur l'absorption, la réflexion ou la diffusion des rayons UV par des filtres spécifiques. On distingue principalement deux types de filtres : les filtres organiques (ou chimiques), qui absorbent l'énergie UV, et les filtres inorganiques (ou minéraux), comme l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂), qui réfléchissent, diffusent et absorbent également les UV [17]. Pour être efficaces et bien acceptées par les consommateurs, les crèmes solaires doivent allier une haute efficacité photoprotectrice, une bonne stabilité physico-chimique, une innocuité avérée et une texture agréable [17].

I.3.2 Principes des Émulsions Cosmétiques

La majorité des crèmes solaires sont formulées sous forme d'émulsions. Une émulsion est un système dispersé constitué de deux liquides non miscibles (par exemple, de l'huile et de l'eau), dont l'un est dispersé dans l'autre sous forme de fines gouttelettes. Les émulsions sont classées en fonction de la phase continue : les émulsions Huile-dans-Eau (H/E), où les gouttelettes d'huile sont dispersées dans une phase aqueuse continue (typiques des crèmes légères), et les émulsions Eau-dans-Huile (E/H), où les gouttelettes d'eau sont dispersées dans une phase huileuse continue (souvent plus riches et résistantes à l'eau) [18].

Les composants clés d'une émulsion incluent une phase huileuse (huiles, corps gras), une phase aqueuse (eau, humectants), et des émulsifiants. Les émulsifiants sont des tensioactifs qui réduisent la tension interfaciale entre les deux phases et forment un

film interfacial stabilisant autour des gouttelettes, empêchant ainsi leur coalescence [18].

Les émulsions sont sujettes à divers phénomènes de déstabilisation tels que la floculation (agrégation des gouttelettes), le crémage (migration des gouttelettes vers le haut) ou la sédimentation (migration vers le bas), et la coalescence (fusion des gouttelettes menant à la séparation des phases) [18]. La compréhension et le contrôle de ces phénomènes sont essentiels pour garantir la stabilité et la durée de vie du produit final.

I.3.3 Rôle des Polymères dans les Formulations Cosmétiques

Les polymères jouent un rôle multifonctionnel dans les formulations cosmétiques, en particulier les crèmes solaires. Ils agissent principalement comme épaississants et gélifiants, permettant de contrôler la viscosité de la crème et d'améliorer sa texture, ce qui facilite son application et son étalement sur la peau [19].

En augmentant la viscosité de la phase continue, ils contribuent également à la stabilité physique de l'émulsion en ralentissant le mouvement des gouttelettes et en réduisant les phénomènes de crémage ou de sédimentation [19, 20].

Dans le contexte de l'incorporation de nanoparticules comme le ZnO, les polysaccharides sont aussi des agents stabilisateurs de dispersion essentiels. Grâce à leurs interactions avec la surface des nanoparticules (par adsorption ou greffage), ils peuvent prévenir l'agglomération des particules, assurant ainsi une dispersion homogène et stable au sein de la crème [20].

Une dispersion adéquate des NPs est fondamentale pour maximiser leur efficacité photoprotectrice et maintenir la transparence de la crème, tout en garantissant une application uniforme sur la peau [20]. De surcroît, les polymères peuvent influencer les propriétés sensorielles et le confort d'utilisation de la crème, contribuant ainsi à son acceptabilité par le consommateur.

CHAPITRE II

NANOMATÉRIAUX ET NANOCOMPOSITES

POLYMÈRES À BASE DE ZnO

II.1 Introduction

Le XXI^e siècle est indubitablement celui des nanotechnologies, un domaine en pleine effervescence qui redéfinit les frontières de la science et de l'ingénierie. Au cœur de cette révolution se trouvent les nanomatériaux, des entités dont au moins une dimension est réduite à l'échelle du nanomètre, soit moins de 100 nanomètres [22]. C'est à cette échelle infime que la matière révèle des propriétés inédites et souvent surprenantes, radicalement différentes de celles observées à l'échelle macroscopique. Cette particularité ouvre un champ d'applications extraordinairement vaste, transformant déjà des secteurs aussi divers que l'électronique de pointe, la médecine régénérative, l'industrie cosmétique et les solutions environnementales [23].

II.2 Définitions et propriétés des nanoparticules

II.2.1 Définitions et classifications des nanoparticules

Les nanoparticules (NPs) sont couramment définies comme des particules dont la taille varie typiquement entre 1 et 100 nm dans au moins une de leurs dimensions [22]. Leur classification peut être établie en fonction de multiples critères, incluant leur composition chimique (par exemple, métaux, oxydes, polymères), leur morphologie (sphères, nanotubes, feuillets, etc.) ou leur origine (naturelle ou synthétique) [23]. Parmi celles-ci, les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) se distinguent particulièrement. Il s'agit de semi-conducteurs oxydes métalliques qui ont suscité un intérêt considérable grâce à leurs propriétés optiques, électroniques et antimicrobiennes exceptionnelles [24, 25, 26]. Elles sont de plus en plus intégrées dans divers produits, notamment les crèmes solaires, en raison de leur efficacité en photoprotection [16].

II.2.2 Propriétés fondamentales des nanoparticules

Les propriétés des nanoparticules se distinguent radicalement de celles des matériaux en vrac de même composition chimique. Cette divergence est principalement attribuable à leur rapport surface/volume considérablement élevé et aux effets de la mécanique quantique qui deviennent prédominants à l'échelle nanométrique [28, 24]. Ces caractéristiques confèrent aux nanoparticules des propriétés uniques, parmi lesquelles :

- **Propriétés optiques** : Les nanoparticules peuvent manifester des couleurs distinctes et une capacité d'absorption des rayonnements ultraviolets (UV) supérieure comparativement aux matériaux massifs [28]. À titre d'exemple, les ZnO NPs sont extrêmement efficaces pour bloquer les rayons UV et sont de ce fait largement employées comme filtres minéraux dans les formulations de crèmes solaires [24, 23].
- **Propriétés catalytiques** : La vaste surface spécifique des nanoparticules accroît leur réactivité, les rendant ainsi des catalyseurs performants pour un large éventail de réactions chimiques [30].
- **Propriétés mécaniques** : L'incorporation de nanoparticules au sein de matrices polymères peut induire une amélioration significative des propriétés mécaniques des matériaux composites, telles que la résistance à la traction, la rigidité et la dureté [31].
- **Propriétés antimicrobiennes** : Plusieurs types de nanoparticules, y compris les ZnO NPs, ont démontré une activité antimicrobienne notable contre une grande diversité de micro-organismes, qu'il s'agisse de bactéries ou de champignons, les rendant prometteuses pour des applications biomédicales et de conservation [25, 26].
- **Propriétés thermiques et électriques** : L'ajout de nanoparticules dans une matrice polymère peut influencer significativement les propriétés thermiques et électriques du matériau final. Par exemple, les nanoparticules de ZnO, en raison de leur nature semi-conductrice, peuvent favoriser une meilleure conductivité électrique lorsque leur dispersion est homogène. De plus, selon leur concentration et leur interaction avec la matrice, elles peuvent également

modifier la conductivité thermique. Ces effets dépendent fortement de la taille des particules, de leur forme, ainsi que de leur degré d'agglomération au sein du polymère.[27]

Notons que ces propriétés sont fortement influencées par des paramètres tels que la taille, la forme, la cristallinité et la qualité de la dispersion des nanoparticules au sein de la matrice composite [31, 24].

