

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE CHIMIQUE

Option : Génie de formulation.

Présenté par :

M. Djallal OUANOUGH

**Extraction d'huile essentielle application à la formulation
d'une crème BIO anti-âge**

Encadreur:

Dr. Safia BANI née DJEDRI, Université de Blida 1

Septembre 2015

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je remercie également mes chères parents, ma famille mon frère et mes sœurs qui m'ont beaucoup aidé, soutenus et surtout encouragé pour pouvoir terminer ce précieux travail.

A mon encadreur, Dr BANI née DJEDRI. J'ai le privilège de travailler parmi votre équipe et d'apprécier vos qualités et vos valeurs. Votre sérieux, votre compétence et votre sens du dévouement m'ont énormément marqués. Veuillez trouver ici l'expression de ma respectueuse considération et ma profonde admiration pour toutes vos qualités scientifiques et humaines. Ce travail est pour moi l'occasion de vous témoigner ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont également au, Dr AIT YAHIA du département de chimie de l'université de Blida-1 pour son aide précieux, Madame Lynda ingénieur en chimie et responsable chimiste de l'entreprise de formulation des produits cosmétiques « VAGUE DE FRAICHEUR » et à Monsieur MEDJOUBI Noredine pour leurs confiance, ils m'ont apporté l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Je tiens à remercier également les membres de jurys de l'université de Blida-1 pour avoir accepté d'examiner ce mémoire et faire partie du jury de soutenance.

Enfin, j'adresse mes remerciements, à toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail. (Mon collègue et ami le plus proche qui m'a vraiment beaucoup aider malgré son état de santé ABDESSEMED Anes, mes chères collègues du département de génie des procédés Asma, Khalida, Imène, Abdelkader, Bouchra, ainsi que mes amis, Yacine, Lokman, Nouh, Tarek, Sid Ahmed et mon chère cousin Rafik), pour leurs attitudes personnelles ouvertes, amabilités et amitiés, nous avons passés des moments agréables.

DJALLAL

DEDICACE

Au Nom de Dieu Clément est Miséricordieux

A ma mère

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu n'as cessé de me soutenir, prier pour moi et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait.

En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et ma profonde estime.

A mon père

Tu as su te montrer patient, compréhensif et encourageant.

Ta chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.

Alors pour moi ainsi que pour toi, accepte ce modeste travail en signe de reconnaissance en verre toi.

Mes sœurs Rania, Samiha Rym, Lilia et mon frère Mohamed Nazim

Vous m'avait encouragé et soutenu dans mes moments les plus difficiles. Que l'excellence recherchée dans ce travail symbolise la perfection d'un amour, d'une attention, d'un soutien que vous n'avait cessés de me donner aux cours des années passées.

A tout membre de ma famille

Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.

A mes chères ami (e)s

Anes, Sid ahmed, Lokman, Nouh, Tarek, Oussama, Yacine, Rafik et Imène

A tous ceux qui ont cru en ce projet et m'ont encouragé tout au long de cette démarche.

Mes professeurs de l'USDB qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.

DJALLAL

المخلص

النبنة التي كانت موضوع الدراسة هي العطرشا التي لها عطر متوفر بكثرة في الجزائر. تسمى أيضا الثانوي العطري يفتح آفاق جديدة في صناعة الأدوية. بإمكان هذه الاستراتيجية المساهمة في التطور الدائم لبلدنا. تم استخراج النسبة العطرية من المنطقة العلوية للنبنة في حالة جيدة و جديدة بطريقة التقطير بالبخر. ومتوسط العائد من الزيت الأساسي هو 0.2%.

الكريم مضاد الشيخوخة الطبيعي المتحصل عليه له عدة خصائص صيدلانية. لا تمتلك أية خصائص سموم أو تهيجات جلدية. هذه الكريم تتمتع بعدة خاصيات تلتف الانتباه مثل التنام الجروح ومضادة للالتهابات, تمدنا لاستخدامات جلدية و تفتح الممر الى أبحاث جد مقدرة بالنجاح.

الفرق بين مستحضرات التجميل التقليدية و الطبيعية هو المصدر, العدد و نسبة المواد الأولية. مستحضرات التجميل التقليدية تستعمل مواد أولية جد مضرّة لصحة الانسان التي في بعض الحالات تصل الى إحداث سرطانات. بإمكان مواد التجميل الطبيعية أن تكون حلاً بديلاً.

في دراستنا قمنا بصنع مزيج يشكّل كريم طبيعيّ ضدّ الشيخوخة عنصرها الفعّال هو الزيت الاساسي لنبنة العطرشا المتميّز بدوره ضدّ الشيخوخة. بتحسين معايير المزج تمكنا من صنع كريم مستقر. عن طريق التحاليل الفيزيوكيميائية, الحسية و دراسة مقارنة مع كريم مرجعية (تقليدية), استطعنا اثبات نقاط القوة للكريم الطبيعيّ التي صنعناها.

كلمات مفاتيح : عطرشا, زيوت أساسية, تأثير الشفاء, كريم مرطب طبيعي, الريولوجيا, الصياغة, مستحضرات التجميل العضوية.

RESUME

La plante qui a fait l'objet de notre étude est le géranium rosat (*Pelargoniumgraveolens*) qui est une plante à parfum largement répandue en Algérie. La valorisation de ses métabolites secondaires aromatiques offre de nouvelles perspectives dans l'industrie. Cette stratégie peut contribuer au développement durable de notre pays.

L'extraction de la fraction aromatique (huile essentielle-hydrolat) de la partie aérienne fraîche du géranium rosat a été accomplie par hydrodistillation. Le rendement moyen en huile essentielle est de 0,2%.

La crème anti-âge BIO obtenue possède d'intéressantes propriétés dermiques. Cette crème est douée de remarquables propriétés cicatrisante et anti-inflammatoire, anti-infectieuse. Elle conduit à des utilisations dermatologiques et ouvre la voie à des recherches qui seraient éventuellement fécondes.

La différence entre les cosmétiques conventionnelles et biologiques c'est la source, le nombre et le pourcentage de leurs matières premières. La cosmétique conventionnelle utilise des matières premières très nocives à la santé humaine qui peuvent causer même des cancers, les produits cosmétiques biologiques peuvent être présentés comme la solution alternative à ce problème.

Durant notre travail nous avons formulés une crème anti-âge BIO dont le principe actif est l'huile essentielle de géranium rosat grâce à ces effets anti-âge. Une optimisation des paramètres de formulation ont permis d'avoir une crème stable. Des analyse physicochimique, sensorielle et l'étude comparative avec une crème de référence (conventionnelle) a pu montrer les qualités de notre crème BIO.

Mots clés : *Pelargoniumgraveolens* ; Géranium rosat ; Huiles essentielles ; Effet cicatrisant; Crème hydratante BIO ; Rhéologie ; Formulation ; Cosmétique BIO.

ABSTRACT

The plant which was the subject of our study is the rose-geranium (*Pelargonium graveolens*) which is a perfume plant widespread in Algeria. The value of its aromatic secondary metabolites offers new perspectives in the industry.

The extraction of the aromatic fraction (hydrolat essential oil) fresh aerial part of geranium was accomplished by steam distillation. The average yield of essential oil is 0.2%.

The anti-aging cream obtained BIO has interesting dermal properties. This cream is endowed with remarkable healing properties and anti-inflammatory, anti-infectious. It leads to dermatological applications and opens the way for research that would eventually fruitful.

The difference between conventional and organic cosmetics is the source, the number and percentage of their raw materials. Conventional cosmetic uses raw materials very harmful to human health that may even cause cancer, organic cosmetics can be presented as the alternative solution to this problem.

During our work we have formulated an anti-âge BIO cream whose active ingredient is the essential oil of geranium with these anti-aging effects. Optimization of formulation parameters made it possible to have a stable cream. Of physicochemical analysis, sensory and comparative study with a reference cream (conventional) was able to show the qualities of our BIO cream.

Keywords : *Pelargonium graveolens*; Rose-geranium; Essential oils ; Healing effect; Moisturizer BIO; rheology; formulation; Organic Cosmetic.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

DEDICACE

RESUME

TABLE DES MATIERES

TABLE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS, SYMBOLES ET CONVENTIONS

INTRODUCTION1

CHAPITRE I: FORMULATION COSMETIQUES

I.1. Généralité sur la formulation3

I.2. Les différents domaines existant dans la formulation3

I.2.1. Formulation agro-alimentaires.....3

I.2.2. Formulation pharmaceutiques3

I.2.3. Formulation cosmétiques.....4

I.2.3.1. Cosmétologie.....4

I.2.3.2. Les matières les plus utilisées pour la fabrication des cosmétiques4

I.2.3.3. Comment on classe les produits de beauté ?5

I.3. Le Cosmétique5

I.3.1. Définition d'un produit cosmétique5

I.3.2. Définition d'un « produit cosmétique naturel »5

I.3.3. Définition d'un « produit cosmétique biologique »5

I.3.4. Classification des produits cosmétiques.....6

I.3.5. Composition générale des produits cosmétiques7

I.4. Les émulsions8

I.4.1. Définition des émulsions8

I.4.2. Formulation d'une émulsion9

I.4.3. Instabilité des émulsions9

I.4.4. La Balance Hydrophile Lipophile (HLB)10

I.4.5. Bases théoriques de la formulation des émulsions11

I.4.6. Préparations semi solides pour application cutanée : Les crèmes	12
I.4.7. Composition des crèmes dermiques	13

CHAPITRE II: LES HUILES ESSENTIELLES

II.1. Définition des huiles essentielles	14
II.2. Historique	14
II.3. Propriétés des huiles essentielles	15
II.3.1. Propriétés physiques	15
II.3.3. Composition chimique	16
II.3.5. Propriétés anti-inflammatoires	16
II.3.6. Conservation des huiles essentielles	16
II.3.7. Toxicité dermique.....	17
II.4. Huiles essentielle de géranium rosat	17
II.4.1. Définition.....	17
II.4.2. Fiche de culture [43].....	18
II.4.3. Propriétés Principales de l'huile essentielle de géranium rosat [43].....	19
II.5. Procédés d'extraction des huiles essentielles	19
II.5.1. Hydrodistillation.....	19
II.5.2. Hydrodistillaion par micro-ondes sous vide	20
II.5.3. Extraction par solvants	20
II.5.4. Extraction au CO2 supercritique.....	20
II.5.5. Entraînement à la vapeur d'eau	20
II.6. La peau	21
II.6.1. Structure de la peau	22
II.6.2. Physiologie [51]	23
II.6.3. Composition chimique de la peau [55]	23
II.6.4. Les rides	24
II.6.5. Crème anti rides [63].....	24
II.6.5.1. Quel est le rôle d'une crème anti rides ou d'un soin anti âge ?	24
II.6.5.2. Mieux comprendre la composition d'une crème anti rides ou d'un soin anti âge	25
II.6.5.3. Quels éléments prendre en compte pour choisir sa crème anti rides?	26
II.6.5.4. Comment expliquer le processus naturel du vieillissement de la peau?	26
II.6.5.5. Qu'est-ce qu'une crème antirides et quelle est la différence avec une crème anti-âge?	27

II.6.5.6. De quoi sont composées ces crèmes?	27
II.6.5.7. A quel âge faudrait-il commencer à mettre une crème antirides et quels sont ses bienfaits?.....	27
II.6.5.8. Quels sont les différents types de crèmes disponibles sur le marché et comment les choisir?.....	27
II.6.5.9. Comment parer naturellement au vieillissement de la peau?	28

CHAPITRE III: MATERIELS ET METHODES

III.1. Matériels	29
III.2. Méthodes	34
III.2.1. Extraction de l'huile essentielle de géranium rosat.....	34
III.2.2. Caractérisation de l'huile essentielle géranium rosat.....	35
III.2.3. Formulation de la crème anti-âge	38
III.2.4. Caractérisation de la crème.....	39

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Résultat de la caractérisation de l'huile essentielle géranium rosat	49
IV.1.1. Extraction d'huile essentielle du géranium rosat	49
IV.1.2. Caractérisation de l'huile essentielle	49
IV.2. Formulation et caractérisation de la crème anti-âge BIO	53
IV.2.1. Formulation de la crème	53
IV.2.2. Détermination de la viscosité et étude de l'écoulement par rhéologie	58
IV.2.3. Analyse sensorielle.....	61
IV.2.4. Analyse microbiologique.....	65
IV.2.5. Mesure de la densité de la crème « optimum » et la référence.....	68
IV.2.6. Contrôle de l'homogénéité par microscopie optique.....	70
CONCLUSION	71

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

TABLE DES FIGURES

Figure I.1: Représentation des différents types d'émulsion. [13].....	8
Figure I.2: Mécanismes d'instabilité des émulsions. [16].	10
Figure I.3: Classification des tensioactifs selon leur HLB.	10
Figure II.1: Plante de géranium rosat (<i>Pelargonium graveolens</i>).	17
Figure II.2: Principe de la méthode d'extraction par entrainement à la vapeur d'eau.	21
Figure II.3: Schéma d'une section de la peau [52].	21
Figure III.1: Représentation de la région d'étude.	32
Figure III.2: Hydrodistillation de géranium rosat : Montage d'hydrodistillation (Dispositif Clevenger).	34
Figure III.3: Mode opératoire de la préparation des phases (aqueuses et huileuses).	39
Figure III.4: Rhéomètre Anton Paar Modular Compact Rheometer MCR 302.	42
Figure III.5: Schéma préparation de la dilution.	42
Figure III.6: Schéma de Recherche et dénombrement des germes aérobies mésophiles.	44
Figure III.7: Schéma de Recherche et dénombrement de coliformes totaux et fécaux en milieu solide.	46
Figure III.8: Schéma de Recherche et dénombrement des levures et moisissures.	48
Figure IV.1: Comparaison entre les courbes d'écoulement de toutes les crèmes avec la référence « VICHY anti-rides ».	59
Figure IV.2: Courbes d'écoulement de la crème de référence et de l'optimum.	65
Figure IV.3: Image microscopique montrant une émulsion H/E des 2 crèmes (Optimum « crème anti-âge BIO » et référence) avec un agrandissement 100 x.	70

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Indication sur les domaines d'utilisation possible [18]	11
Tableau I.2: Exemple d'une composition émulsionnée L/H non ionique [21].	12
Tableau I.3: Principaux ingrédients entrant dans la formulation des crèmes dermiques [10]. ...	13
Tableau IV.1: Caractéristiques de l'huile essentielle de l'huile essentielle géranium rosat.	49
Tableau IV.2: Résultat de la caractérisation de l'huile essentielle « géranium rosat ».....	52
Tableau IV.3: Proportions et résultats de formulation de la crème 55/45.	55
Tableau IV.4: Proportions et résultats de formulation de la crème 60/40.	55
Tableau IV.5: Les formulations représentant les crèmes stables	56
Tableau IV.6: Comparaison entre le pH des différents crèmes en absence et en présence de l'huile essentielle.....	57
Tableau IV.7: Résultat de la viscosité et des coefficients de corrélation des crèmes obtenus par le rhéomètre.	61
Tableau IV.8: Moyenne des critères de l'analyse sensorielle des crèmes stables.	62
Tableau IV.9: Diagramme des notes moyennes des critères de formulation obtenue par analyse sensorielles.....	62
Tableau IV.10: Analyse microbiologique de l'huile essentielle géranium rosat et de la crème optimum formulé	67

LISTE DES ABREVIATIONS, SYMBOLES ET CONVENTIONS

AFNOR	Association Française de Normalisation.
BGN	Bacilles Gram Négatifs.
BIO	Biologique.
BK	Beurre de karité.
CA	Cire d'abeille.
CPG	Chromatographie phase gazeuse.
D	Densité.
E/H	Emulsion eau dans l'huile.
EPP	Extrait de pépins de pamplemousse.
GAMT	Germes aérobies mésophiles totaux.
HAD	Huile d'amande douce.
HA	Hydrolat.
HE	Huile essentielle.
H/E	Emulsion huile dans l'eau.
HLB	Hydrophile Lipophile Balance.
I_A	Indice d'acide.
INCI	International Nomenclature of Cosmetic Ingredients (Dénomination chimique international).
IR	Indice de réfraction.
ISO	International Organization for Standardization.
NFT	Nutrient Film Technique.
PA	Principe actif.
PCA	Plate Count Agar.
pH	Potentiel hydrométrique.
Ph.Eur	Pharmacopée Européenne.
RHE	Rendement de l'huile essentielle.
TA	Tensioactif.
VRBL	Milieu lactosée biliée au cristal violet et au rouge neutre.