II.3 Nanoparticules d'oxyde de zinc:

Les NPs-ZnO sont des matériaux semi-conducteurs polyvalents et écologiques, classés parmi les oxydes métalliques les plus étudiés. Leurs propriétés exceptionnelles les rendent indispensables dans une multitude d'applications [31, 23].

II.3.1 Propriétés structurales

Les ZnO NPs adoptent majoritairement une structure cristalline de type wurtzite hexagonale, caractérisée par une disposition tétraédrique des ions zinc et oxygène [28]. Cette structure confère aux ZnO NPs une stabilité thermique et mécanique élevée. La taille et la morphologie des nanoparticules de ZnO peuvent être contrôlées par diverses méthodes de synthèse, telles que la coprécipitation [33], les méthodes sol-gel [30], et la synthèse hydrothermale [28]. La cristallinité et l'orientation des cristaux ont un impact direct sur les propriétés finales des matériaux [31].

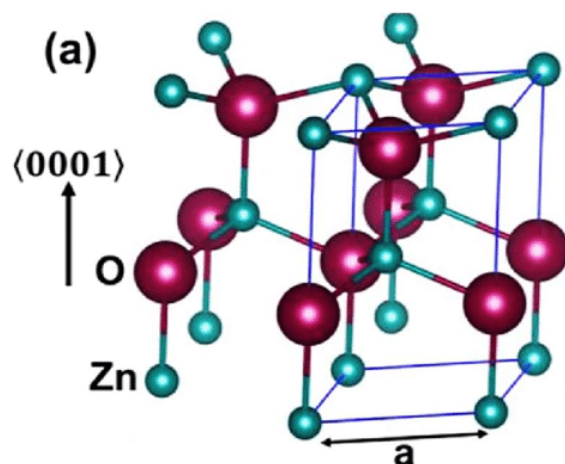


Figure II.1 : structure wurtzite hexagonale zno

II.3.2 Propriétés optiques

Les ZnO NPs sont remarquables pour leurs propriétés optiques, notamment leur large bande interdite (environ 3,37 eV à température ambiante) et leur grande énergie d'exciton de liaison (60 MeV) [28, 24]. Ces caractéristiques en font d'excellents absorbeurs et émetteurs dans le proche UV. Elles sont particulièrement efficaces pour la protection solaire en raison de leur capacité à absorber les rayons UVA et UVB, offrant une protection à large spectre tout en étant transparentes dans le visible, contrairement aux filtres UV organiques qui peuvent être photolytiquement instables ou provoquer des allergies [24, 15]. Leur utilisation dans les crèmes solaires permet d'obtenir un indice de protection solaire (SPF) élevé [17]

II.3.3 Propriétés électriques semi-conductrices

les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) sont des **semi-conducteurs de type n**, caractérisées par une **bande interdite directe** d'environ 3.37 eV à température ambiante et une grande énergie d'exciton de liaison de 60 meV [25]. Ces propriétés fondamentales confèrent au ZnO ses capacités électriques et optoélectroniques distinctes, le rendant crucial pour des applications dans des composites polymères, notamment celles liées à la photocatalyse [29].

II.3.4 Propriétés chimiques et catalytiques

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) se distinguent par une réactivité chimique et une efficacité catalytique remarquables. Ces attributs découlent principalement de leur surface étendue et de leur configuration électronique singulière. Le ZnO agit comme un catalyseur performant dans une diversité de réactions, notamment la dégradation de substances polluantes organiques et diverses réactions de couplage [30, 36]. L'ampleur de leur surface spécifique, associée à la présence de sites actifs, favorise l'adsorption des réactifs et catalyse les transformations chimiques. Par ailleurs, le ZnO démontre une activité photocatalytique significative sous exposition aux ultraviolets, ce qui en fait un candidat prometteur pour l'épuration des eaux usées et la décomposition de colorants [36, 40].

II.4 Décoration des nanoparticules de ZnO par des polymères

La modification de surface des nanoparticules de ZnO par des polymères constitue une approche stratégique pour affiner leur dispersion, renforcer leur stabilité et moduler leurs caractéristiques physico-chimiques. Cette opération vise à contrer l'agglomération des nanoparticules, un phénomène courant lié à leur haute énergie de surface, et à optimiser leur compatibilité avec différentes matrices [29]. Les polymères peuvent s'associer aux nanoparticules par des interactions de nature physique (adsorption) ou chimique (greffage), donnant naissance à une couche protectrice ou fonctionnelle. Cette méthode est cruciale pour l'intégration réussie des nanoparticules de ZnO dans des systèmes composites, en particulier pour des applications biomédicales ou cosmétiques [43].

II.5 Nanocomposites polymères /nanoparticules de ZnO

L'élaboration de nanocomposites combinant des polymères et des nanoparticules de ZnO permet de fusionner les propriétés intrinsèques de l'oxyde de zinc avec la souplesse et la maniabilité des polymères. Ces matériaux hybrides présentent des attributs supérieurs à ceux de leurs constituants isolés, notamment en termes de propriétés mécaniques, optiques, électriques et de performance de barrière [31]. La performance de ces nanocomposites est intimement liée à une dispersion adéquate des nanoparticules au sein de la matrice polymère et à la qualité des interactions interfaciales entre les deux phases [41].

II.5.1 Intérêt et synergie ZnO / matrice polymère

L'intégration de nanoparticules de ZnO dans une matrice polymère offre un avantage considérable grâce à la synergie engendrée entre les deux constituants. Le ZnO peut conférer au composite des propriétés antibactériennes, photocatalytiques et une protection contre les UV, tandis que la matrice polymère assure l'intégrité mécanique, la flexibilité et la facilité de mise en œuvre du matériau [35, 31]. Cette complémentarité permet la conception de matériaux polyvalents, aptes à diverses applications, des revêtements protecteurs aux composants électroniques.

II.5.2 Interaction entre ZnO et PS

Dans le contexte des nanocomposites à base de Polysaccharide (PS) et de ZnO, la nature de l'interaction entre ces deux entités est primordiale pour la stabilité et l'efficacité du composite. Le PS, un polymère hydrosoluble et biocompatible, peut agir comme un agent stabilisant efficace pour les nanoparticules de ZnO, en inhibant leur croissance excessive et leur agglomération [35]. Les groupements hydroxyles du PS sont susceptibles d'établir des liaisons hydrogène ou des interactions de coordination avec la surface du ZnO, favorisant ainsi une dispersion homogène et une excellente compatibilité entre les deux phases.

II.5.3 Dispersion et stabilité dans les matrices polymères

Assurer une dispersion uniforme et une stabilité durable des nanoparticules de ZnO au sein des matrices polymères représente un défi majeur dans la production de nanocomposites performants. L'agglomération des nanoparticules, induite par leur énergie de surface élevée, peut sérieusement compromettre les propriétés visées [37]. Des stratégies telles que la fonctionnalisation de surface des nanoparticules par des polymères (comme le PS), l'adoption de techniques de mélange avancées et l'optimisation des paramètres de traitement sont indispensables pour obtenir une dispersion stable et une distribution homogène des nanoparticules dans le polymère [38]

II.6 Applications des nanocomposites polymères/NP ZnO

Les nanocomposites à base de polymères et de nanoparticules de ZnO trouvent un large éventail d'applications, grâce à l'amélioration et à la combinaison de leurs propriétés.

II.6.1 Application générale

De manière générale, les nanocomposites polymères/nanoparticules de ZnO sont employés dans les revêtements, les matériaux d'emballage, l'électronique, les capteurs et les systèmes de traitement de l'eau. Leurs propriétés antibactériennes les rendent pertinents pour la création de surfaces auto-désinfectantes, tandis que leur activité photocatalytique est mise à profit pour la dégradation des polluants [30,31,38].

II.6.2 Application dans une crème solaire

L'une des utilisations les plus emblématiques des nanoparticules de ZnO est leur incorporation dans les produits de protection solaire. L'oxyde de zinc est un filtre UV minéral très efficace, capable d'offrir une protection à large spectre contre les rayonnements ultraviolets (UVA et UVB) par réflexion et diffusion [16]. Son emploi sous forme nanométrique permet de concevoir des crèmes solaires qui, tout en assurant une haute protection UV, sont plus discrètes sur la peau [42].

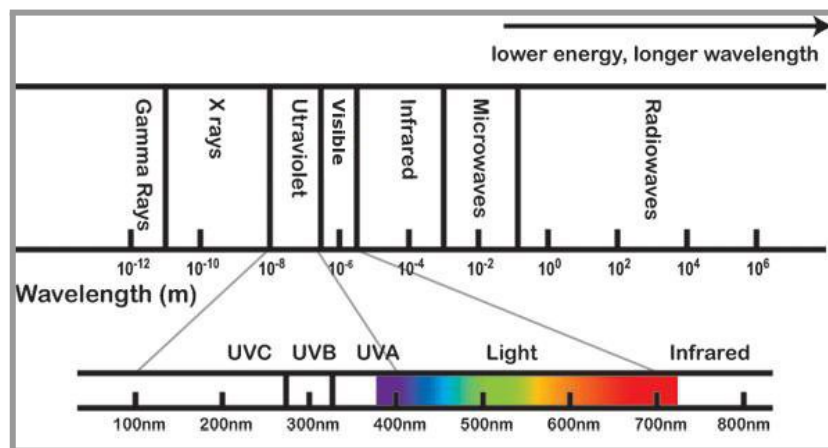


Figure II.2 : Spectre électromagnétique.[67]

II.6.3 Rôle du ZnO décoré dans les crèmes solaires (filtres UV, stabilité, dispersion)

Dans les formulations de crèmes solaires, le ZnO décoré peut jouer un rôle essentiel. Premièrement, il agit comme un filtre UV inorganique de premier ordre, assurant une protection étendue contre les UVA et UVB [39]. Deuxièmement, la décoration polymérique améliore de manière significative la stabilité des nanoparticules au sein de la crème, prévenant leur agrégation et garantissant une répartition homogène.

Cela se traduit par une protection solaire plus uniforme et une sensation plus agréable du produit sur la peau [35]. Enfin, une dispersion optimale des nanoparticules de ZnO décorées dans la matrice de la crème est capitale pour éviter l'effet blanchissant indésirable sur la peau et pour maximiser l'efficacité d'absorption et de diffusion des rayons UV, assurant ainsi une protection cutanée maximale [36].

CHAPITRE III

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Ce chapitre détaille l'ensemble des matériaux et équipements utilisés, les méthodes expérimentales mises en œuvre pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) décorées par le polysaccharide choisi, ainsi que les protocoles de formulation des crèmes solaires dopées. Il présente également les techniques de caractérisation essentielles employées pour évaluer les propriétés des nanoparticules synthétisées et des produits finis.

III.1 Matériaux utilisés

Équipements et verreries utilisés dans le laboratoire

Verrerie utilisée :

- Bêchers (100 mL, 250 mL)
- Cylindres gradués (50 mL, 100 mL)
- Fioles jaugées (100 mL, 250 mL)
- Entonnoirs / membrane avec papier filtre
- Tubes à centrifuger (50 mL)
- Pipettes graduée

Appareils et instruments utilisés :

- Balance analytique (précision : 0.0001 g)
- Agitateur magnétique avec plaque chauffante
- Centrifugeuse (vitesse : 5000 tr/min)
- pH-mètre / bandelettes indicatrices
- Étuve (température réglable, jusqu'à 70 °C)
- Pompe sous vide

III.2 Synthèse des Nanoparticules de ZnO Décorées par PS

La synthèse des nanoparticules de ZnO décorées par les différents PS a été réalisée en adoptant une méthode de co-précipitation chimique.

III.3 Formulation d'une crème solaire dopée aux nanoparticules ZnO-PS

La formulation des crèmes solaires a été élaborée en intégrant les nanoparticules de ZnO décorées par les PS, en s'inspirant des protocoles de la littérature scientifique [42].

III.3.1 Choix des ingrédients et formulation cosmétique

La composition des crèmes solaires comprend une phase huileuse et une phase aqueuse, avec des excipients choisis pour leurs rôles spécifiques dans la formulation:

III.3.2 Formulation et Incorporation des Nanoparticules Décorées dans la Crème Solaire

La préparation de la crème solaire enrichie en nanoparticules ZnO-PS a été réalisée en plusieurs étapes afin d'obtenir une émulsion stable de type huile-dans-eau (H/E).

Étape 1 : Préparation de la phase huileuse

Les huiles végétales ont été mélangées avec l'alcool cétylique. Les nanoparticules de ZnO décorées par les PS ont été incorporées dans ce mélange. Pour assurer une dispersion optimale, la phase huileuse a été chauffée à 70 °C sur plaque chauffante, préparant ainsi la phase pour l'émulsification.

Étape 2 : Préparation de la phase aqueuse

Les produits ont été dissous dans l'eau distillée. Ce mélange a été chauffé à 70 °C sous agitation constante afin d'assurer une dissolution complète et de garantir la stabilité future de l'émulsion.

Étape 3 : Émulsification

La phase aqueuse chauffée a été ajoutée à la phase huileuse maintenue à 70 °C, puis un homogénéiseur ultra-turrax a été utilisé sous agitation constante. L'émulsification a été poursuivie vers 10 minutes jusqu'à obtention d'une émulsion homogène.

Étape 4 : Refroidissement et conditionnement

L'émulsion a été laissée refroidir à température ambiante sous agitation douce, puis conditionnée dans des pots hermétiques, opaques et propres. Les pots ont été conservés à l'abri de la lumière et de l'humidité afin de préserver les propriétés du produit.

III.4 Techniques de caractérisation des nanoparticules ZnO-PS

III.4.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

- Principe de la spectroscopie infrarouge

Une liaison chimique dans une molécule peut être vue comme un ressort lié à deux masses. Une liaison peut être mise en vibration par l'absorption d'un rayonnement infrarouge si la fréquence correspond à la fréquence de résonance de la liaison.

La fréquence de vibration dépend de la liaison (simple, double, triple), de la masse des atomes et de l'emplacement de la liaison dans la molécule. Lorsque la fréquence d'une vibration spécifique est égale à la fréquence du rayonnement IR dirigé sur la molécule, la molécule absorbe l'énergie et une bande d'absorption apparaît sur le spectre.