ϕ_A	Phase aqueuse.
ϕ_H	Phase huileuse.
η	Viscosité [Pa.s].
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement [S^{-1}].
η_0	Viscosité à $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ [Pa.s] (à vitesse de cisaillement nul).
η_∞	Viscosité à $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ [Pa.s] (à l'état infinie).
τ	Contrainte de cisaillement [Pa].
τ_c	Contrainte seuil ou critique [Pa].
K	Constante de Cross et de Carreau.
P	Exposant de Cross et de Carreau.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La formulation est une opération industrielle consistant à fabriquer un produit homogène et stable, non toxique (pour une grande majorité d'applications), possédant des propriétés finales spécifiques et répondant aux exigences d'un cahier des charges fonctionnel (CDCF), en mélangeant des substances diverses. [1]

Cette opération concerne notamment les produits cosmétiques, pharmaceutiques, parfums, peintures, matières plastiques, produits phytosanitaires, produits d'entretien, produits de nettoyage, adhésifs, bétons, produits agroalimentaires, etc.

La formulation dans les industries chimique et para-chimique comprend l'ensemble des savoirs et un savoir-faire nécessaires au développement d'un produit commercial. Le personnel des industries chargés de formuler des produits pour un usage particulier sont appelés formulateurs. La formulation est aujourd'hui une des branches les plus importantes de la chimie.

Une formulation comprend généralement un ou plusieurs composés actifs ou de base, des charges et différents additifs (colorants, parfums, solvants, plastifiants, stabilisants, etc.). Pour cela nous allons faire mélanger différents matières premières naturelle à des proportions bien déterminé, permettant de formuler une crème BIO conforme, respectant les exigences de la chimie verte et répondant aux besoins des consommateurs.

Cette crème permet au même temps d'hydraté et de régénéré la fermeté de la peau en inhibant le vieillissement. Pour cela une huile essentielle très répondu par son effet anti-âge a été ajouté. Les Huiles Essentielles sont un assemblage de molécules complexes qui ont toutes des propriétés particulières [2]. L'extraction de cette huile a été effectuée par hydrodistillation à l'aide d'un cleverger au niveau du laboratoire pour assurer sa pureté à 100%.

Extraction d'huile essentielle application à la formulation de crème anti-âge.

Une optimisation des paramètres de formulation à savoir le rapport des phases, les pourcentages du mélange de la phase organique (souvent dite huileuse au cours du manuscrit) et le pourcentage en tensioactif a été effectuée. Des tests de stabilité par centrifugation, de vieillissement par mesure du pH, conductivité et viscosité, l'examen de l'état structural par microscopie optique, l'analyse microbienne ainsi que l'analyse sensorielle (organoleptique) ont fait l'objet d'une caractérisation des formulations optimisées.

A la fin nous avons comparé les crèmes formulées avec une crème de référence (le choix s'est porté sur une crème commerciale très utilisé VICHY anti-rides), cela nous a permis de sélectionner la formulation qui se rapproche le plus de cette crème de référence. Aussi l'étude sensorielle qui est une analyse très importante liées directement au consommateur a été le meilleur critère afin de sélectionner la formulation la plus intéressante.

CHAPITRE I

FORMULATION COSMETIQUES

I.1. Généralité sur la formulation

La formulation est une activité technologique. Son objectif est la conception et la mise au point de produits artisanaux ou industriels. De nos jours la formulation est devenue l'une des branches les plus importantes de la chimie grâce au développement et l'innovation qui ne cessent d'accroître, elle consiste à mélanger différents composants afin d'en arriver à une formule permettant d'avoir un produit stable, non toxique et homogène, elle concerne non seulement le domaine cosmétiques, mais ainsi le domaine pharmaceutiques, parapharmaceutiques et l'agro-alimentaires, etc.

I.2. Les différents domaines existant dans la formulation

La formulation touche toutes les industries de transformation de la matière depuis les industries amont produisant les matières premières jusqu'aux industries aval, directement en contact avec l'utilisateur final (industriel ou grand public), qui fabriquent des formulations prêtes à l'emploi on site :

I.2.1. Formulation agro-alimentaires

L'industrie alimentaire est basé sur quatre principe qui sont : la transformation des produits par cuisson ou fermentation, l'extraction, séparation ou bien la purification des constituants des produits naturels, d'effectuer des mélanges pour obtenir les goûts et les textures voulues, et enfin de stabiliser les produits de l'agriculture et de la pêche par séchage, traitement thermique ou frigorifique, etc.

I.2.2. Formulation pharmaceutiques

Ce type de formulation consiste en générale au développement des médicaments en terme simple, c'est de transformer des idées en principes actifs potentiels pour le développement, l'objectif du développement étant de transformer un principe actif en un médicament. [3] Le développement regroupe plusieurs étapes de pré-formulation, formulation et optimisation. [4, 5-6]

L'utilisation des méthodes d'études de criblage des facteurs est très utile pour comprendre et définir l'influence des différents facteurs, la possibilité d'existence d'interactions entre les uns et les autres, et ainsi de prendre les bons choix pour la conduite d'une bonne formulation. [7]

I.2.3. Formulation cosmétiques

Par définition, la cosmétique, terme générale appliqué à toute substance ou préparation destinée à être mise en contact avec les divers parties superficielles du corps humains ou avec les dents et les muqueuses buccales en vue exclusivement ou principalement de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect, de corriger les odeurs corporelles et/ou de les protéger ou les maintenir en bon état (CE 14/06/93) [8].

I.2.3.1. Cosmétologie

Science pluridisciplinaire qui repose à ce jour sur les deux piliers essentiels :

- L'art du mélange (formulation) ;
- La biologie de la peau.

La cosmétologie s'attache à assumer une quadruple mission :

- De décoration ;
- De soin ;
- De prévention ;
- De réparation.

Son territoire est celui de la physiologie cutanée et de tout ce qui peut permettre à la peau de rester en bonne santé [8].

I.2.3.2. Les matières les plus utilisées pour la fabrication des cosmétiques

Le choix de matières premières que la cosmétologie utilise est soumis à des règles professionnelles fondamentales et à une réglementation très stricte.

- Des matières toxiques (le plomb, l'arsenic, le mercure...etc.) ;
- Des matières allergènes (la cocamidophylbétaine « produit moussant », le méthylidibromoglutaronitril, le formaldéhyde « produit conservateur », l'anethol « arôme ») ;
- Des matières cancérigènes (les parabènes) ;
- Des produits acanthogènes ;
- Des produits irritants (certains tensioactifs issus de coupe pétrolière) [8].

I.2.3.3. Comment on classe les produits de beauté ?

On classe les produits de beauté en trois catégories principales qui correspondent aux actions que ces produits exercent au niveau de la peau, c'est-à-dire en :

- ✓ Cosmétique de surface ;
- ✓ Cosmétique correcteur ;
- ✓ Cosmétique de profondeur [8].

I.3. Le Cosmétique**I.3.1. Définition d'un produit cosmétique**

Un produit cosmétique est toute substance ou préparation destinée à être mise en contact avec les diverses parties superficielles du corps humain (épiderme, système pileux et capillaires, ongle, lèvres et organes génitaux externes) ou avec les dents et les muqueuses buccales, en vue, exclusivement ou principalement, de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect, et ou corriger les odeurs corporelles, et ou de les protéger ou les maintenir en bon état [9].

I.3.2. Définition d'un « produit cosmétique naturel »

On entend tout produit qui se compose de substances naturelles (toute substance d'origine végétale, animale ou minérale, ainsi que les mélanges de ces substances), et qui est produit (obtenu et traité) dans des conditions bien définies (méthodes physiques, microbiologiques et enzymatiques). « Un produit fini ne peut être qualifié de « naturel » que s'il ne contient aucun produit de synthèse (à l'exception des conservateurs, parfums et propulseurs) ». Les ingrédients des cosmétiques naturels sont principalement des composants utilisés en phytothérapie [10].

I.3.3. Définition d'un « produit cosmétique biologique »

Il s'agit d'une famille de produits contenant un maximum d'ingrédients naturels, issus du règne végétal, comme l'huile d'olive, d'amande ou d'argan, le karité ou les extraits de fruits, les huiles essentielles et les eaux florales. Les fabricants s'interdisent par ailleurs d'utiliser des substances indésirables comme les silicones synthétiques (non biodégradables), les parfums de synthèse, les colorants et pigments de synthèse, les

conservateurs trop puissants, les matières premières non renouvelables comme les huiles minérales qui sont des résidus de la pétrochimie, les ingrédients obtenus par des procédés de fabrication non respectueux de l'environnement, et les matières premières supposant la mort d'un animal. Le pourcentage d'ingrédients naturels est très variable en l'absence de réglementation spécifique. Les certifications peuvent cependant donner une idée de ce pourcentage. En dehors de cette définition, les cosmétiques biologiques s'entourent de valeurs éthiques et écologiques telles que le commerce équitable ou encore la sauvegarde des écosystèmes [10].

I.3.4. Classification des produits cosmétiques

On distingue quatre grandes classes de produits cosmétiques :

- Produits pour la peau tels que les crèmes, les émulsions, les gels, les masques de beauté, les produits de maquillage, etc. ;
- Produits capillaires destinés aux soins et à l'entretien des cheveux tels que les colorants capillaires, les produits de coiffage, etc. ;
- Produits pour les phanères tels que les produits de rasage, les produits pour soins dentaires et buccaux, les produits pour les soins et le maquillage des ongles, etc. ;
- Produits nettoyants tels que les shampooings, gels, etc.

Suivant la composition du produit cosmétique, ce dernier, après formulation, peut donner plusieurs formes finales :

- Solutions aqueuses ;
- Solutions huileuses ;
- Crèmes ;
- Gels ;
- Pâtes ;
- Dispersions ;
- Poudres ;
- Aérosols [11].

I.3.5. Composition générale des produits cosmétiques

Un produit cosmétique est composé de :

- Excipients ;
- Additifs et adjuvants ;
- Ingrédients actifs lorsqu'il s'agit de produits revendiquant une activité quelconque.

➤ **Les excipients**

Le terme d'excipient est ambigu. Il vient du mot latin « excipere » qui veut dire transporter. Son rôle est de supporter le ou les ingrédients actifs et, par sa composition, il peut avoir un rôle de protection par lui-même.

Certains excipients favorisent une action exclusivement superficielle, d'autres permettent le passage à travers la couche cornée, d'autres encore conduisent l'actif jusqu'au derme.

➤ **Les adjuvants**

Du latin « adjuvare » qui veut dire aider. Ce sont des substances ajoutées en petites quantités à la formulation pour compléter le rôle de l'excipient. Ils ne sont pas toujours indispensables. Exemples : les stabilisants et les humectants qui empêchent la préparation de se dessécher.

➤ **Les additifs**

Ce sont des substances ajoutées en petites quantités à la formulation. Ils sont généralement indispensables. Ce sont essentiellement des conservateurs, des antioxydants, des parfums et des colorants.

➤ **Les ingrédients actifs**

Les ingrédients actifs apportent au produit cosmétique son efficacité. Ils sont donc réservés aux produits de soins.

I.4. Les émulsions

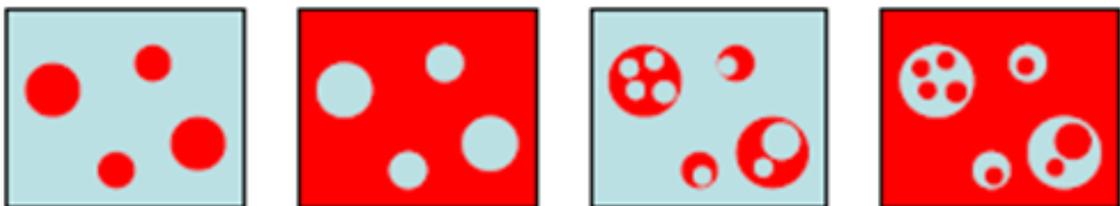
I.4.1. Définition des émulsions

Une émulsion est un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre, sous une forme plus ou moins stable. Une émulsion est souvent décrite comme une dispersion de gouttelettes de l'une des phases dans l'autre. On distingue donc une phase dispersée et une phase dispersante [12].

Pour que l'émulsion soit durable (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation mécanique cesse), il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant ou émulsifiant. Son rôle est de stabiliser le système dispersé en inhibant les phénomènes de dégradation. Les tensioactifs, les polymères et les solides divisés sont des agents émulsionnants. Ceux les plus largement utilisés sont les tensioactifs.

Selon la concentration des 3 composants (eau-huile-tensioactif(s)) et la méthode de préparation de l'émulsion (tailles des gouttelettes), les mélanges obtenus se présentent sous différents types [13] (Fig.1) :

- émulsions simples hydrophiles-lipophiles (H/L) ou lipophiles-hydrophiles (L/H),
- émulsions multiples L/H/L ou H/L/H qui sont des dispersions d'émulsion,
- émulsions submicroniques dont la taille des particules est inférieure à 1 micromètre,
- nano émulsions dont la taille des particules ne dépasse pas quelques centaines de nanomètre.



Émulsion H/E

Émulsion E/H

Émulsion multiple E/H/E

Émulsion multiple H/E/H

Figure I.1: Représentation des différents types d'émulsion. [13].

(En rouge : phase huileuse, en bleu : phase aqueuse).

I.4.2. Formulation d'une émulsion

Dans une émulsion cosmétique, aux trois éléments de base (huile, eau et émulsionnant) viennent s'ajouter des constituants divers : principes actifs, épaississants, aromatisants, colorants, conservateurs, etc., dans chaque cas, les trois constituants de base doivent être choisis avec beaucoup de soin pour avoir une émulsion aux caractéristiques bien déterminées [14].

I.4.3. Instabilité des émulsions

Le terme « stabilité des émulsions » désigne la capacité d'une émulsion à résister aux modifications de ses propriétés dans le temps. Les mécanismes physiques les plus communs responsables de l'instabilité des émulsions, sont illustrés schématiquement dans la figure 2.