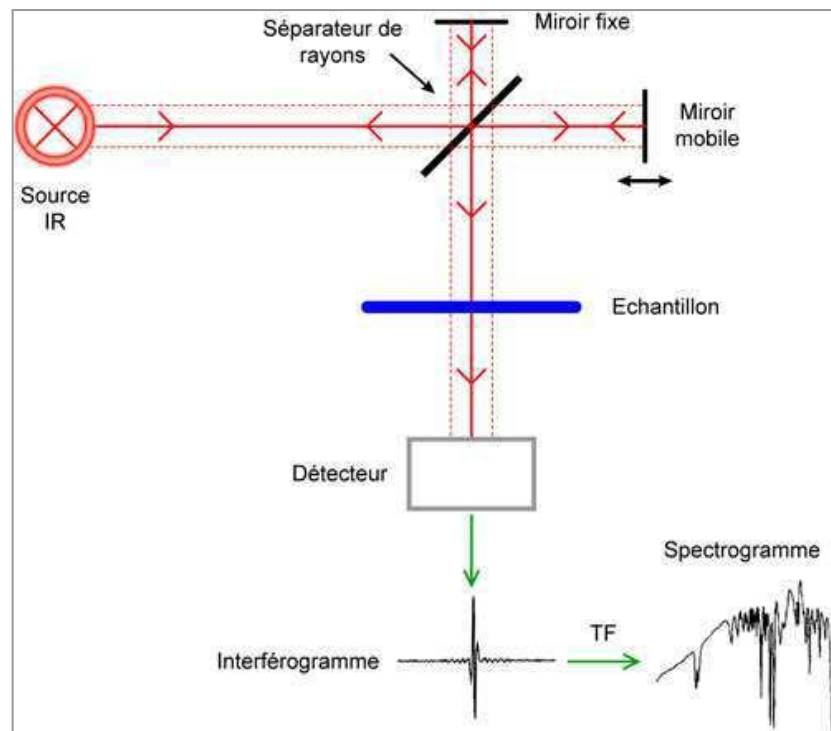


Figure III. 1 : Organigramme technique d'absorption dans FTIR [65]

Cette technique permet d'identifier les groupes fonctionnels présents à la surface des matériaux et de confirmer l'interaction de polymères tels que Polysaccharide Cellulose (PS) avec les nanoparticules de ZnO [45].

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR de modèle Perkin Elmer. Les échantillons (ZnO décoré avec les PS) ont été analysés sous forme de poudres pures, en mode transmission, sans préparation chimique supplémentaire.

III.4.2 Spectroscopie UV-Vis

La spectroscopie UV-Visible est une technique analytique puissante qui est devenue un outil essentiel dans divers domaines scientifiques, notamment la chimie, la biochimie et la médecine. Cette technique est basée sur l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique dans les régions ultraviolette et visible du spectre. En mesurant l'absorption de la lumière par des molécules, des ions ou des complexes, la spectroscopie UV-Visible fournit des informations précieuses sur les transitions électroniques au sein de ces espèces, ce qui permet d'identifier, de quantifier et de caractériser un large éventail de composés [64].

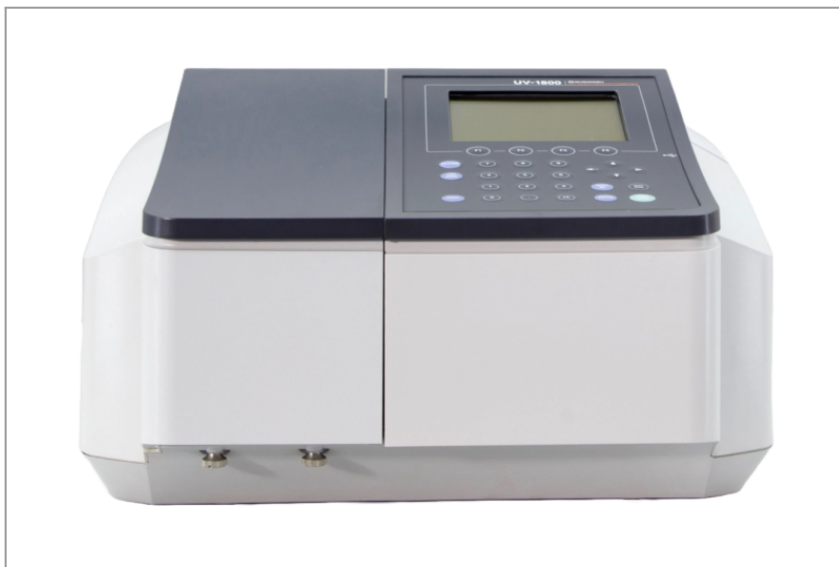


Figure III.2: Shimadzu- UV 1800.

- **Principe de la spectrophotométrie UV-visible**

Le principe de la spectroscopie UV-visible est basé sur l'interaction entre la lumière et les molécules d'un échantillon. Ainsi, un rayon d'une longueur d'onde sélectionnée est passé à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure III.4). On peut déterminer si les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux.

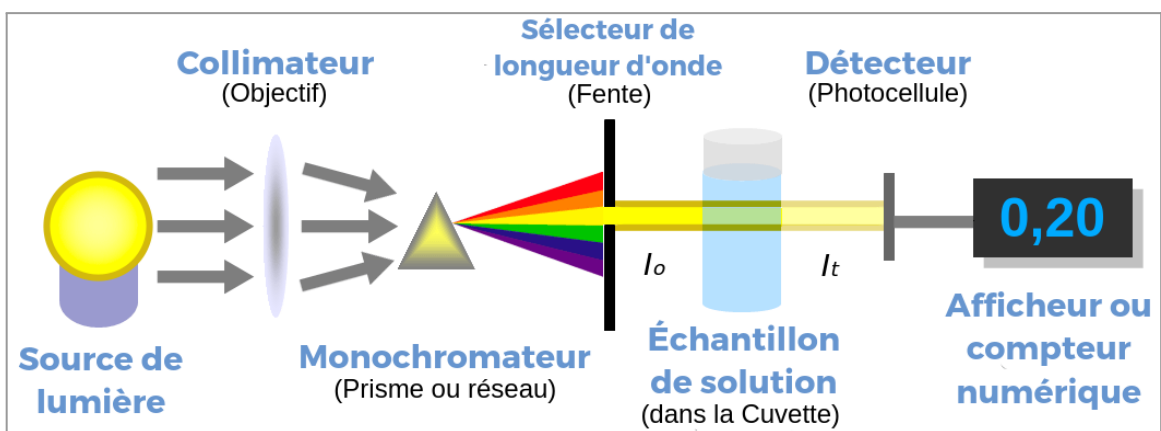


Figure III.3: Principe d'un spectrophotomètre UV-visible [65]

Lorsqu'une molécule est irradiée par une radiation électromagnétique dans la région UV-visible, les électrons de la molécule peuvent être excités, passant d'un état d'énergie plus bas à un état d'énergie plus élevé.

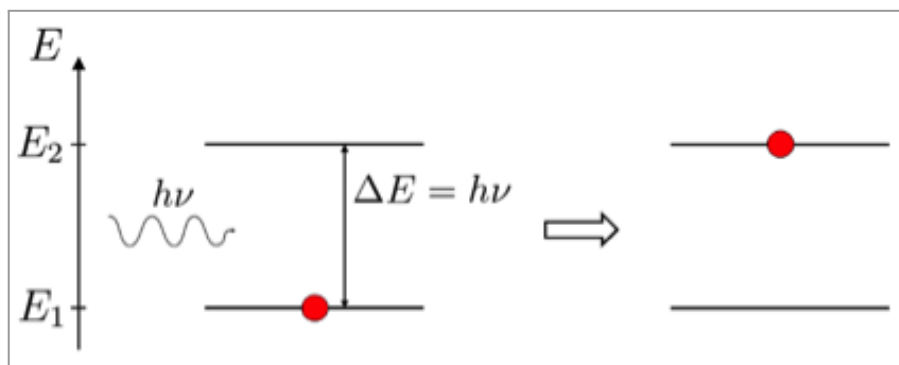


Figure III.4: Transition entre l'état fondamental et l'état excité.[69]

Cette excitation électronique se produit lorsque l'énergie de la lumière incidente correspond exactement à la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie électronique dans la molécule. La loi décrivant l'absorption d'énergie est :

$$E = h.U = h.C / \lambda$$

- h : Constante de Planck = $6,63.10^{-34}$ Js.
- U : Fréquence.
- C : Vitesse de la lumière.
- λ : Longueur d'onde.