L'instabilité est divisée en 2 ordres :

- Instabilité d'ordre biologique ;
- Instabilité d'ordre physique tel que :
 - ✓ Le crémage et sédimentation
 - ✓ La coalescence
 - ✓ La floculation
 - ✓ Le murissement d'Ostwald

Cette instabilité est liée à divers facteurs :

Tension interfaciale

Elle tend à diminuer la surface de séparation et à rassembler les particules. C'est le phénomène de coalescence au cours duquel les particules dispersées grossissent pour aboutir à la séparation des phases.

Pesanteur

Elle tend à faire migrer les particules dispersées au sein de la phase dispersante en fonction de leur masse volumique ce qui aboutira au crémage ou à la sédimentation.

Potentiel électrocinétique (Potentiel Zeta)

La valeur du potentiel Zêta doit être élevée pour maintenir les particules dispersées éloignées les unes des autres. Lorsque les charges des particules sont totalement neutralisées, elles se rejoignent et provoquent la floculation [15].

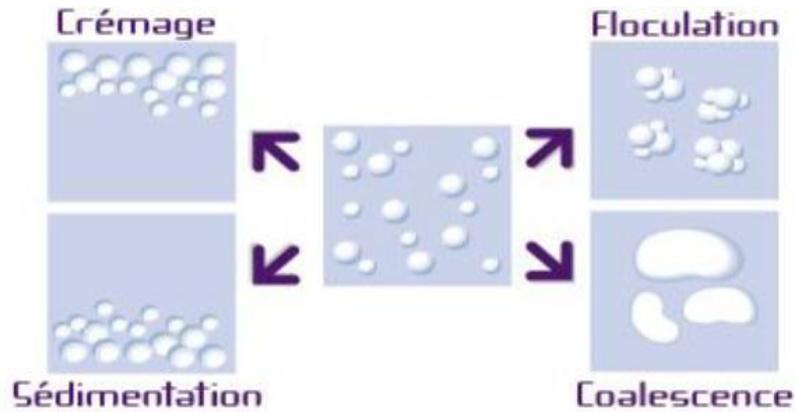


Figure I.2: Mécanismes d'instabilité des émulsions. [16].

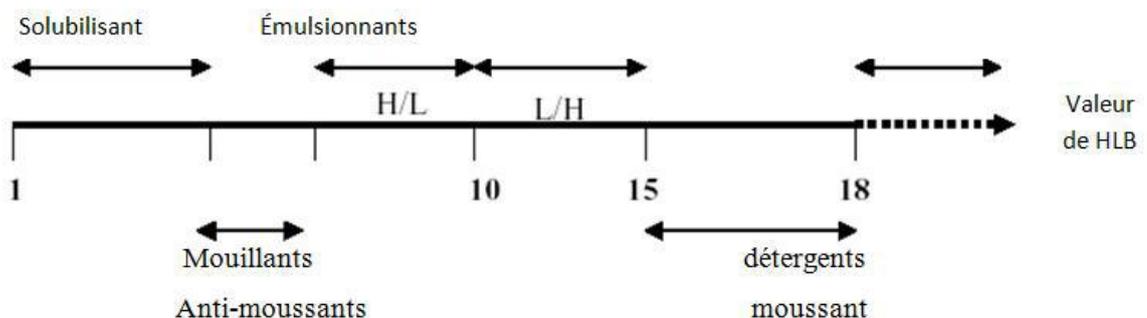
I.4.4. La Balance Hydrophile Lipophile (HLB)

Pour préparer une émulsion, il faut tenir compte de sa nature et des substances qui la composent. L'échelle HLB classe différents surfactifs en fonction de l'importance de la partie hydrophile. Sa valeur est une fonction directe de l'importance de la partie hydrophile dans la molécule : elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est importante et faible si la molécule est majoritairement lipophile.

Griffin a attribué une valeur positive à chaque élément de la partie hydrophile de la molécule et une valeur négative à chaque élément lipophile, la somme de toutes ces valeurs augmentée de 7 donne un nombre appelé le HLB.

Un de ces systèmes consiste à comparer la masse moléculaire de la partie hydrophile (H) et de la partie lipophile (L) pour obtenir un nombre entre 0-20 il est déterminé comme suit [17] :

$$HLB = (H/H+L) * 20$$



H : hydrophile

L : lipophile (hydrophobe)

Figure I.3: Classification des tensioactifs selon leur HLB.

Le tableau suivant montre les indications sur les domaines d'utilisation possible :

Tableau I.1: Indication sur les domaines d'utilisation possible [18].

Utilisation	HLB
Solubilisation micellaire	De 15 à 18
Détergents	De 13 à 15
Emulsionnant H/E	De 8 à 18
Agents mouillants	De 7 à 9
Emulsionnant E/H	De 4 à 7
Agents anti-mousse	< 3

I.4.5. Bases théoriques de la formulation des émulsions

Les émulsions cosmétiques sont formées par 3 éléments de base :

- Phase lipophile qui sera choisie par rapport à différents critères qualitatifs (viscosité et pénétration cutanée) et quantitatifs (pourcentage des ingrédients).
- Phase hydrophile constituée principalement par de l'eau. La notion d'activité de l'eau est de plus en plus utilisée pour diminuer la quantité de conservateurs à ajouter.
- Émulsionnants qui sont extrêmement nombreux et conditionnent le sens de l'émulsion.

Dans l'ordre de fréquence d'utilisation, on trouvera en formulation les surfactants suivants :

- Les bases auto émulsionnables qui comportent une association de plusieurs surfactifs avec des épaississants. La simplicité de leur utilisation est un facteur de promotion,
- Les émulsionnants non ioniques sont longtemps utilisés en couple en associant un émulsionnant lipophile avec un hydrophile,
- Les émulsionnants gélifiants permettent de diminuer le taux des tensioactifs,
- Les émulsions ioniques contiennent le stéarate de triéthanolamine. La tendance actuelle consiste à réguler le pH à une valeur voisine de la neutralité [19].

Seules les émulsions qui présentent une plage de stabilité pourront être, dans un 2^{ème} temps, modifiées par l'ajout de divers additifs. Ces derniers apportent une amélioration au niveau de la viscosité, de la texture ou de l'aspect [20].

Le tableau 1 illustre un exemple de formulation pour une émulsion L/H non ionique tiré du Formulaire Thérapeutique Magistral (FTM) [21].

Tableau I.2: Exemple d'une composition émulsionnée L/H non ionique. [21].

	Émulsion L/H non ionique :
Phase huileuse	<ul style="list-style-type: none"> - Paraffine liquide : base de formulation - Huile d'amande douce (<i>Amygdalus communis</i>) : surgraissant - Alcool de lanoline : surgraissant - Stéarate de sorbitane (Span 60): émulsionnant non ionique lipophile
Phase aqueuse	<ul style="list-style-type: none"> - Aqua : base de formulation - Glycérol : humectant, hydratant hygroscopique - Polysorbate 60 (Tween 60) : émulsionnant non ionique hydrophile - Gomme Xanthane : gélifiant hydrophile - Conservateur

I.4.6. Préparations semi solides pour application cutanée : Les crèmes

Ces préparations présentent un aspect homogène. Elles sont constituées d'un excipient dans lequel sont habituellement dissous ou dispersés une ou plusieurs substances actives [22].

Dans ces préparations, plusieurs catégories peuvent être distinguées parmi lesquelles les crèmes. Celles-ci présentent un comportement viscoélastique et les propriétés des fluides rhéofluidifiants [23].

I.4.7. Composition des crèmes dermiques

On en distingue 2 types :

✓ **Les crèmes hydrophiles :**

La phase externe est la phase aqueuse. Ces préparations contiennent des agents émulsifiants "H/E" tels que des savons de sodium ou de trolamine, des alcools gras, des polysorbates et des esters d'acides.

✓ **Les crèmes hydrophobes :**

La phase externe est la phase lipophile. Ces préparations contiennent des agents émulsifiants E/H tels que la graisse de laine, des esters de sorbitannes et des monoglycérides [10].

De nombreux ingrédients sont utilisés pour la formulation des crèmes dermiques. Le tableau 2 en résume les principaux.

Tableau I.3: Principaux ingrédients entrant dans la formulation des crèmes dermiques [10].

Composants de la phase hydrophile ou aqueuse	Composants de la phase lipophile ou huileuse
Eau purifiée, eaux aromatiques, alcool éthylique, solutions alcooliques, glycérine, propylène glycol, polyéthylènes glycols, tous PA hydrosolubles et thermostables.	Hydrocarbures minéraux (vaseline, huile de vaseline), hydrocarbures animaux (squalène et dérivés), cires (lanoline, cire palmitate de cétyle), corps gras d'origine animale (huile de vison), corps gras d'origine végétale (huile d'amande douce, de ricin, de germe de blé), alcools et acides gras, tous PA liposolubles et thermostables.

CHAPITRE II

LES HUILES ESSENTIELLES

II.1. Définition des huiles essentielles

Sont des produits de composition généralement assez complexe renferment les principes odorants et volatils contenus dans les végétaux et plus ou moins modifiés au cours de la préparation. Selon l'huile désirée, on prendra tout ou une partie d'une plante spécifique pour en extraire l'essence aromatique [24].

Très volatiles, les Huiles Essentielles (HE) ne rancissent pas, sont solubles dans l'huile et dans l'alcool, mais pas dans l'eau. Elles sont caractérisées par leur couleur, leur odeur, leur densité et leur chémotype (familles biochimiques). Chaque Huile Essentielle possède ses caractéristiques, son parfum, ses propriétés.

Les Huiles Essentielles se définissent par :

- ✓ Leur nom latin qui précise l'espèce botanique et évite les confusions.
- ✓ La partie ou organe dont est tirée l'Huile Essentielle : racine, feuille, fleur, graine [2].

Dans la pratique, le terme essence ou d'huile essentielle sont parfois utilisé pour désigner des produits odorants issus de la dégradation enzymatique d'un substrat de la plante [25].

II.2. Historique

L'extraction des huiles essentielles commença environ 4000 à 5000 ans avant Jésus Christ en Orient. Les HE ont été utilisés d'abord en Chine, en Inde sous forme de massage puis en Irak et en Égypte sous forme d'embaumement des pharaons et pour conservation des aliments. En Grèce et à Rome, l'extraction des HE était très répandue pour combattre l'épidémie de peste [26 ; 27].

En Amérique, les civilisations Indiens, Aztèque, Maya et Inca connaissaient l'emploi des drogues végétales pour guérir les infections et les plaies. Au Moyen Orient, les Arabes et les Perses ont fait progresser considérablement l'aromathérapie par les travaux de Gerber ensuite Ibn Sina (Avicenne) 980-1037 qui produit la première huile essentielle pure en inventant le serpentin pour le refroidissement des vapeurs d'alambic [28].

Les principes de la distillation et techniques d'extraction arrivèrent en Europe au XIII^{ème} siècle, par le biais des croisades musulmanes [29]. Au XX^{ème} siècle le chimiste français RENE MAURICE GATTEFOSSE a consacré une grande partie de sa vie à la recherche sur l'extraction et le mode d'action des HE [30]. Il existe actuellement environ 150 HE aux propriétés thérapeutiques établies [31].

René-Maurice Gattefossé, pionnier de la parfumerie moderne, se brûlant les mains lors d'une explosion de son laboratoire, a eu le réflexe de plonger ses mains dans un récipient rempli d'Huile Essentielle de lavande. Soulagé instantanément, sa plaie est guérie avec une rapidité déconcertante. Etonné par ce résultat, il a décidé d'étudier les Huiles essentielles et leurs propriétés. En 1937, il a publié ses découvertes dans son livre intitulé "Aromathérapie". Il est considéré comme le père de l'aromathérapie moderne. [2]

II.3. Propriétés des huiles essentielles

II.3.1. Propriétés physiques

Liquides à températures ambiantes, les huiles essentielles sont volatiles, ce qui les différencie des huiles fixes. Très rarement colorées, ce sont des liquides d'odeurs et de saveurs généralement fortes. [32]

II.3.2. Propriétés thérapeutiques

L'aromathérapie se limite à la lutte anti-infectieuse alors que plusieurs études attribuent aux HE de nombreuses propriétés thérapeutiques. Beaucoup soulageront diverses douleurs. Sur le plan psychologique il reste sans doute le plus à découvrir au sujet des HE [33, 34].

Le rôle possible et le mode d'action de ces produits naturels sont discutées en ce qui concerne la prévention et le traitement du cancer, des maladies cardiovasculaires, ainsi que leur activité biologique comme antibactérien, antiviral, antioxydants et les agents antidiabétiques. Leur application comme activateurs de pénétration de la peau naturelle pour l'administration de médicaments transdermique et les propriétés thérapeutiques des huiles essentielles dans l'arôme et la thérapie de massage sera également présenté [35].

II.3.3. Composition chimique

La majorité des HE sont composées de 3 ou 4 molécules majoritaires et de très nombreuses molécules minoritaires [36]. Ces composants appartiennent presque tous à 2 groupes : les terpénoïdes et les composés aromatiques [37]. Parmi les terpénoïdes, on retrouve de nombreuses fonctions chimiques : carbures, alcools, aldéhydes, cétones, esters, peroxydes et phénols [38] [39]. Les composants des HE sont génériquement dits « aromatiques » en raison de leur caractère odoriférant et non pour indiquer leur structure chimique. Leur masse moléculaire relativement faible leur confère un caractère volatil à la base des propriétés olfactives [40].

II.3.4. Propriétés cicatrisantes

Les huiles essentielles employées contre les infections de la peau ont des propriétés cicatrisantes dues à leur activité physico-chimique, et à leur action vasomotrice. Ce sont les huiles essentielles de lavande aspic, palmarosa, niaouli, ravensare, romarin et de géranium. Cette activité cicatrisante consiste à étudier la constitution de la peau, plaies et produits cicatrisants [2].

II.3.5. Propriétés anti-inflammatoires

Les aldéhydes sont doués de propriétés actives contre les états inflammatoires. Ainsi, les Huiles Essentielles qui en sont riches, sont très utilisées par voie interne ou locale, dans les troubles articulaires inflammatoires. Les huiles essentielles d'eucalyptus citronné, de géranium, de gingembre, de girofler ont un bon pouvoir anti-inflammatoire [2].

II.3.6. Conservation des huiles essentielles

Par nature, l'HE est très volatile, instable et très fragile, elle doit être conservée à l'abri de la lumière, chaleur et l'air car elle s'oxyde facilement. Elles se conservent dans un flacon propre et sec en aluminium, en acier inoxydable ou en verre teinté anti-actinique. Le flacon doit être presque entièrement rempli et fermé de façon étanche (l'espace libre étant occupé d'azote ou d'un autre gaz inerte) [41].

En général, le délai de conservation peut aller de 6 mois à 3 ans, selon la nature de l'HE et la qualité de la conservation (règles d'emballage, de conditionnement et de stockage d'après AFNOR NFT 75-001, (2000), et règles de marquage de récipients d'après AFNOR NF T75-002 (2000) [42].

II.3.7. Toxicité dermique

Certaines huiles essentielles sont dangereuses lorsqu'elles sont appliquées sur la peau en raison de leur pouvoir irritant (huiles riches en thymol), allergène (huiles riches en cinnamaldéhyde) [43] ou photo-toxique (huiles de citrus contenant des furocoumarines) [44].

II.4. Huiles essentielle de géranium rosat

II.4.1. Définition



Figure II.1: Plante de géranium rosat (Pelargoniumgraveolens).

Nom commun : Géranium rosat, Géranium odorant, Rose géranium.

Nom latin : Pelargoniumgraveolens (autres noms : Pelargoniumroseum, Pelargonium-odorantissimum, Pelargoniumasperum, Pelargoniumcapitatum).

Famille botanique : Géraniacées.

Partie distillée : Plantes fleuries.

Région de la récolte : Mitidja (Blida), Algérie.

Parmi les 500 espèces de géranium, seules quelques-unes d'entre elles sont utilisées en aromathérapie. Il est cultivé à Madagascar, à la Réunion, en Guinée et en Algérie. Les parfums doux et suaves ou forts de certaines espèces justifient son utilisation très fréquente en parfumerie et cosmétologie [45].

L'HE est obtenue par hydrodistillation des parties herbacées fraîches ou légèrement fanées de Pelargonium x asperum et de certains hybrides cultivés. Ces derniers ont donné lieu à une formation d'écotypes selon les régions géographiques [46]. Les teneurs en HE sont très faibles, de l'ordre de 0,15 à 0,2 %. Cependant, ce taux diminue encore plus durant la saison des pluies. [46][47]

II.4.2. Fiche de culture

➤ **Introduction :**

Rapporté à la fin du XVII^{ème} siècle dans les jardins botaniques français, le géranium rosat a été mis en culture dans l'île de la Réunion (île Bourbon) où il est cultivé sur les hauteurs de l'île. La Chine et tout le pourtour méditerranéen cultivent cette plante, mais les huiles essentielles de géranium rosat les plus fines proviennent de La Réunion [45].

➤ **Description :**

Le pelargonium x asperum est un sous arbrisseau vivace pouvant atteindre 50 cm de haut.

➤ **Feuillage :**

Le géranium rosat appartient à la catégorie des géraniums à petites fleurs et feuillage odorant. Les feuilles persistantes sont un peu coriaces et couvertes de poils microscopiques reliés à des glandes qui libèrent leurs parfums au toucher ou à la chaleur.

➤ **Floraison :**

Les fleurs roses maculées de pourpre et de grenat s'épanouissent tout au long de l'année.

➤ **Fruits :**

La plupart du temps, les fleurs du géranium rosat sont stériles.

➤ **Récolte :**

Feuilles et fleurs se récoltent tout au long de l'année pour la plaisir. Si vous voulez distiller les feuilles pour obtenir de l'huile essentielle, c'est de mai à septembre qu'il faut le faire, sur de gros pieds coupés court et avant l'apparition des fleurs.

➤ **Utilisations :**

Les deux principales utilisations de l'huile essentielle de géranium rosat sont la médecine et la parfumerie. Les phytothérapeutes en font mille utilisations. La parfumerie fait aussi grand cas du géranium rosat qui, grâce à son odeur marquée de rose sert de base à de nombreux parfums.

➤ **Taille :**

Le géranium rosat pousse assez vite; au début du printemps, les jeunes plants doivent être un peu rabattus pour lignifier le tronc et qu'il puisse supporter le poids du feuillage.

➤ **Rendement :** entre 0,15% et 0,2%.

➤ **Densité :** 0,883 à 0,905.

➤ **Indice de réfraction :** 1,461 à 1,477.

II.4.3. Propriétés Principales de l'huile essentielle de géranium rosat

Purifiante et régénérante, cette huile essentielle Géranium est très utilisée en cas de problèmes de peau : mycose, eczéma, zona, acné,... Utilisée en diffusion, son parfum rond et fleuri très agréable éloigne les moustiques et parmi ces principales propriétés nous citons [45]:

- Antibactérienne efficace ;
- Fongicide puissante ;
- Hémostatique remarquable ;
- Antalgique ;
- Tonique astringente cutanée ;
- Cicatrisante ;
- Antispasmodique ;
- Anti-inflammatoire ;
- Anti-infectieuse.

II.5. Procédés d'extraction des huiles essentielles

Plusieurs méthodes d'extraction de l'HE sont utilisées, on cite :

II.5.1. Hydrodistillation

Le principe de cette méthode consiste à immerger directement le matériel végétal à traiter dans un ballon ou alambic rempli d'eau qui est ensuite porté à ébullition. Les vapeurs hétérogènes (eau + molécules aromatiques) sont condensées en

passant dans un serpentín du réfrigérant et redeviennent liquide et recueilli dans une ampoule à décanter ou au robinet dans un essencier (vase florentin). L'huile essentielle et l'hydrolat vont se séparer naturellement, l'HE reste en surface qui sera décantée puis filtrée [48].

II.5.2. Hydrodistillation par micro-ondes sous vide

La plante est chauffée sélectivement par un rayonnement micro-ondes sous vide, l'HE est entraînée dans le mélange azéotrope formé avec la vapeur d'eau propre à la plante traitée. Très rapide et peu consommateur d'énergie [49].

II.5.3. Extraction par solvants

Dans cette technique des solvants sont souvent utilisés pour l'extraction de l'huile essentielle, on peut citer l'hexane, et en fonction du solvant utilisé on obtient des hydrolats (eau comme solvant), des alcoolats (éthanol comme solvant) [50]. Dans le cadre de formulation d'une crème BIO à base d'huile essentielle cette méthode va être rejetée car notre produit va être contaminé par des traces du solvant et ne sera plus 100% BIO donc elle aura un mauvais effet sur cette formule, car le but est de formuler une crème 100% BIO anti-âges à base d'huile essentielle de géranium rosat.

II.5.4. Extraction au CO₂ supercritique

A l'état gazeux, le CO₂ est capable de dissoudre les composés organiques. Cette propriété est employée pour extraire les HE, après évaporation du CO₂ [51].

II.5.5. Entraînement à la vapeur d'eau

La vapeur d'eau traverse le matériel végétal, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle [52]. La figure II.2 explique le principe de cette méthode dont nous allons chauffer l'eau distillée jusqu'à ébullition, puis les vapeurs dégager par cet eau vont entraîner toute la matière végétale, après cela la vapeur d'eau qui a traversé la plante va être chargée d'huile essentielle qui passe par un réfrigérant. Les vapeurs saturées en composés volatils sont condensées puis décantées avant d'être séparées en une phase aqueuse (HA) et une phase organique (HE).

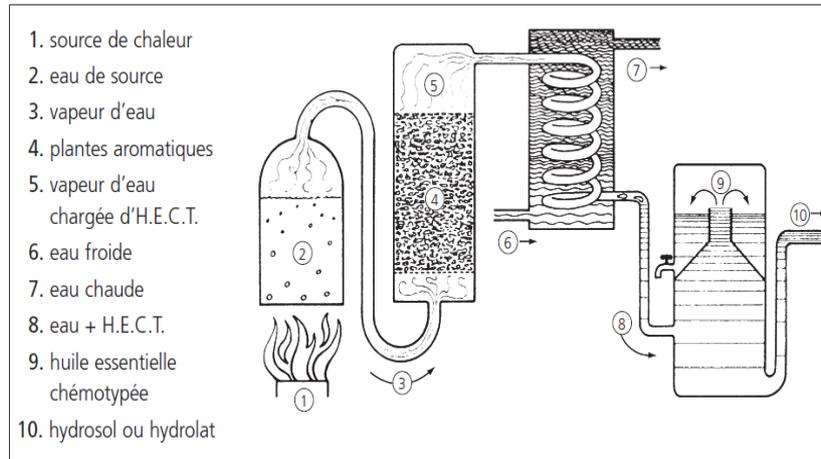


Figure II.2: Principe de la méthode d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau.

II.6. La peau

La peau est le plus vaste organe du corps. Elle couvre 1,5 à 2 mètres carrés et représente 16 % du total du poids du corps (voir figure II.3). La peau ne constitue pas seulement une barrière contre les agressions mécaniques comme les pressions ou les frottements, les produits chimiques, la chaleur, le froid et les rayons UV ainsi que les micro-organismes dangereux pour la santé, elle est également nécessaire pour préserver l'équilibre de l'humidité et de l'hydratation du corps et de pouvoir percevoir les stimuli des sens via les récepteurs de pression, de réception et de douleur [53].

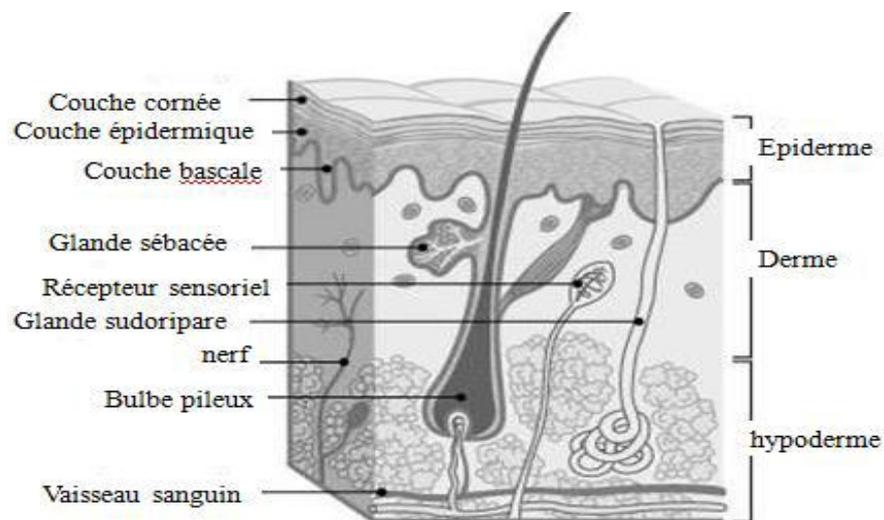


Figure II.3: Schéma d'une section de la peau [54].

II.6.1. Structure de la peau

La peau est constituée de trois couches superposées qui sont :

- L'épiderme / épithélium stratifié est limité à l'extérieur par la couche cornée et à l'intérieur par la couche basale germinative. C'est la couche superficielle de la peau. Environ 90 % de cellules de l'épiderme sont appelées kératinocytes. Elles produisent une protéine, la kératine, qui aide à imperméabiliser et à protéger la peau et les tissus sous-jacents.

L'épiderme est disposé en quatre ou cinq couches de cellules appelées stratum. Le stratum cornéum ou couche cornée, formé d'une dizaine de couches de cellules mortes ou cornéocytes d'une épaisseur d'environ 20 micromètres et de nature lipido-protidique, constitue la couche superficielle de l'épiderme et assure une protection efficace contre la lumière, la chaleur, les bactéries et de nombreux produits chimiques [55, 56].

- Le derme (Corium) est formé de tissu conjonctif, est une couche fibreuse dans laquelle circulent des vaisseaux capillaires et lymphatiques. Le derme est 10 à 20 fois plus épais que l'épiderme est constitué d'un tissu conjonctif qui contient des fibres collagènes et élastique.
- L'hypoderme sépare le derme des tissus sous-jacents. Sa constitution varie beaucoup selon la région du corps considérée.

Il contient plus ou moins de panicules adipeuses [57].

Le pH de la peau varie dans différentes couches :

- ✓ Dans une couche profonde, il est voisin de celui du sang est donc 7,3.
- ✓ Au niveau de l'épiderme, il est de 4,8 à 5.
- ✓ Le pH de la couche cornée, lorsque la peau est saine est entre 5,5 et 6
- ✓ Le pH à la surface de la peau est réglé par la sécrétion des glandes sudoripares. Il se situe en moyenne autour de 4,5 et contribue de façon importante aux mécanismes de défense de la peau [58].

II.6.2. Physiologie

La peau a de nombreuses fonctions, notamment [55] :

- Le maintien de la température corporelle par modification de la sécrétion de la sueur et du débit sanguin.
- La protection : la peau constitue une barrière physique contre l'abrasion, les invasions bactériennes, la déshydratation, et les rayons ultra-violet, les poils et les ongles ont également une fonction protectrice.
- La protection par l'intermédiaire de nombreuses terminaisons nerveuse et de récepteurs.
- L'excrétion de petites quantités de sels et de divers composés organique.
- L'immunité en défendant l'organisme contre les corps étrangers.
- Le réservoir sanguin : le derme contient un réseau impressionnant de vaisseaux sanguins qui transportent de 8 à 10 % du sang en circulation chez l'adulte au repos.
- La synthèse de la vitamine D.

II.6.3. Composition chimique de la peau

La peau se compose essentiellement de [59] :

- 70% d'eau ;
- 27,5% de protides ;
- 2% de lipides ;
- 0,5% de sels minéraux (oligo-éléments).

La peau et sa composition évoluent au fil des années. On établit généralement des distinctions entre la peau des bébés et des enfants, des adolescents, des adultes, des personnes âgées et éventuellement des femmes enceintes. On classe également à part la peau des hommes.

On distingue les produits cosmétiques pour le visage des produits cosmétiques destinés aux soins et à l'hygiène corporel. Les produits cosmétiques appliqués doivent être adaptés au type de peau rencontré.

Il existe plusieurs types de peau : la peau normale, la peau grasse, la peau sèche et la peau mixte. La peau sensible est un état de peau qui peut concerner l'ensemble des types de peau cités ci-avant.

II.6.4. Les rides

Les rides sont des stigmates incontestables de diverses formes de vieillissement. Contrairement à l'information simpliste trop souvent véhiculée par divers médias, plusieurs types distincts d'anomalies de la structure cutanée peuvent être à l'origine des rides [60-61].

Le développement de rides est toujours le fait d'une modification du microrelief cutané associée à une perturbation des propriétés mécaniques de la peau [62-63]. Il est ainsi possible de quantifier de manière objective l'effet de l'hormonothérapie substitutive et de tout traitement à visée anti-rides par des méthodes biométriques [64].

Un effet stimulant peut également être exprimé au niveau des cellules du derme superficiel, cet effet diminue les conséquences de l'atrophie cutanée liée à l'âge suivant la ménopause.

II.6.5. Crème anti rides [65]

II.6.5.1. Quel est le rôle d'une crème anti rides ou d'un soin anti âge ?

Le vieillissement de la peau est un phénomène inéluctable, il est cependant plus ou moins rapide en fonction de plusieurs éléments pouvant l'accélérer, tels que le vieillissement hormonal chez la femme ménopausée, le tabac, l'alimentation et surtout les expositions au soleil.

Le vieillissement de la peau se manifeste principalement par une perte d'élasticité des couches profondes de la peau.

Les crèmes et sérums anti rides et la plupart des soins anti-âge auront donc pour effet de diminuer les effets néfastes du soleil et de protéger la peau du soleil et de stimuler la régénérescence des fibres élastiques de la peau, en particulier au moyen de l'exfoliation, selon un principe simple: lorsqu'on exfolie la couche superficielle de la peau, on stimule sa régénérescence en profondeur.

II.6.5.2. Mieux comprendre la composition d'une crème anti rides ou d'un soin anti âge

Une crème anti rides ou un soin anti âge va donc agir sur deux fronts principaux : protéger du soleil et exfolier :

- Les substances de la crème anti-ride ayant pour but de protéger du soleil :
Il s'agit de deux types de substances :

Les filtres solaires, qui comme leur nom l'indique protègent la peau des rayons du soleil. La crème anti-ride agit donc comme une crème solaire et on trouve généralement un indice de protection UV sur le packaging ou le tube de la crème anti rides.