Le passage De faisceau lumineux par la cellule de mesure pour des faibles concentrations valide la loi de Beer Lambert qui est donnée comme suite[69]:

$$A = \epsilon . l . C$$

- ϵ : Coefficient d'absorption.
- l : Parcours optique (cm).
- C : Vitesse de la lumière.
- T : Transmittance.

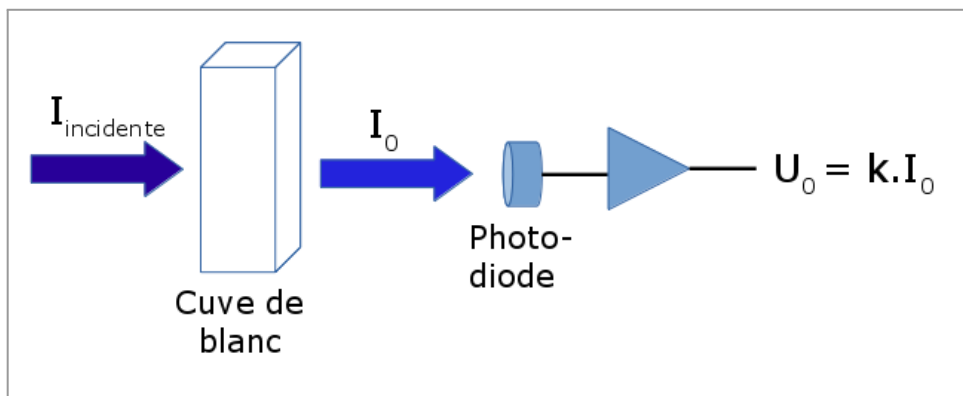


Figure III.5: Passage de faisceau lumineux par la cuve [68]

Les analyses ont été effectuées avec un spectrophotomètre de modèle : Shimadzu (figure III.2) , sur des suspensions aqueuses diluées préparées à une concentration de 0,5 g/L

III.4.2 Caractérisation de la crème solaire formulée

Ce chapitre regroupe également une évaluation des propriétés physico-chimiques et sensorielles de la crème solaire enrichie ou non en nanoparticules ZnO-PS. Les analyses visent à identifier l'effet de l'incorporation de ces nanomatériaux sur la photoprotection, la texture, la stabilité et le confort d'application.

III.4.2.1 Analyse UV-Visible

L'absorbance des crèmes solaires a été mesurée par spectrophotométrie UV-Visible à l'aide de l'appareil Shimadzu UV-1900i, dans une plage de 200 à 400 nm, afin de mettre en évidence la capacité des formulations à absorber les rayons UV [47].

Pour préparer les échantillons, 1 g/L de crème a été dissous dans le méthanol, agité quelques secondes, puis filtré à l'aide d'une membrane

III.4.2.2 Estimation du SPF

Le facteur de protection solaire (SPF) a été estimé à partir des spectres UV selon la méthode de Mansur et al. (1986), basée sur l'équation suivante [48] :

$$\text{SPF} = \text{CF} \times \left(\lambda=290:320 \right) \sum [\text{EE}(\lambda) \times \text{I}(\lambda) \times \text{Abs}(\lambda)]$$

- **CF** = 10 (facteur de correction)
- **Abs (λ)** = absorbance mesurée de l'échantillon à la longueur d'onde
- **EE(λ)**: efficacité érythémale
- **I(λ)** :(intensité spectrale du rayonnement solaire

- $EE(\lambda) \times I(\lambda) = \text{valeurs fixe}$

$EE(\lambda)$ et $I(\lambda)$,sont des valeurs fixes et normalisées, définies par des organismes de référence (comme la norme COLIPA ou ISO 24443) pour le calcul du SPF in vitro.

Tableau III.3: Valeurs normalisées selon la méthode de” Mansur et al “ [48].

Longueur d’onde (nm)	290	295	300	305	310	315	320
$EE \times I$	0.0150	0.0817	0.2874	0.3278	0.1864	0.0839	0.0180

III.4.3 Analyse rhéologique

Le rhéomètre est un instrument de mesure permettant d’étudier le comportement rhéologique des matériaux, notamment leur réponse à des sollicitations mécaniques. Il est particulièrement utilisé pour caractériser les propriétés viscoélastiques des crèmes polymères. L’appareil applique une contrainte ou une déformation contrôlée au matériau et mesure sa réponse en fonction du temps, de la température ou de la fréquence.

Le rhéomètre se compose généralement d’un système de géométrie (plaques parallèles, cône-plan, etc.) dans lequel on place l’échantillon. Un dispositif de contrôle thermique permet de réaliser des analyses à température constante ou variable.



Figure III.6 : Rhéomètre Anton Paar MCR 302.

Cette analyse vise à étudier le comportement rhéologique des formulations de crème solaire dopées ou non par des nanoparticules de ZnO, en évaluant l'effet des nanomatériaux sur la texture, l'étalement et la stabilité.

Les mesures ont été effectuées avec un rhéomètre “anton paar gmbh” (figure III.5) équipé d'un système cône-plan. Le test d'écoulement consiste à mesurer la viscosité en fonction du taux de cisaillement (*Shear Rate*)

Les résultats, se présentant sur une échelle logarithmique, mettent en évidence un comportement pseudoplastique recherché dans les crèmes solaires : viscosité élevée au repos (stabilité) et diminution lors de l'application (facilité d'étalement) [49].

Tableau III.4:Normes de viscosité [49]

Type de produit cosmétique	Normes de viscosité (Pa·s)	Comportement attendu
Crème solaire	$\geq 100 - 10\,000$	Pseudoplastique

III.4.4 Observation Visuelle et Test de Centrifugation

L'évaluation de la stabilité physique et chimique constitue une étape essentielle pour garantir la qualité, l'homogénéité et la compatibilité des composants d'une crème solaire tout au long de sa durée de conservation. Elle permet d'anticiper les réactions potentielles du produit face à des contraintes physiques (agitation, température) ou chimiques (pH, oxydation), assurant ainsi sa sécurité et son efficacité d'utilisation [50,51].

Parmi les méthodes appliquées :

- **L'observation visuelle immédiate** a permis de détecter d'éventuelles formes d'instabilité telles que le déphasage, la sédimentation ou le crémage.
- **Le test de centrifugation**, réalisé à une vitesse déterminée à l'aide d'une centrifugeuse, a servi à simuler une accélération de la séparation des phases sous l'effet de la force centrifuge. L'absence de déphasage observée après ces tests est interprétée comme un indice de stabilité physique satisfaisant [19].

III.4.5 Analyse Microscopique

L'analyse microscopique permettrait d'étudier la morphologie des émulsions, de déterminer leur type (huile-dans-eau, H/E, ou eau-dans-huile, E/H), et d'évaluer la distribution des nanoparticules de ZnO ainsi que la taille et l'homogénéité des gouttelettes de la phase dispersée.