Des substances diminuant les effets néfastes du soleil sur la peau : il s'agit en général d'anti radicalaire contenu dans la crème anti rides (vitamine E, vitamine C, carotène, oligo-éléments comme le zinc, le sélénium ou le silicium, polyphénols issus du thé vert, du pépin de raisin...)

- Les substances de la crème anti rides ayant pour but d'exfolier la peau :

L'exfoliation de la peau est obtenue au moyen de diverses substances contenues dans la crème anti rides.

La concentration en substances exfoliantes peut varier beaucoup d'une crème anti rides à l'autre ou d'un soin anti-âge à l'autre et il est important de se renseigner sur cette concentration et sur la composition en substances exfoliantes car ce sont ces dernières qui sont susceptibles d'engendrer une irritation de la peau (sensations de tiraillement, de picotement, voire sècheresse ou rougeurs de la peau) sur les zones où la crème anti rides a été appliquée.

Enfin, certaines crèmes anti-rides auront pour but de compenser certains manques de la peau, par exemple :

- La carence hormonale de la ménopause au moyen de phyto œstrogènes contenus dans certain crèmes anti-rides ;
- Les troubles des couches profondes de la peau (acide hyaluronique, pro collagène...);

- La sécheresse de la peau, source d'aggravation et d'approfondissement des rides, au moyen d'actifs hydratants contenus dans certaines crèmes anti rides (glycérols...) et de renforcer la barrière cutanée (apport d'acides gras essentiels et céramides), donc de limiter la perte en eau de la peau.

II.6.5.3. Quels éléments prendre en compte pour choisir sa crème anti rides?

Au-delà de la composition de la crème, il existe de nombreux facteurs à prendre en compte dans le choix d'une crème anti ride :

- Le type de peau :
 - Crème anti-rides peau sèche,
 - Crème anti-rides peau grasse,
 - Crème anti-rides peau mixte.
- Le sexe et l'âge :
 - Crème anti-rides homme,
 - Crème anti-rides femme jeune,
 - Crème anti-rides femme ménopausée.

II.6.5.4. Comment expliquer le processus naturel du vieillissement de la peau?

Avec l'âge, la peau connaît un processus de vieillissement naturel car nous sommes programmés pour cela. A partir de 25 ans, notre système immunitaire se défend moins bien et les radicaux libres abîment la structure de la peau.

En plus de ces conséquences liées au temps qui passe, notre visage est largement exposé à d'autres facteurs environnementaux: la pollution, le soleil, mais aussi le tabac, l'alcool, le manque de sommeil... Tous ces éléments, associés à une diminution hormonale due à l'âge, sont responsables du vieillissement de la peau.

II.6.5.5. Qu'est-ce qu'une crème antirides et quelle est la différence avec une crème anti-âge?

Une crème anti-âge est un terme générique regroupant les crèmes luttant contre tous les signes de l'âge, comme les taches brunes ou le relâchement de la peau par exemple. C'est un terme plus global qu'«antirides» qui cible donc seulement les rides.

II.6.5.6. De quoi sont composées ces crèmes?

Les crèmes antirides sont généralement composées d'antioxydants, sous la forme de vitamines ou d'oligo-éléments, qui aident la peau à lutter contre les radicaux libres et les dommages causés par la pollution.

Le rétinol est également présent dans de nombreuses crèmes, il stimule le renouvellement de la peau et lisse les ridules. Des actifs anti-âges, présents naturellement dans les agrumes ou le raisin, permettent aussi d'hydrater la peau et d'éliminer les cellules mortes. Quant aux filtres solaires, leur rôle est de protéger la peau.

Mais ce n'est pas là une liste exhaustive, en comptant les conservateurs, les additifs, les colorants, etc., une vingtaine d'ingrédients au total peuvent composer une crème.

II.6.5.7. A quel âge faudrait-il commencer à mettre une crème antirides et quels sont ses bienfaits?

Dès l'âge de 25 ans, on peut commencer à mettre une crème anti-âge. L'antirides pour sa part, peut être débuté aux alentours de 35 ans. Le but est préventif car l'intérêt de ces crèmes est principalement de compléter les bienfaits d'une bonne hygiène de vie.

II.6.5.8. Quels sont les différents types de crèmes disponibles sur le marché et comment les choisir?

Premièrement, il faut choisir sa crème selon son type de peau. Une peau sèche présente une couche superficielle de l'épiderme fine et fragile, qui s'irrite facilement. Elle nécessite une crème sans acides exfoliants, qui pourraient la «décaper». Les peaux

grasses ont au contraire besoin d'une crème régulant la séborrhée, et devront privilégier une crème peu acide mais capable d'empêcher le visage de briller sur la zone T (front, nez, menton).

Ensuite, deux crèmes, une de jour et une de nuit, sont nécessaires, car elles ne lutteront pas contre les effets du vieillissement de la même façon. La crème de jour protégera des UV, de la pollution, tandis que celle de nuit permettra une meilleure action antirides, car les cellules de la peau se régénèrent à ce moment-là.

II.6.5.9. Comment parer naturellement au vieillissement de la peau?

Pour cela, il faut privilégier une hygiène de vie saine : une alimentation riche en fruits et légumes, boire beaucoup d'eau, éviter le tabac et l'alcool, dormir suffisamment et éviter les irritations de la peau comme les expositions solaires trop importantes.

Pour les femmes, le démaquillage doit être un geste systématique tous les soirs pour libérer la peau du maquillage et des impuretés. Enfin, des gommages réguliers sont également conseillés.

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

III.1. Matériels

➤ **Huile d'amande douce :**

- ✓ Nom latin : Prunus amygdalus, Prunus dulcis.
- ✓ INCI : PRUNUS AMYGDALUS DULCIS OIL.

L'huile d'amande douce est une huile extraite de l'amandon, le fruit sec d'amandier qui contient la fameuse amande douce très riche en huile.

Elle était déjà utilisée en Egypte ancienne, par les pharaons comme huile dans le pain ou pour les massages. Elle est couramment utilisée depuis l'antiquité pour ses propriétés hydratantes et adoucissantes.

- ✓ Propriétés : L'huile d'amande douce est riche en différentes vitamines, mais surtout en vitamine A (améliore l'élasticité de la peau) et en vitamine E (accélère la réparation cellulaire).

Elle est aussi très riche en minéraux et contient du potassium, du phosphore, du calcium, du magnésium, du fer, du zinc et du cuivre. C'est surtout utile à savoir si vous mangez des amandes régulièrement (les minéraux sont plus utiles dans la digestion que... sur la peau).

On peut appliquer l'huile d'amande douce sur les peaux sèches aussi bien que sur les peaux grasses. Elle est très douce et souvent utilisée sur les peaux de bébé, et convient donc aux peaux abimées sans contre-indication.

Elle nourrit et hydrate la peau, et elle permet de prévenir les lèvres gercées et la peau desséchée, en pénétrant dans l'épiderme à l'aide d'un massage.

On lui trouve des propriétés anti-inflammatoires, qui permettent de soigner de nombreux problèmes de peau comme l'eczéma, les érythèmes, les petites brûlures superficielles, les dermatoses, les démangeaisons et les coups de soleil [66].

➤ **Beurre de karité :**

- ✓ Nom latin : Butyrospermumparkii.
- ✓ INCI : BUTYROSPERMUM PARKII BUTTER.

Le beurre de karité est un produit essentiel car il joue un rôle très important dans la formulation d'une crème hydratante et permet de diffuser le crème, il a d'autres caractéristiques cités ci-dessous :

- Action protectrice contre le dessèchement de la peau; activité hydratante pour la peau et les cheveux, propriétés particulières de douceur et d'onctuosité.
- Protection contre l'érythème solaire
- D'après certaines observations cliniques, il semble que le beurre de karité favoriserait une augmentation de la circulation capillaire locale, ce qui permettrait une réoxygénation tissulaire et améliorerait l'élimination des déchets métaboliques.
- Action cicatrisante sur les plaies, traitement des dermites sèches, des mains gercées avec crevasse, des ulcères, vergetures, eczémas par régénération des couches épidermiques superficielles.

Le beurre de karité est une substance hybride qui se situe entre la cire et l'huile. Il est doté de formidable vertus soignantes, grâce à son taux élevé d'insaponifiables : 15%, alors que les huiles dans leur grande majorité n'en contiennent que 1 à 2%.

Ces insaponifiables sont très précieux : ils pénètrent bien dans la peau, qu'ils assouplissent, fixent l'eau et favorisent l'absorption des autres principes actifs [66].

➤ **Cire d'abeille :**

- ✓ INCI : CERA ALBA.

La cire produite par les abeilles ouvrières sert à fabriquer les rayons de laruche et à former les alvéoles remplies de miel. Cette cire renferme de la propolis (5 à 10%) et des grains de pollen. La cire jaune est obtenue en faisant fondre dans l'eau bouillante, les rayons préalablement vidés de leur miel.

D'un point de vue thérapeutique, la cire d'abeille est ainsi employée :

- Comme ingrédients dans des baumes antirhumatismaux ;
- Comme émollient et élément hydratant de toutes sortes de crèmes et pommades (il est possible de réaliser ses propres cosmétiques – les crèmes, baumes, rouges à lèvres – en achetant de la cire d'abeille naturelle) ;
- Comme crème apaisante et oxygénante de l'épiderme ;
- Comme protectrice (car imperméabilisante) contre le soleil, le froid et le vent qui peuvent irriter la peau ;
- En tant qu'anti-inflammatoire et produit assainissant de l'épiderme ;
- En tant que produit cicatrisant ;
- Comme produit amincissant : elle intègre des baumes qu'on chauffe et qu'on applique en massage sur la peau pour affiner la silhouette ;
- Comme crème réparatrice en cas de contusions, inflammations et brûlures ;
- Comme assainissante pour le cuir chevelu et gainante pour les cheveux.

La cire d'abeille convient aussi bien aux peaux sèches qu'aux peaux grasses [66].

➤ **Lécithine de soja :**

La lécithine de soja est un émulsifiant végétal très intéressant pour ses propriétés émoullientes et son excellente affinité avec la peau. Les lécithines sont des émulsifiants naturels présents notamment dans les fèves de soja, les graines de tournesol et de colza, mais aussi dans le jaune d'œuf. Les lécithines couvrent une large gamme de HLB variant de 2 à 12, ce qui permet de choisir celle qui sera la plus adaptée au type d'émulsion choisie.

La lécithine que nous avons utilisée est une lécithine de soja déshuilée contenant 95% de phospholipide avec une HLB=8, soluble dans l'eau. Incorporée dans les émulsions, elle en augmentera la stabilité tout en conservant une texture plutôt fluide, au toucher très soyeux. De plus, c'est un émulsifiant très bien toléré par les peaux sensibles. La lécithine a la particularité de colorer légèrement les crèmes en jaune.

➤ **Huile essentielle de géranium rosat :**

Défini au chapitre précédent (Partie théorique : Chapitre II : Les huiles essentielles).

➤ **Hydrolat de géranium rosat :**

De plus de son odeur fleuri, l'hydrolat est utilisé en tant que purifiant, stimulant, cicatrisant. Favorise la restructuration de la peau. Convient à tous types de peaux. En brumisation contre les agressions de l'environnement. Apaisant et rafraîchissant : sur les coups de soleil, les piqûres d'insectes [67].

➤ **L'huile essentielle du géranium rosat :**

La formulation de notre crème anti-âge a été effectuée en présence de L'huile essentielle du géranium rosat qui est un l'élément le plus important pour la formulation de ce type de crème. Afin d'assurer une pureté élevé de cette huile on s'est proposé de faire l'extraction au laboratoire à partir de matière végétale au moment de la fleurissant.

La zone de récolte de notre plante ce situe dans la région de la Mitidja (Blida), Algérie (voir figure III.1). Les feuilles, les fleurs et les tiges sont récoltées en début de matinée au mois de mai 2015 (début de floraison des plantes).

L'identité, la nomenclature et la systématique de la plante ont été confirmées au niveau des pépinières de la même région de récolte (Blida) en comparaison avec les spécimens de l'herbier.



Figure III.1: Représentation de la région d'étude.

➤ **Conservateur BIO (Pépin de pamplemousse) :**

Souvent désigné par l'abréviation EPP, ce conservateur d'origine naturelle permet de prolonger la durée de vie des produits cosmétiques qui contiennent une phase aqueuse : laits, crèmes, gels douche [68].

➤ Propriétés

- Antibactérien et antifongique, empêche les développements de bactéries, levures, moisissures dans les produits cosmétiques contenant de l'eau ;
- Permet de prolonger la durée de vie des cosmétiques "maison" à base d'eau pendant environ 1 mois.

➤ Utilisations

- Conservation de tous produits cosmétiques contenant une phase aqueuse (eau, hydrolat...)
- Conservation d'émulsions (crèmes, laits) ;
- Conservation de produits lavants (shampooings, gels douche, démaquillants) ;
- Conservation de gels et lotions aqueuses.

Cette version de l'extrait de pépins de pamplemousse est à usage comme conservateur cosmétique exclusivement ; elle n'est pas adaptée à la voie interne, ni à une utilisation pur sur la peau. Elle n'a aucun effet thérapeutique documenté.

III.2. Méthodes

III.2.1. Extraction de l'huile essentielle de géranium rosat

Nos essais expérimentaux se sont étalés sur une durée de 4 mois (de mars 2015 à juin 2015). Ils ont été réalisés au niveau des structures suivantes :

- Unité de recherche (laboratoire 163) du département de génie des procédés, situé à l'université de Blida-1 ;
- Unités des contrôles microbiologiques au sein de l'entreprise de formulation de produits cosmétique, Vague de fraîcheur situé au sein de la nouvelle zone industrielle de Beni-Tamou (Blida) ;
- Laboratoire d'opération unitaire au sein de l'université des Professeurs de Kouba (Alger).

Pour extraire les huiles essentielles de la plante, nous avons opté pour l'hydrodistillation. C'est la méthode préconisée par la Ph.Eur (Pharmacopée Européenne) [20].

L'hydrodistillation du géranium rosat (partie aérienne fraîche) a été réalisée à l'aide d'un dispositif de type Clevenger. Le montage utilisé est présenté sur la figure III.2.

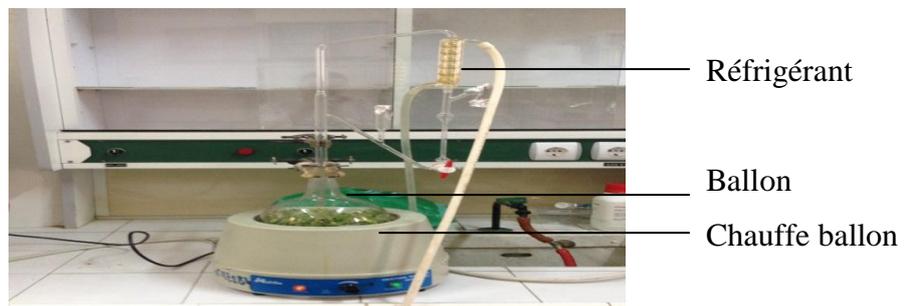


Figure III.2: Hydrodistillation de géranium rosat : Montage d'hydrodistillation (Dispositif Clevenger).

La procédure d'extraction se résume à porter à ébullition une quantité d'environ 100 g à 150 g de matériel végétal frais pendant 2 h avec 1150 ml d'eau distillée dans un ballon de 2 litre, ou bien parfois la quantité d'eau dans le ballon doit être au même niveau de celui du chauffe ballon (Figure III.2).