Pour identifier le type d'émulsion, une goutte de bleu de méthylène dilué a été ajoutée à la crème, puis observée au microscope. Si la coloration se diffusait dans la phase continue, l'émulsion était classée comme huile-dans-eau (H/E).

L'observation se fait à l'aide d'un microscope optique, afin de détecter la présence éventuelle d'agglomérats ou d'irrégularités dans la répartition des nanoparticules [50].

III.4.6 Évaluation Sensorielle

Les tests sensoriels visent à évaluer la perception et l'acceptabilité cosmétique des crèmes solaires. Une comparaison a été effectuée entre la crème témoin (sans ZnO-PS) et les formulations enrichies, selon plusieurs critères :

- **Couleur** : homogénéité visuelle et stabilité visuelle
- **Odeur** : impression générale de l'odeur (neutre ou avec une légère odeur)
- **Texture** : consistance, onctuosité, facilité d'étalement, toucher résiduel ;
- **transparence (aspect après application)** : présence ou non de traces blanches visibles ("whitening effect").

Ces paramètres influencent directement la satisfaction de l'utilisateur final et la valorisation du produit sur le marché [51,52].

CHAPITRE IV

Résultats et Discussion

IV.1 NPs synthétisés

IV.1.1 Analyse UV-Visible

Afin d'évaluer l'influence de la décoration du ZnO par différents polymères PS1(P1), PS2(P2), PS3(P3) sur sa réponse optique en UV-Visible, trois solutions ont été préparées. Le ZnO en poudre a été dissous dans le méthanol. Les échantillons obtenus ont ensuite été analysés par spectroscopie UV-Vis.

IV.1.2 Spectres FTIR : Confirmation de la décoration par PS et impacts chimiques:

L'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) a été réalisée afin d'identifier les groupes fonctionnels présents dans les échantillons de ZnO pur (0 %) et de ZnO décorés avec différentes concentrations PS . Les spectres obtenus révèlent plusieurs bandes caractéristiques dont l'évolution renseigne sur l'interaction entre le polymère et la surface des nanoparticules.

- **Interprétation spectre FTIR pour PS**

Tableau IV.3: Identification des bandes spectrales FTIR

Zone (cm ⁻¹)	Attribution vibration	Évolution avec PS	Interprétation
500–450	Zn–O (liaison métal-oxygène)	Bande intense pour ZnO pur. Diminue progressivement avec l’ajout de PS	Enrobage ou interaction de surface : perturbation du réseau ZnO par PS
~700	Vibration secondaire Zn–O (ponté ou en surface)	Présente pour ZnO pur. Diminue fortement puis disparaît à 0.5 % PS	Modification de la structure de surface ou masquage par le polymère
~880	Déformation OH hors plan ou liaison Zn–O–H	Très intense pour ZnO pur. Diminue puis disparaît avec PS.	Interaction entre les groupes –OH de PS et ZnO (complexation).
1000–1100	C–O / C–C (liaisons dans le polymère PS)	Apparaît et devient plus marquée avec l’augmentation du PS.	Preuve claire de la présence du PS greffé ou adsorbé.
1550–1630	O–H lié ou vibration d’eau / groupement carbonyle	Faible, parfois visible.	Peut signaler une faible humidité ou des traces de groupes C=O/O–H du PS.
~3400	O–H étirée (liaisons H des –OH du PS ou de l’eau)	Deviens plus large et plus intense avec la concentration en PS.	Formation de liaisons hydrogène entre PS et ZnO (interaction de surface forte)

- **Commentaire :** L’analyse FTIR révèle que Le PS interagit avec la surface des nanoparticules de ZnO à travers des liaisons hydrogène et/ou des interactions

électrostatiques. Ces interactions modifient la structure de surface du ZnO, comme en témoigne la diminution des bandes caractéristiques du ZnO pur et l'apparition de nouvelles bandes liées à PS.

IV.2 Discussion sur la formulation et caractérisation de la crème solaire dopée

IV.2.1 Propriétés photoprotectrices : Efficacité UV-Vis

Tableau IV.3 : Récapitulatif des pics d'absorbance UV-Vis

Longueur d'onde (λ) [nm]	Absorbance (Rouge)	Absorbance (Noir)	Absorbance (Bleu)	Observation
205	2,61	1,78	3,131	Pic net absorption dans UVA -UVB
230	0,757	0,489	3,117	Pic principal marqué absorption dans UVA -UVB

IV.2.2 Estimation du SPF

La méthode de Mansur a été retenue pour l'estimation du SPF en raison de sa simplicité et de son efficacité. Elle repose sur une formule directe utilisant un facteur de correction ($CF = 10$) et des coefficients normalisés, ce qui permet une évaluation rapide et comparative de la capacité protectrice des différentes formulations à partir de leurs spectres UV-Vis. [48].

Tableau IV.5: SPF estimé selon la méthode de Mansur [48].

λ (nm)	$EE \times I$	Abs Formule 1	Abs Formule 2	Abs Formule 3	$(EE \times I) \times$ Abs PS1	$(EE \times I) \times$ Abs PS 2	$(EE \times I) \times$ Abs PS3
290	0,015	0,034	0,034	0,034	0,00051	0,000645	0,001425
295	0,015	0,034	0,034	0,034	0,00051	0,000645	0,001425
300	0,015	0,034	0,034	0,034	0,00051	0,000645	0,001425
305	0,015	0,034	0,034	0,034	0,00051	0,000645	0,001425
310	0,015	0,034	0,034	0,034	0,00051	0,000645	0,001425
315	0,015	0,034	0,034	0,034	0,00051	0,000645	0,001425
320	0,015	0,034	0,034	0,034	0,00051	0,000645	0,001425
SPF estimé après la multiplication $CF = 10$					0,27	0,35	0,69

La formulation contenant du ZnO décoré à 0,5 % par le polymère présente le SPF le plus élevé, indiquant une meilleure capacité de protection UV

IV.2.3 Caractéristiques rhéologiques

Rhéologiques

Les courbes de viscosité en fonction du taux de cisaillement présentées dans la figure ont été linéarisées selon l'équation : [70]

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{-n}$$

η : viscosité (Pa·s ou cP)

$\dot{\gamma}$: taux de cisaillement (s⁻¹)

n : indice d'écoulement (donne le type de fluide)

K : indice de consistance (Pa·sⁿ), il reflète la viscosité à faible cisaillement. Plus K est grand, plus le fluide est visqueux.

À partir de les équations : [70]

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{-n} \Rightarrow \log(\eta) = -n \cdot \log(\dot{\gamma}) + \log(K)$$

$$y = a \cdot x + b$$

Par régression linéaire entre :

$$x = \log(\dot{\gamma}) \quad y = \log(\eta)$$

$$y = \log(\eta) \quad y = \log(\eta)$$

avec :

$$Y1 : -0,758x + 1,67$$

$$Y2 : -0,706 * x + 1,31$$

$$Y3 : -0,71 * x + 1,15$$

$$Y4 : -0,715 * x + 1,04$$

On trouve :

Tableau IV.6 : Résultats de l'équation des courbes d'écoulement

Formulation	Pente aa	Ordonnée b	n = -a	K = 10^b	R²
1	-0,758	1,67	0,758	46,8	0,998
2	-0,706	1,31	0,706	20,4	0,996
3	-0,71	1,15	0,710	14,1	0,993
4	-0,715	1,04	0,715	10,9	0,995

Interprétation de n:

$n = 1 \rightarrow$ viscosité constante = fluide newtonien (exp : eau)

$n < 1 \rightarrow$ viscosité diminue quand on agite = fluide pseudoplastique (crème, gel...)