III.2.2. Caractérisation de l'huile essentielle géranium rosat

➤ Calcul du rendement

Le rendement de notre huile essentielle se calcule en divisant la masse de l'huile essentielle obtenue sur la masse de la matière végétale fraîche utilisée suivant la relation :

$$RHE = \frac{\text{Masse de l'HE obtenue}}{\text{Masse de la matière végétale fraîche utilisé}} * 100$$

➤ Densité relative à 20°C

Par manque d'une quantité suffisante d'HE, nous étions dans l'obligation de procéder par une méthode non homologuée. Elle consiste à prélever à l'aide d'une micropipette un volume de 0.5 ml d'HE et de le peser avec une balance analytique de précision en prenant en considération le coefficient de correction de température, donc nous avons calculé la masse volumique de l'huile essentielle en utilisant la relation suivante :

$$d = \frac{\rho_{HE}}{\rho_{eau}}$$

$$\text{Avec : } \rho_{HE} = \frac{m}{v} \quad \text{et } \rho_{eau} = 1 \text{ g/ml}$$

Où :

m : Masse de l'huile essentielle extraite et utilisé pour le calcul de la densité.

v : Volume de l'huile essentielle extraite lu sur la burette et utilisé pour le calcul.

➤ **Indice de réfraction (I.R) (ISO 280 : 1999 (75-112))**

L'indice de réfraction d'une huile essentielle est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux d'onde déterminée. Passant de l'air dans l'huile essentielle maintenue à une température constante [69].

Mode opératoire et calcul : L'indice de réfraction IR, à la température de référence t, est donné par l'équation suivante :

$$IR = nt' + 0,0004 * (20 - T')$$

Où :

nt' : valeur de lecture obtenue à la température t'.

T' : température en °C de l'échantillon.

➤ **Indice d'acide**

Définition : L'indice d'acide I_A est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres dans un gramme de l'huile essentielle.

Principe : Neutralisation des acides libres par une solution éthanoïque d'hydroxyde de potassium titré.

Mode opératoire : On introduit 0,5g d'huile essentielle dans un ballon, on ajoute 25 ml d'éthanol et 5 gouttes de solution de phénophtaléine, comme indicateur et on neutralise la solution avec l'hydroxyde de potassium contenue dans la burette.

L'indice d'acide est calculé par la relation suivante :

$$I_A = 5,61 * V/m$$

Où :

V : est le volume en millilitre de la solution d'hydroxyde de potassium utilisé.

m : est la masse en grammes de la prise d'essai (0,5 g).

➤ **Indice d'ester**

Définition : L'indice d'ester I_E est le nombre de milligrammes d'hydroxydes de potassium nécessaire à la neutralisation des esters contenue dans 1 gramme d'huile essentielle.

Principe : Hydrolyse des esters par chauffage dans des conditions définies, en présence d'une solution éthanoïque titrée d'hydroxyde de potassium et dosage de l'excès d'alcali par une solution titrée d'acide chlorhydrique.

Mode opératoire : Dans un ballon on introduit 0,5 grammes d'huile essentielle, on ajoute à l'aide d'une burette 25 ml de la solution de KOH, on adapte un tube en verre ou un réfrigérant et on place le ballon sur le bain d'eau bouillante et on laisse pendant une durée de 30 minutes.

On laisse refroidir, on démonte le tube et on ajoute 20 ml d'eau distillé puis 5 gouttes de solution de phénophtaléine, comme indicateur colorée. On titre l'excès d'hydroxyde de potassium avec une solution d'acide chlorhydrique.

L'indice d'ester est calculé par la relation suivante :

$$I_E = \frac{28,05}{m} * (V_0 - V) - I_A$$

Où :

V_0 : le volume en millilitre de la solution d'acide chlorhydrique dans le test blanc.

m : est la masse en grammes de prise d'essai (0,5 g).

I_A : la valeur d'indice d'acide, déterminé selon NFT 75-103.

➤ **Analyse chromatographique**

L'analyse a été effectuée en utilisant un chromatogramme du type GC-17A SHIMADZU sous les conditions que nous avons utilisées pour réaliser cette analyse sont comme suit :

- Colonne FS-SE-30-CB-O.25 (apolaire).
- Température du détecteur : 220°C.
- Température de la colonne : 30°C.
- Débit = 5 ml/min.
- Pression = 50 MPa.
- Atténuation : 2.
- Volume injecté = 0,5 µl.
- Temps de rétention (stopped time) = 30 minutes.
- Solvant utilisé : hexane.
- La solution a été injectée grâce à une seringue microlitre.

III.2.3. Formulation de la crème anti-âge

Les matières premières utilisées pour la fabrication de la crème anti-âges sont disponibles au niveau des herboristes et elle est constituée de :

- Cire d'abeille ;
- Beurre de karité ;
- Huile d'amande douce ;
- Lécithine de soja ;
- Hydrolat de géranium rosat ;
- Huile essentielle de géranium rosat ;
- Conservateur BIO : Pépins de pamplemousse.

➤ **Préparation de la phase aqueuse**

La phase aqueuse n'est d'autre que l'hydrolat du géranium dans lequel on a dissout du tensioactif (TA) qui est la lécithine de soja. Nous avons le bécher porté à 70°C dans un bain marie, jusqu'à fusion complète des composants.

➤ **Préparation de la phase huileuse**

La phase huileuse est un mélange (Cire d'abeille, Beurre de karité et l'huile d'amande douce), ces derniers ont été met dans un bain marie à 70°C, jusqu'à fusion complète des composants (voir figure III.3).



Figure III.3: Mode opératoire de la préparation des phases (aqueuses et huileuses).

➤ **Préparation de l'émulsion (crème)**

La phase aqueuse a été versée dans la phase grasse par petites fractions en mélangeant toujours. Une agitation mécanique peut assurer la bonne homogénéisation des deux phases.

A température ambiante (25-30°C), nous avons introduit l'HE du géranium rosat à raison de 1%, sous une homogénéisation continue. L'huile essentielle de géranium rosat en plus de son effet anti-âge, elle permet de parfumer la crème. A la fin nous avons ajouté de l'extrait de pépin de pamplemousse comme conservateur (2 gouttes pour 100 g de crème).

III.2.4. Caractérisation de la crème

➤ **Évaluation de la stabilité et vieillissement accéléré**

Les principaux phénomènes d'instabilité sont appréciés dans une éprouvette graduée par l'observation à intervalles de temps réguliers et sous des conditions physiques rigoureuses.

La coalescence des gouttes ou le déphasage ont été recherchés par centrifugation en utilisant une centrifugeuse de type Hettich zentraifugen-EBA20-à vitesse constante (6000 tr/mn pendant 5 minutes).

➤ **Le pH**

L'acidité de la crème formulé est très importante à connaître étant donné que cette dernière est destinée à être appliquée sur la peau du visage. Cette acidité est généralement interprétée par la mesure du pH.

Cette mesure a été effectuée à l'aide d'un pH mètre de type intoLab-pH Level 1-, équipé d'une électrode spéciale pour la mesure du pH des gels et des crèmes.

➤ **Mesure de la densité de la crème**

En raison de la difficulté de remplissage total du pycnomètre avec la crème anti-âge BIO, nous avons procédé par une méthode indirecte en utilisant de l'huile de table. La démarche a été la suivante :

- Peser le pycnomètre de volume V_p vide (m_p) ;
- Peser le pycnomètre entièrement rempli avec de l'huile de table $m(p+h)$;
- Déterminer la masse volumique de l'huile de table (ρ_h) ;
- Introduire une certaine quantité de crème dans le pycnomètre en s'aidant d'une seringue et peser le tout $m(p+c)$;
- Calculer la masse de la crème introduite dans le pycnomètre : $m_c = m(p+c) - m_p$;
- Compléter le remplissage du pycnomètre contenant la masse (m_c) de crème avec de l'huile de table et peser le tout $m(p+c+h)$.

➤ **Contrôle de l'homogénéité par microscopie optique**

Une certaine quantité de crème est étalée sur une lame puis recouverte d'une lamelle pour une observation microscopique.

Ce test permet d'apprécier l'homogénéité de l'émulsion ou la distribution des gouttelettes dans l'émulsion et pour cela nous avons utilisé un microscope optique de type CARLZEISS JENA avec un grandissement de $10 \times 100 = 1000$.

➤ **L'analyse sensoriel (contrôle des caractères organoleptique)**

Les propriétés organoleptiques regroupent tout ce qui est perceptible par les sens : aspect, couleur, odeur et toucher.

L'examen macroscopique concerne également la recherche d'une opacité ou d'une texture particulière.

Afin de vérifier la qualité sensorielle de notre crème nous avons fait un sondage de 20 personnes en se basant sur les six critères suivants [70]:

- Etalement: la rapidité du glissement de la crème sur la peau (liée à la vitesse de glissement).
- Pénétration : la diffusion de la crème dans la peau (liée à la vitesse de diffusion).
- Fraicheur : sensation de l'épanouissement de la peau après l'application de la crème (liée à l'épanouissement de la peau).
- Onctuosité : la crème est en même temps douce et épaisse (liée à la structure et l'aspect de la crème).
- Effet filmogène : la formation d'un film sur la peau.
- Douceur après application : la sensation d'une peau lisse après l'application de la crème sans qu'il y' es une sensation d'excès de gras.

Chaque personne doit évaluer chaque critère par une note allons de 1 à 5.

➤ **Détermination de la viscosité et étude de l'écoulement par rhéologie**

L'objectif assigné est de caractériser le comportement rhéologique de la crème qui est en écoulement variable afin de déterminer le modèle rhéologique auquel elle obéit.

La procédure se résume à faire varier la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$). Le rhéogramme obtenu donne la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de déformation.

Ce test rhéologique nous permet de déterminer la viscosité de nos essais ainsi de faire la comparaison avec celle de la crème de référence et pour cela nous avons utilisé un rhéomètre de marque Anton Paar Modulat Compact Rheometer MCR 302, relié à un bain thermostaté et commandé à un logiciel qui permet de de traiter les données.



Figure III.4: Rhéomètre Anton Paar Modulat Compact Rheometer MCR 302.

➤ **Analyse microbienne [71]**

- Préparation des dilutions

Nous avons utilisé le Dey Engley comme diluant, la dilution a été faite selon la figure III.5.

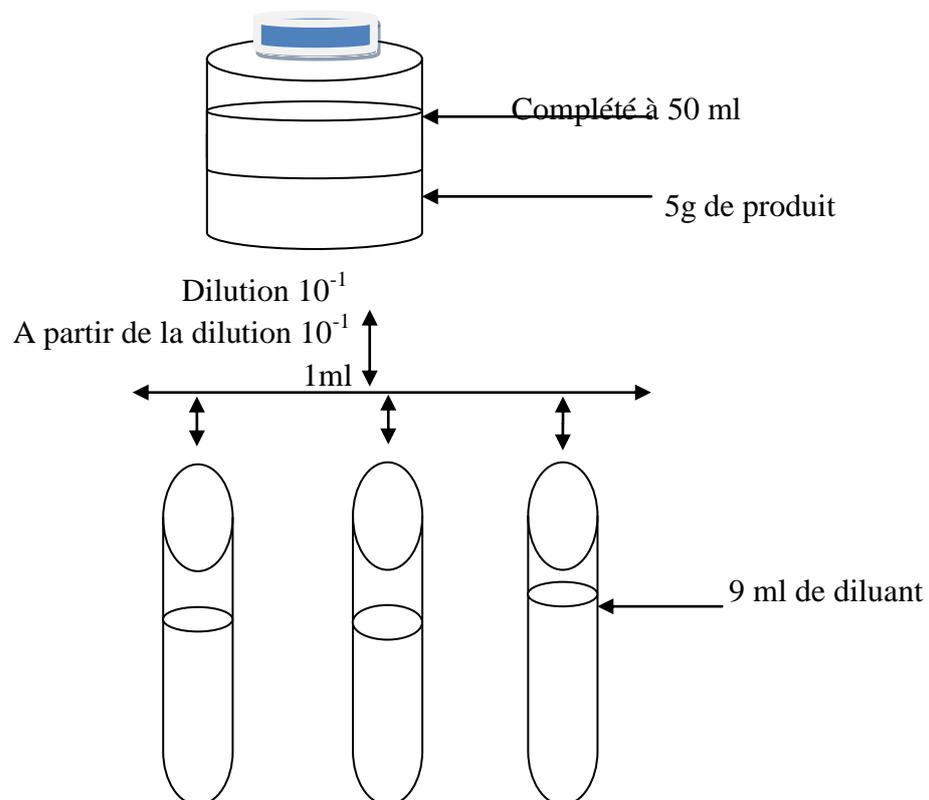
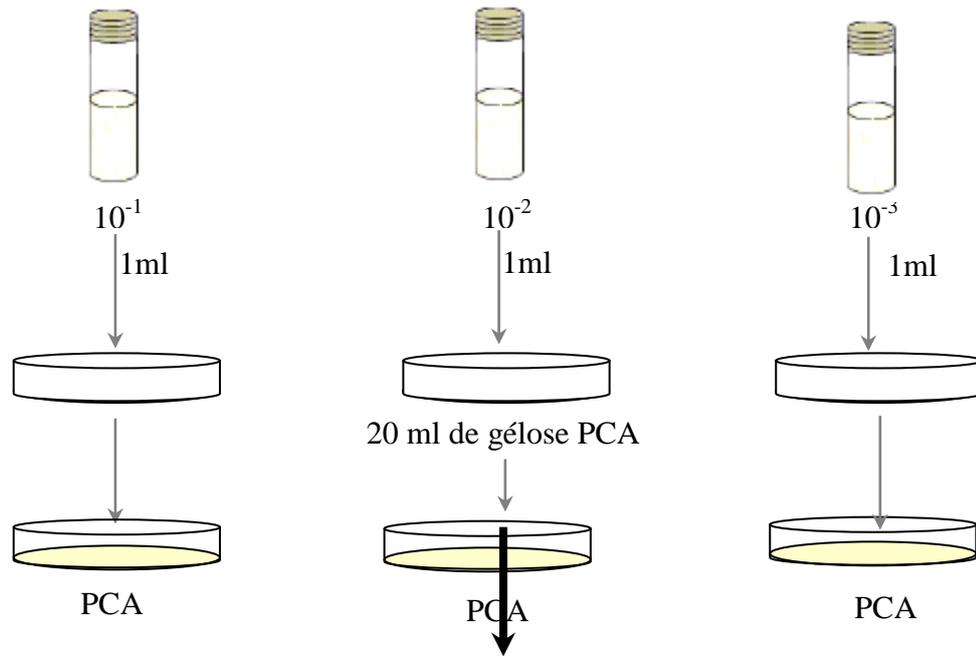


Figure III.5: Schéma préparation de la dilution.

- Recherche et dénombrement des germes aérobies mésophiles totaux



- Ils sont présents dans les aliments à la faveur d'un couple temps / température favorable à leur croissance.
- Germes (= microbes = bactéries + levures + moisissures) qui se développent en présence d'air (aérobie) à température moyenne (mésophile: 25 – 30°C).
- Technique : A partir des dilutions décimales allant de 10⁻³ à 10⁻¹ voire 1, porter aseptiquement 1 ml dans une boîte de pétri vide préparée à cet usage. Compléter ensuite avec environ 20 ml de gélose PCA (Plate Count Agar) fondue puis refroidie à 45±1°C. La technique a été faite selon la figure III.6.
- Incubation : Les boîtes seront incubées couvercle en bas à 30°C pendant 72 heures avec :
 - Première lecture à 24 heures ;
 - Deuxième lecture à 48 heures, et
 - Troisième lecture à 72 heures.
- Lecture : Les colonies des G A M T se présentent sous forme lenticulaire en masse.
- Dénombrement
 - Ne dénombrer que les boîtes contenant entre 15 et 300 colonies ;
 - Multiplier toujours le nombre trouvé par l'inverse de sa dilution ;
 - Faire ensuite la moyenne arithmétique des colonies entre les différentes dilutions.



- Laisser solidifier sur pailleasse
- Ajouter une double couche (5 ml)
- Incuber à 30°C, 24 – 48 et 72 h
- Dénombrer les colonies lenticulaires en masse.

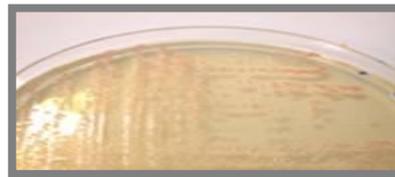


Figure III.6: Schéma de Recherche et dénombrement des germes aérobies mésophiles.

- Recherche et dénombrement des coliformes totaux et coliforme fécaux



- Coliformes :

Il s'agit de Bacilles Gram Négatifs (BGN), aérobies ou anaérobies facultatifs, non sporulés, ne possédant pas d'oxydase, capables de se multiplier en présence de sels biliaires et capables de fermenter le lactose avec production d'acide et de gaz en 24 à 48 heures à une température

comprise entre 36 et 37°C, selon l'ISO.

- Coliformes Thermo-tolérants :

Il s'agit là de coliformes possédant les mêmes caractéristiques que les coliformes mais à 44°C ; ils remplacent dans la majorité des cas l'appellation de «Coliformes fécaux ».

- Escherichia coli :

Il s'agit là de coliformes Thermo-tolérants qui produisent, en outre, de l'indole à partir du tryptophane à 44°C.

- Technique :

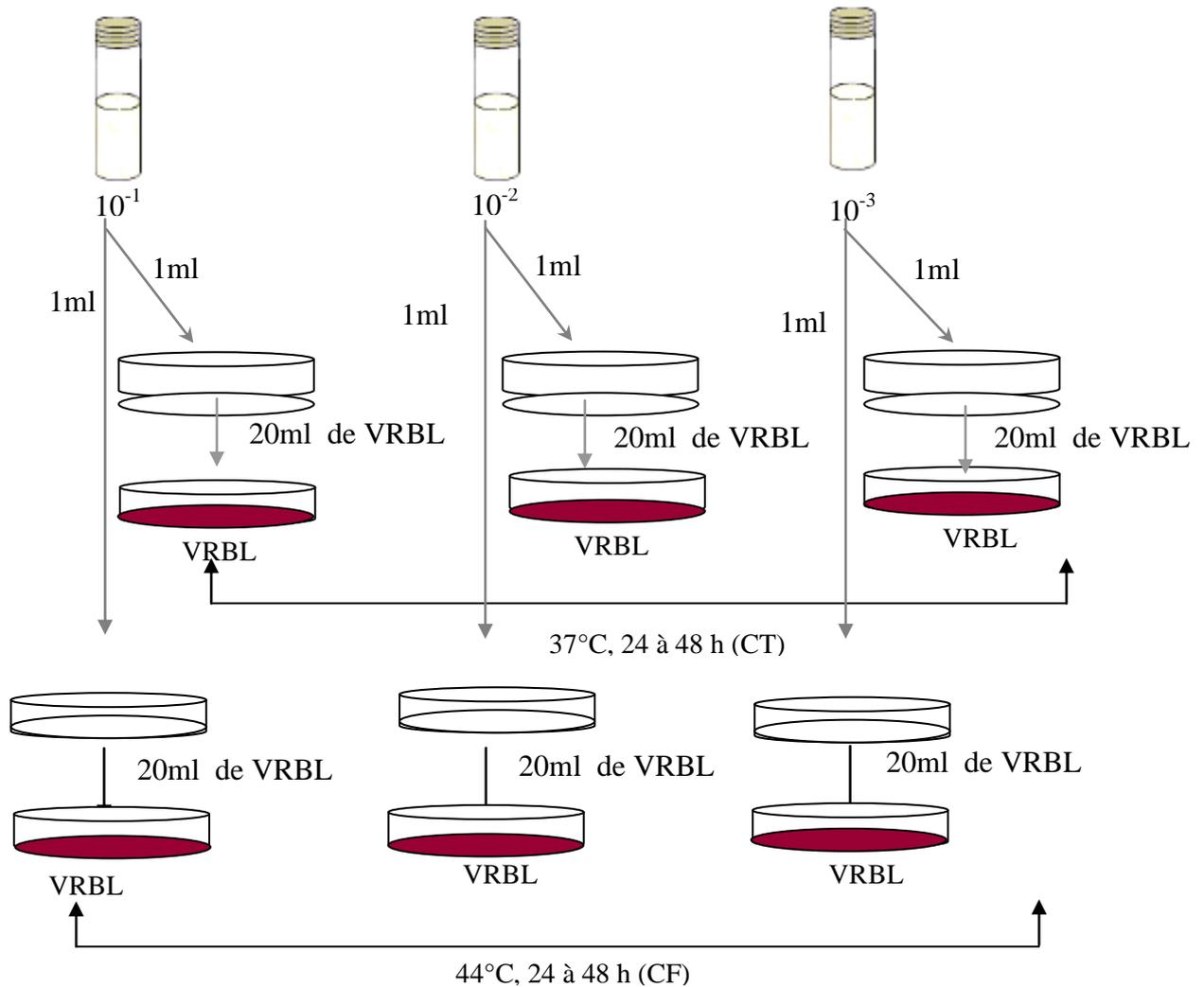
A partir des dilutions décimales allant de 10^{-3} à 10^{-1} , porter aseptiquement 1 ml de chaque dilution dans deux boîtes de Pétri vides préparées à cet usage et numérotées comme l'indique la figure III.7.

- Incubation :

Une série de boîtes sera incubée à 37°C, pendant 24 à 48 h et servira à la recherche de Coliformes totaux, l'autre série sera incubée à 44°C pendant 24 à 48 h et servira à la recherche de Coliformes fécaux.

- Dénombrement

- Ne dénombrer que les boîtes contenant entre 15 et 300 colonies,
- Multiplier toujours le nombre trouvé par l'inverse de sa dilution,
- Faire ensuite la moyenne arithmétique des colonies entre les différentes dilutions.
- Il est impossible de trouver plus de Coliformes fécaux que de Coliformes totaux.



- Laisser solidifier sur pailleasse
- Ajouter une double couche (5 ml) de la même gélose ; cette double couche au rôle protecteur contre les diverses contaminations
- Dénombrer les colonies fluorescentes ayant poussé en masse

*CT....coliforme totaux

*CF....coliforme fécaux

Figure III.7:Schéma de Recherche et dénombrement de coliformes totaux et fécaux en milieu solide.

- Recherche et dénombrement des levures et moisissures

➤ **Les levures**

Une levure est un champignon unicellulaire, eucaryotes apte à provoquer la fermentation des matières organiques animales ou végétales.

Ces micro-organismes, de forme variable selon l'espèce (sphérique, ovoïde, en bouteille, triangulaire ou apiculée, c'est-à-dire renflée chaque bout comme un citron) mais généralement ovales, d'environ 6 à 10 microns et jusqu'à 50 microns.



➤ **Les moisissures**

Elles sont multicellulaires mais la notion de cellules est assez floue car leur structure est mycélienne et coenocytique.

La paroi est riche en cellulose ou en chitine. Le corps d'une moisissure est fait de deux parties; le mycélium et les spores.

Le mycélium est un ensemble de plusieurs filaments appelé hyphes. Chaque hyphe mesure de 5 à 10 micromètres de diamètre et possède un cytoplasme commun.

Elles sont mésophiles et d'autres sont multipliées à une température inférieure à 15°C.



- Technique

A partir des dilutions décimales, 10^{-3} à 10^{-1} , porter aseptiquement 4 gouttes dans une boîte de pétri contenant de la gélose sabouraud plus chloramphénicol, comme l'indique la figure III.8.

Etaler les gouttes à l'aide d'un râteau stérile, puis incuber à 22°C pendant 5 jours.

- Lecture

La première lecture doit se faire à partir de la 48^{ème} heure d'incubation; elle consiste d'abord en la lecture des deux boîtes témoins car si l'une d'entre elles présente des levures ou des moisissures, l'analyse est à refaire.

Dans le cas échéant, dénombrer les colonies de levures à part et les colonies des moisissures à part.

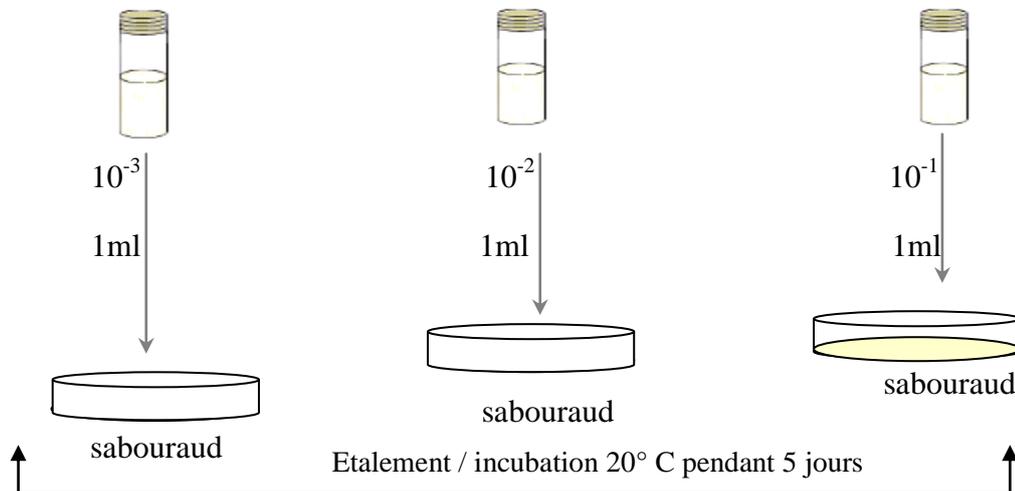


Figure III.8:Schéma de Recherche et dénombrement des levures et moisissures.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Résultat de la caractérisation de l'huile essentielle géranium rosat**IV.1.1. Extraction d'huile essentielle du géranium rosat**

L'extraction de l'huile essentielle a été effectuée une trentaine de fois, la condensation des produits de la distillation permet de donner de l'hydrolat et de l'huile essentielle. Le calcul du rendement a nécessité la connaissance de la masse de la matière végétale ainsi que la quantité de l'huile extraite, le rendement d'huile commercial varie entre 0,15 et 0,2%, une moyenne 0,18% a été obtenue pour toutes les extractions effectuées. Il a été constaté que le rendement obtenu est très faible, ce résultat correspond à ce donné par la bibliographie [44, 45].

Des études avaient montré, d'une part, l'influence de la technique d'extraction et, d'autre part, l'influence du cycle végétatif sur le rendement et la qualité de l'HE [72].

IV.1.2. Caractérisation de l'huile essentielle➤ **Caractérisation organoleptiques**

Les caractéristiques organoleptiques de l'huile essentielle géranium rosat sont regroupées sur le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Caractéristiques de l'huile essentielle de l'huile essentielle géranium rosat.

<i>Huile essentielle géranium rosat</i>	<i>Caractéristiques organoleptiques</i>		
	Aspect	Couleur	Odeur
	Liquide visqueux	Jaune claire	Agréable rose

Il est à mentionné que l'odeur de rose de l'huile est liés à la présence du citronellol et du géranol dans la composition de l'huile essentielle.

➤ Analyse des indices physiques

La mesure de la densité relative a été effectuée avec beaucoup de précaution, vu qu'ont disposé d'une quantité limitée de l'huile essentielle. La valeur de la densité de notre huile essentielle et celle d'une huile commerciale sont présentées sur le tableau IV.2, on remarque que ces dernières sont de même ordre. Cela est confirmé par l'auteur [43].

La densité trouvée est de 0.885. La norme AFNOR (2005) préconise une densité comprise entre 0.906 pour les huiles de faible qualité et 0.990 pour les huiles de très haute qualité. Les normes AFNOR fixe à 0.925 une densité en-dessous de laquelle l'huile est considérée de qualité III. Avec une densité de 0.885, il y a lieu de suggérer que notre huile est de qualité III, cela peut être lié à l'endroit de la cueillette de la végétation de cette huile.

L'indice de réfraction a été mesuré à une température de 25°C. Afin de pouvoir faire la comparaison de cette indice avec les références bibliographiques donné à une température de 20°C, une conversion de cette indice a été effectuée à l'aide de l'équation 1 :

$$IR = nt' + 0,0004 * (20 - T') \dots\dots\dots 1$$

Avec :

IR : La valeur de l'indice de réfraction calculé à 20°C.

nt' : valeur de lecture obtenue à la température t'.

T' : température en °C de l'échantillon.

L'indice de réfraction de l'huile essentielle extraite à 25° C est de 1,469, la valeur de cet indice ainsi que celui de l'huile commerciale sont présenté sur le tableau (IV.2). On remarque effectivement que les deux valeurs sont très proches (10^{-3} près), comparables à ce donné par la bibliographie [43]. AFNOR, 2005 prévoit pour l'huile essentielle l'indice de réfraction compris entre 1,495 et 1,513 (1,495 pour les huiles de haute qualité et 1,513 pour les huiles de moindre qualité).

➤ Analyse des indices chimiques

L'indice d'acide donne une idée sur le taux d'acides libres. L'indice d'acide permet de vérifier la qualité d'une HE, notamment en ce qui concerne sa dégradation avec le temps durant le stockage.

En réalité, une huile essentielle fraîche contient très peu d'acides libres un I_A inférieur à 2 est une preuve de bonne conservation de l'essence (faible quantité d'acides libres) [73].

L'analyse de l'huile essentielle extraite au laboratoire donne une valeur de 11,22 mg de KOH / g d'HE), la valeur de cet indice, reste certes dans les normes (10 mg de KOH / g d'HE pour la norme AFNOR) [74], il demeure relativement élevé si tient compte des résultats donnés par quelques auteurs.

Cela peut trouver une explication dans la dégradation de l'HE (hydrolyse des esters) durant sa conservation,

Et enfin, la dernière propriété déterminée, c'est l'indice d'ester I_E . Plus l'indice d'ester est élevé, mieux est la qualité d'une HE. Cet indice a été calculé comme suit :

$$I_E = \frac{28,05}{m} * (V_0 - V) - I_A$$

V : Le volume en millilitre de la solution d'acide chlorhydrique (HCl à 0,5 mol/l) = 15,4 ml.

V_0 : Le volume en millilitre de la solution d'acide chlorhydrique dans le test blanc = 24,9ml.

m : Est la masse en grammes de prise d'essai (0,5 g).