$n > 1 \rightarrow$ viscosité augmente quand on agite = fluide dilatant (rare)

Les quatre formulations étudiées présentent un indice d'écoulement $n < 1$, indiquant un comportement **pseudoplastique** ou **rhéo-fluidifiant**. Cela signifie que la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement, un comportement typique des crèmes cosmétiques, facilitant leur étalement sur la peau [63].

Le modèle utilisé pour décrire ce comportement est **le modèle de puissance d'Ostwald-de Waele**, ajusté par régression linéaire sur une échelle log-log ($\log(\text{viscosité})$ vs. $\log(\dot{\gamma})$). Le coefficient de corrélation R^2 élevé ($> 0,99$) confirme une excellente qualité d'ajustement.

Caractéristiques microscopie optique des crèmes

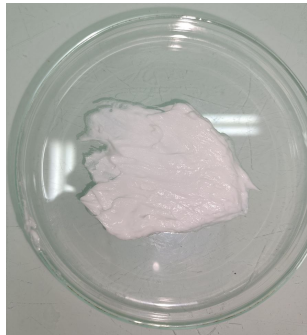
Les crèmes ont été observées au microscope optique METAVAL avec un objectif $\times 10$, après coloration au bleu de méthylène. Les analyses morphologiques obtenues sont présentées dans la figure (IV.7). Cette observation révèle que les trois échantillons présentent une émulsion de type huile dans eau (H/E)

IV.6 Tests de conformité de la formulation

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau (IV.7) suivant :

Tableau (IV.7) :Résultats des tests de conformité de la formulation

Paramètre testé	Résultat obtenu	Norme / Référence	Photo représentatif	Conformité
pH	6,18	Recommandé : 4,5 à 6,5 [53]		✓
Test de centrifugation	Aucun déphasage après 5000 rpm × 5 min	Méthode de stabilité accélérée [54]		✓

Viscosité	8 820 / 2 030 / 1 500 mPa·s selon formulation	Crème topique : 1 000–10 000 mPa·s [55,56]		✓
Coloration / apparence	Blanche, homogène, sans teinte anormale	Inspection visuelle selon IFSCC / ISO TR 18811 [57]		✓
Odeur	Légère, dominée par l'huile de coco	Critère sensoriel – ISO 11035, ISO 16128 (ingrédients naturels) [58]		✓
Texture / toucher	Onctueuse, facile à étaier, toucher doux	Cohérence rhéologique et norme ISO 11136 (test sensoriel) [59]		✓

Transparence après application	Pas de traces blanches visibles	Critère attendu pour formulations solaires minérales [60]		
---	------------------------------------	---	---	---

Conclusion Générale

La présente étude s'inscrit dans une démarche de recherche visant à valoriser les nanomatériaux à travers des approches douces, respectueuses de la peau et de l'environnement, dans le but d'améliorer les formulations cosmétiques destinées à la photoprotection. Elle a porté plus particulièrement sur la synthèse, la caractérisation et l'intégration de **nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO)** modifiées par des **polysaccharides (PS)** dans des **crèmes solaires expérimentales**.

Les résultats obtenus ont confirmé que la modification de la surface des nanoparticules par des polysaccharides permet de surmonter plusieurs limitations majeures inhérentes aux systèmes nanométriques : Une meilleure **dispersion dans les milieux aqueux**, une **réduction de l'agglomération**, ainsi qu'une **stabilisation efficace** dans la phase continue des émulsions cosmétiques.

Les analyses spectroscopiques (UV-Vis, FTIR) ont permis de confirmer la présence des interactions entre le ZnO et le PS, tandis que les tests rhéologiques et sensoriels ont montré une amélioration des propriétés physiques et sensorielles des crèmes dopées.

Par ailleurs, l'évaluation des performances photoprotectrices a mis en évidence une **augmentation significative de l'absorbance dans l'UV (UVA et UVB)**, ce qui suggère une meilleure efficacité des crèmes enrichies en ZnO modifié.

Les tests de stabilité, de pH et d'apparence ont également révélé une **bonne tenue dans le temps** et une **absence de déphasage**, renforçant l'intérêt de l'utilisation des polysaccharides dans les formulations dermocosmétiques.

Ainsi, cette étude démontre la **pertinence de l'utilisation de polymères naturels** dans la conception de **systèmes nanostructurés sûrs, stables et performants** pour des applications topiques. Elle s'inscrit dans une vision durable et innovante de la formulation cosmétique, intégrant à la fois l'efficacité scientifique et les exigences de sécurité.

Des perspectives intéressantes pourraient être envisagées, notamment en élargissant le spectre des polysaccharides testés, en optimisant les concentrations ou en explorant les mécanismes de libération et de pénétration cutanée. Par ailleurs, l'intégration de méthodes alternatives d'évaluation in vitro ou in vivo permettrait d'approfondir les performances biologiques et toxicologiques des systèmes développés.

Références Bibliographiques

- [1] Billmeyer, f. w., textbook of polymer science, Wiley-Interscience, New York, 1984.
- [2] Tharanathan, r. n., biodegradable films and composite coatings, Carbohydrate Polymers, vol. 56, n° 3, (March 2003), 235-247.
- [3] Dumitriu, s., polysaccharides in medicinal applications, CRC Press, 2004.
- [4] Fried, j. r., polymer science and technology, Pearson Education, 2003.
- [5] Shona, g. o., principles of polymer engineering, CRC Press, 2003.
- [6] Harper, c. a., handbook of plastics, elastomers, and composites, McGraw-Hill, 2002.
- [7] Morton, m., rubber technology, Springer, 2003.
- [8] Rowe, r. c., sheskey, p. j., & cook, w. g., handbook of pharmaceutical excipients, 6th ed., Pharmaceutical Press, 2009.
- [9] Taylor, l. m. l. k. l., polysaccharides: structure and properties, Springer, 2005.
- [10] Geiger, p. m. d., polysaccharides in biological systems, Marcel Dekker, 2000.
- [11] Klemm, d., philipp, b., hansch, r., & heinze, t., comprehensive cellulose chemistry, Wiley-VCH, 2001.
- [12] Williams, r. b. g. l., cellulose and its derivatives, Springer, 2004.
- [13] Klemm, d., heinz, d., heinze, t., & philipp, b., cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, Angewandte Chemie International Edition, vol. 44, n° 22, (May 2005), 3358-3393.
- [14] Peppas, n. a., hydrogels in medicine and pharmacy, CRC Press, 1986.
- [15] Beani, j.-c., "produits de protection solaire : efficacité et risques", annales de dermatologie et de vénéréologie, vol. 139, n° 4, (April 2012), 261-272.
- [16] Bogé, a., "produits solaires : quels sont les effets des nanoparticules sur la santé", thèse de doctorat en pharmacie, université de Bourgogne, 2016.

- [17] Siswanto, et al., "nanoparticle formulation of zno: tio2 as sunscreen cream for cutaneous lupus erythematosus (cle) patients", *journal of physics: conference series*, vol. 2945, (2025), 012019.
- [18] Cours sur les crèmes solaires et émulsions.
- [19] Tadros, t. f., *emulsion formation and stability*, Wiley-VCH, 2013.
- [20] Souto, e. b., & müller, r. h., "cosmetic applications of lipid nanoparticles", *international journal of pharmaceutics*, vol. 364, n° 2, (August 2008), 298-327.
- [21] Belgacem, m. n., & gandini, a., *renewable resources*, Wiley-VCH, 2008.
- [22] Rabu, p., *nanomatériaux et nanotechnologies : quel nanomonde pour le futur ?*, Editions Quae, 2015.
- [23] Amer, a., *nanotechnology and nanoscience*, Springer, 2022.
- [24] Smijs, t., & pavel, s., "titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens : focus on their safety and ecotoxicity", *nanotechnology, science and applications*, vol. 4, (2011), 95-112.
- [25] Prasanna, v., & vijayaraghavan, r., "insight into the mechanism of antibacterial activity of zno: surface defects mediated reactive oxygen species even in the dark", *langmuir*, vol. 31, n° 33, (August 2015), 9155-9162.
- [26] Jones, n., ray, b., ranjit, k. t., & manna, a. c., "antibacterial activity of zno nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms", *fems microbiology letters*, vol. 279, n° 1, (September 2008), 71-76.
- [27] Rafique, m., & kausar, a., *epoxy nanocomposites*, Springer, 2016.
- [28] Wang, z. l., "nanobelts, nanowires, and nanobuses of semiconducting oxides — from materials to nanodevices", *materials today*, vol. 7, n° 6, (June 2004), 26-33.
- [29] mochane, m. j., et al., "morphology and photocatalytic activity of zinc oxide reinforced polymer composites: a mini review", *catalysts*, vol. 12, n° 12, (2022), 1439.
- [30] lam, s.-m., et al., "green synthesis of fe-zno nanoparticles with improved sunlight photocatalytic performance for polyethylene film deterioration and bacterial inactivation", *materials science in semiconductor processing*, vol. 123, (August 2021), 105574.
- [31] Chen, x., & mao, s. s., "titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications", *chemical reviews*, vol. 107, n° 7, (July 2007), 2891-2959.

- [32] Buchanan, r. c., ceramic materials for electronics, Academic Press, 1995, 349 p.
- [33] Messaoui, n. e., & boudache, i., "élaboration et caractérisation des nanoparticules d'oxyde bi-fe par la méthode de co-précipitation et son application à l'élimination de bm", mémoire de master, université blida 1, 2023.
- [34] Wang, s. q., & lim, h. w., "nanotechnology in dermatology: part ii. applications", journal of the american academy of dermatology, vol. 64, n° 6, (June 2011), 1046-1059.
- [35] Koochakzaei, a., et al., "evaluation of hydroxypropyl cellulose, zinc oxide nanoparticles and nanocellulose for tracing papers consolidation", advanced research in conservation science, vol. 2, n° 1, (2023), 21-30.
- [37] Amany abu krorra, et al., "hydroxypropyl cellulose with zinc oxide nanoparticles for paper conservation", journal of applied polymer science, vol. 138, n° 42, (2021), 51221.
- [38] Adjez, s., & souat, n., "synthesis of thin films based on hydroxypropyl cellulose doped with zinc oxide by solvent casting method", université saâd dahlab blida-1, 2020.
- [39] Scaccia, o., "les filtres uv et les nanoparticules de dioxyde de titane", thèse de doctorat, université de lille 2, 2012.
- [40] Zare, n., et al., "ultrasonic-assisted synthesis ...", (détails à compléter).
- [41] Vivet, a., "renforcement des matrices polymères et des matériaux composites par des nanoparticules", habilitation à diriger les recherches, université de caen.
- [42] Assis dias alves, g., cuelho, c. h. f., fonseca, m. j. v., et maia campos, p. m. b. g., « Development of topical formulations containing 20% of coated and uncoated zinc oxide nanoparticles: stability assessment and penetration evaluation by reflectance confocal laser microscopy », Cosmetics, vol. 11, n° 1, (2024), p. 6.
- [43] Mourdikoudis, S., Pallares, R. M., & Thanh, N. T. K. (2018). Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. Nanoscale, 10(27), 12871–12934.
- [44] Griffin, W. C. (1949). Classification of surface-active agents by “HLB”. Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1(5), 311–326
- [45] Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2000.

- [46] A. M. Gondal et al., Comparative study of ZnO nanoparticles synthesized by different techniques, *J. Alloys Compd.*, 2013.
- [47] S. Ghosh et al., “UV-Visible Spectroscopy for Nanoparticle Characterization,” in *Nanocharacterization Techniques*, 2021.
- [48] Mansur, J.S., et al., “Determination of Sun Protection Factor by Spectrophotometry,” *An. Bras. Dermatol.*, 1986.
- [49] Tadros, T. F. (2010). *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*. Wiley-VCH.
- [50] Lounis, B. (2022). Étude de la stabilité physico-chimique d’émulsions cosmétiques enrichies en nanoparticules d’oxyde de zinc. Mémoire de Master, Université d’Oran 1 Ahmed Ben Bella.
- [51] Hachemi, S. (2021). Formulation et évaluation physico-chimique de crèmes cosmétiques à base de substances naturelles. Mémoire de Master, Université de Boumerdès, Faculté des Sciences.
- [52] Lachman, L., Lieberman, H. A., & Kanig, J. L. (1991). *The Theory and Practice of Industrial Pharmacy*. Lea & Febiger.
- [53] Touati F., Formulation d’une crème cosmétique à base d’extrait de romarin, Université de Tizi-Ouzou, mémoire de Master, 2020.
- [54] IFSCC Monograph, *Fundamentals of Stability Testing*, IFSCC, 2018.
- [55] Kaci M., Formulation et évaluation d’une crème hydratante aux extraits végétaux, Université de Blida 1, mémoire de Master, 2019.
- [56] Labaume L., *Rhéologie appliquée aux produits cosmétiques*, Éd. Techniques de l’Ingénieur, 2016.
- [57] ISO/TR 18811:2018, *Cosmétiques – Lignes directrices pour l’évaluation de la stabilité*.
- [58] ISO 11035:1994, *Analyse sensorielle – Méthodologie descriptive*.
- [59] ISO 11136:2014, *Analyse sensorielle – Essais hédoniques avec consommateurs*.
- [60] Djebli A., Étude de l’effet de la taille des nanoparticules ZnO sur les propriétés de crèmes solaires, Université d’Oran, thèse de doctorat, 2021.
- [61] Coates, J. (2006). *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. In: Meyers, R.A. (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley.

- [62] Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons.
- [63] Michaux, S. (2019). *Déformations mécaniques de l'hydrogène solide pour la fabrication de cibles cryogéniques continues submillimétriques pour l'accélération laser-plasma*. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes
- [64] *Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible – Principes, Techniques de l'Ingénieur*
- [65] G. Moritz, *Étude de l'interaction entre l'adsorption et la diffusion dans les zéolithes*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2012.
- [66] Labster, *Composants d'un spectrophotomètre*, sur :
<https://theory.labster.com/fr/spec-components/>
- [67] Santé Canada, *Rayonnement ultraviolet : types et sources*, 2024.
<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/health-risks-safety/radiation/types-sources/ultraviolet.html>
- [68] La Boîte à Physique, *Mise en œuvre d'une photodiode*, sur :
<https://laboiteaphysique.fr/site2/index.php/electronique/mise-en-oeuvre-dune-photodiode>
- [69] F. Peurière, *Activité quantique*, document pédagogique, Lycée Camille Guérin,
- [70] N. Huang, *Titre de la thèse*, Thèse de doctorat (discipline), Établissement non précisé, dépôt HAL, 20XX. [En ligne]. sur :
https://theses.hal.science/file/index/docid/174291/filename/Nicolas_Huang_-_These.pdf