I_A : la valeur d'indice d'acide = 11,22 mg de KOH / g d'HE.

$$I_E = \frac{28,05}{0,5} * (24,9 - 15,4) - 11,22$$

$$I_E = 521,73 \text{ (mg de KOH / g d'HE)}$$

Notre HE révèle un indice d'ester (I_E) de 521,73 (*mg de* KOH / g d'HE), très élevé et même en dehors des normes jusqu'ici connus, car aucune étude n'a jusqu'ici donné un I_E au-delà de 200.

Tableau IV.2: Résultat de la caractérisation de l'huile essentielle « géranium rosat ».

<i>Caractéristiques</i>	<i>HE Commercial</i>	<i>HE extraite</i>
<i>Rendement (R HE)</i>	0,15% à 0,2%	0,18%
<i>Densité relative (d) à 20°C</i>	0,883 à 0,905	0,885
<i>Indice de réfraction (IR) à 20°C</i>	1,461 à 1,477	1,467
<i>Indice d'acide (I_A)</i>	~ 10	11,22
<i>Indice d'ester (I_E)</i>	—	521,73

➤ **Analyse chromatographique**

Le profil chromatographique d'une huile essentielle, réalisé dans des conditions précises (colonne capillaire, injection en mode split ou splitless, détecteur à ionisation de flamme, opération préalable de qualification de l'installation par un mélange test de 9 composés), permet d'obtenir une estimation reproductible des teneurs en différents composés caractéristiques de l'échantillon par la méthode de normalisation [75]. Toutefois, cette estimation est basée sur les pourcentages relatifs des aires des pics des constituants (méthode de normalisation) et ne constitue donc pas un dosage au sens strict de chacun des constituants.

Dans le cas d'un produit fini contenant une huile essentielle parmi d'autres composants, le dosage des constituants à prendre en compte repose sur la méthode d'étalonnage nécessitant l'injection d'une solution de référence contenant chacun de ces constituants à des concentrations connues. Les huiles essentielles sont des mélanges complexes et éminemment variables. Ainsi les principaux constituants de l'huile essentielle de géranium rosat sont notamment des monoterpènes, des sesquiterpènes, des monoterpénols (citronnellol, géraniol) et des esters (acétate de géranyle).

L'analyse de notre huile essentielle par chromatographie a montré que cette dernière contient les éléments principaux suivants (voir annexe I).

- Monoterpénols : citronnellol (33,11%), géraniol (14,79%), linalol (5,1%) ;
- Esters terpéniques : formate de citronnellyle (8,33%) ;
- Cétones : isomenthone (6,71%) ;
- Sesquiterpénols : épi-8-eudesmol (4,55%).

IV.2. Formulation et caractérisation de la crème anti-âge BIO

IV.2.1. Formulation de la crème

Le balayage de formulation va permettre de choisir parmi une vaste palette de variables de formulation celle sur laquelle on va jouer pour fabriquer une émulsion de type donné. Nous pouvons le faire en changeant une seule variable ou n'importe quelle combinaison la mieux appropriée, de simplicité expérimentale ou de toute autre contrainte.

Le balayage doit être unidimensionnelle, c'est-à-dire que toutes les variables doivent être maintenues constantes sauf une. Afin d'avoir une émulsion de type huile dans le rapport phase aqueuse (ϕ_A) / phase organique (ϕ_H) doit être égale ou supérieure à 1. Nous avons proposé en se basant sur la bibliographie [70] de prendre trois rapports, $\phi_A / \phi_H = 50/50$, $\phi_A / \phi_H = 55/45$ et $\phi_A / \phi_H = 60/40$.

Le beurre de Karité et la cire d'abeille représente une concentration $\leq 10\%$ du total de la phase huileuse (ϕ_H), et le reste de cette dernière est l'huile d'amande douce, cette dernière est maintenue constante pour des valeurs dépendant des résultats de balayage des autres variables, sur l'ensemble des formulations les quantités prises sont exprimées en masse.

Quant à la phase aqueuse, elle est composée essentiellement d'hydrolat avec lequel on mélange de la lécithine de Soja comme (TA) d'un pourcentage $\leq 0,5\%$.

- ✓ Réalisation des essais en absence de principe actif
- Formulation $\phi_H / \phi_A = 50/50$

On se basant sur des travaux précédent [76], nous avons réalisé un seul essai pour ce rapport, en raison de fabriquer 20g de crème, en prenant les proportions suivantes :

- **Phase organique**

- ✓ Cire d'Abeille 5% ;
- ✓ Beurre de Karité 5% ;
- ✓ Huile d'amande douce 40% ;

- **Phase aqueuse**

- ✓ Lécithine de Soja 0,5% ;
- ✓ Hydrolat 49,5%.

L'essai a été réalisé avec un choc thermique, la crème obtenue était stable avec $n = 6,30$.

Le but de notre travail dans un premier été alors d'obtenir une crème stable contenant le moins possible de la phase huileuse, pour cela, on s'est proposé d'étudier les rapports $\phi_A/\phi_H = 55/45$ et $\phi_A/\phi_H = 60/40$.

Pour chaque rapport alors que la quantité de la phase huileuse reste stable, les pourcentages de l'huile d'amande, du beurre de karité ainsi que cire d'abeille change. Pour la phase aqueuse dans le but d'avoir le minimum de tensioactif dans notre crème, une faible variation de la concentration en tensioactif a été effectuée (entre 0,3 et 0,5%). Les résultats de l'étude de la stabilité sont résumés sur les tableaux IV.3.

Tableau IV.3: Proportions et résultats de formulation de la crème 55/45.

<i>Essais</i>	<i>Phase aqueuse (%)</i>	<i>Phase Organique (%)</i>	<i>HAD</i>	<i>C.A</i>	<i>B.K</i>	<i>T.A</i>	<i>stabilité</i>
1	55	45	35%	5%	5%	0,3%	Stable
2	55	45	36%	4%	5%	0,3%	Instable
3	55	45	35%	3%	7%	0,3%	Instable
4	55	45	37%	4%	4%	0,3%	Instable
5	55	45	35%	3%	7%	0,5%	Stable
6	55	45	35%	4%	6%	0,5%	Instable
7	55	45	39%	3%	3%	0,4%	Instable
8	55	45	34%	3%	3%	0,4%	Instable
9	55	45	37%	3%	5%	0,5%	Instable
10	55	45	36%	3%	6%	0,5%	Stable
11	55	45	35%	4,5%	5,5%	0,5%	Stable
12	55	45	35%	3,5%	6,5%	0,5%	Instable
13	55	45	35%	3,5%	6,5%	0,5%	Stable

Tableau IV.4: Proportions et résultats de formulation de la crème 60/40.

<i>Essais</i>	<i>Phase aqueuse (%)</i>	<i>Phase Organique (%)</i>	<i>HAD</i>	<i>C.A</i>	<i>B.K</i>	<i>T.A</i>	<i>stabilité</i>
1'	60	40	30%	5%	5%	0,5%	Stable
2'	60	40	30%	6%	4%	0,4%	Instable
3'	60	40	30%	4%	6%	0,2%	Instable
4'	60	40	30%	4%	6%	0,4%	Instable
5'	60	40	30%	3%	7%	0,5%	Stable
6'	60	40	32%	4%	4%	0,5%	Instable
7'	60	40	30%	7%	3%	0,5%	Instable
8'	60	40	34%	3%	3%	0,4%	Stable

Les tests de stabilité ont été effectués avec une centrifugeuse afin d'accélérer la séparation des deux phases, les essais qui présentent une bonne stabilité sont repris sur le tableau IV.5.

Tableau IV.5: Les formulations représentant les crèmes stables

<i>Essais</i>	<i>Phase aqueuse (%)</i>	<i>Phase Organique (%)</i>	<i>HAD</i>	<i>C.A</i>	<i>B.K</i>	<i>T.A</i>
<i>Rapport 55/45</i>						
<i>1</i>	55	45	35%	5%	5%	0,3%
<i>5</i>	55	45	35%	3%	7%	0,5%
<i>10</i>	55	45	36%	3%	6%	0,5%
<i>11</i>	55	45	35%	4,5%	5,5%	0,5%
<i>13</i>	55	45	35%	3,5%	6,5%	0,5%
<i>Rapport 60/40</i>						
<i>1'</i>	60	40	30%	5%	5%	0,5%
<i>5'</i>	60	40	30%	3%	7%	0,5%
<i>8'</i>	60	40	34%	3%	3%	0,4%

On remarque que des crèmes stables ont été obtenues même à une concentration de 0,3% en tensioactif (essai 1), il a été noté que la formulation 8' a permis l'obtention d'une crème stable avec une diminution de la quantité de la phase huileuse et celle du tensioactif, si on tient compte de l'aspect économique (reconduction à l'échelle industrielle).

Le deuxième but de notre travail a été de pouvoir introduire le principe actif qui est l'huile essentielle de géranium rosat à ces crèmes stables pendant leurs formulations. L'interrogation à ce moment, est ce que ces formulations gardent leurs stabilités ?

Le paramètre le plus important après l'étude de la stabilité est la teneur en pH de ces crèmes étant donné que le produit va être mis en contact direct avec la peau.

Pour cela, nous avons procédé à un test à l'aide d'un pH mètre. Tout d'abord, il est nécessaire de savoir que la valeur lue sur le pH mètre ne peut être retenue comme mesure que lorsqu'elle est stabilisée.

La durée de stabilisation est en général de quelques secondes et elle varie en fonction de la nature de la solution ou de l'encrassement de l'électrode.

Ensuite, le pH mètre doit être étalonné avant chaque mesure ou série de mesures ce qui permet la graduation de l'appareil en étalon (qui est un modèle légal).

Les résultats de la mesure du pH des différentes crèmes sont regroupés sur le tableau IV.6.

Tableau IV.6: Comparaison entre le pH des différents crèmes en absence et en présence de l'huile essentielle.

<i>Rapport 55/45</i>		
<i>Essais</i>	<i>pH en absence HE</i>	<i>pH en présence HE</i>
<i>1</i>	5,4	5,2
<i>5</i>	6,0	5,9
<i>10</i>	5,9	5,9
<i>11</i>	5,8	5,7
<i>13</i>	6,1	5,9
<i>Rapport 60/40</i>		
<i>1'</i>	5,8	5,2
<i>5'</i>	5,0	Instable
<i>8'</i>	6,4	Instable
<i>Rapport 50/50</i>		
<i>1</i>	6,3	5,6

D'après les résultats du Tableau IV.6 nous avons remarqué que le pH a tendance à montrer une légère diminution lorsque le principe actif est ajouté, cela peut être expliqué par le fait que notre huile essentielle est de caractère acide et a tendance à faire diminuer le pH de la formulation (crème).

Il a été constaté que pour le rapport de phase 60/40, les crèmes 5' et 8' perdent leur aspect crémeux et par conséquent leurs stabilités.

Les valeurs de pH obtenus sont autour de celui de la crème de référence, donc nous pouvons dire que nous avons de bons résultats.

IV.2.2. Détermination de la viscosité et étude de l'écoulement par rhéologie

Après la formulation des crèmes leur comportement rhéologique a été étudié. Le rapport entre la rhéologie et la stabilité du produit, particulièrement dans le cas des émulsions, a été identifié comme un paramètre-clé dans la formulation de produit. Il est bien établi que beaucoup de produits cosmétiques montrent un comportement non Newtonien, qui dépend fortement non seulement de leur composition mais également des conditions de formulation.

Les propriétés prédominantes et les valeurs des paramètres rhéologiques dépendent de la contrainte et de la durée de l'application de la contrainte.

L'analyse rhéologique en écoulement a été effectuée avec un rhéomètre type plan-plan, la vitesse de cisaillement a été imposée sur une fourchette de 0,001 à 1000 s⁻¹. Les résultats pour les différentes crèmes formulé en présence de l'huile essentielle sont présentés sur la figure IV.1.

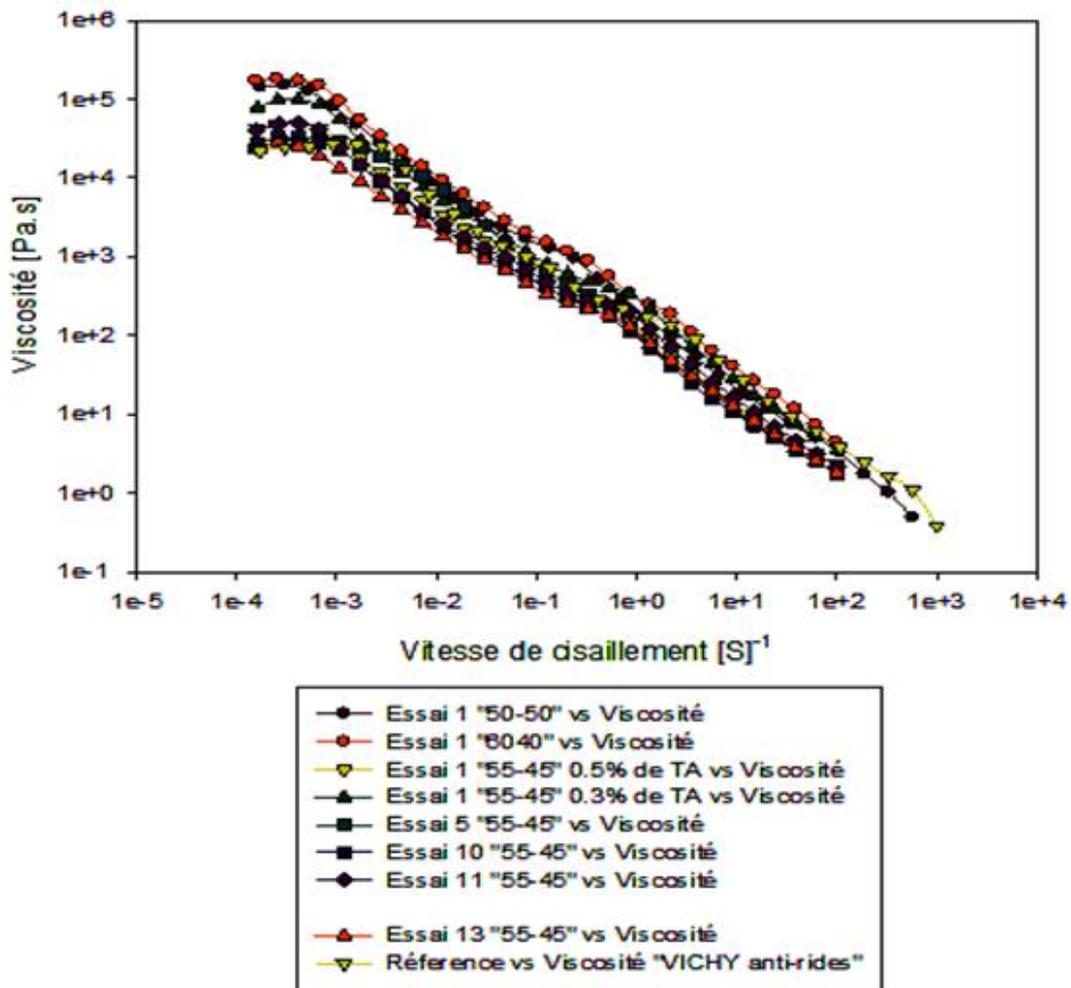


Figure IV.1: Comparaison entre les courbes d'écoulement de toutes les crèmes avec la référence « VICHY anti-rides ».

Sur rhéogramme de la figure IV.1 que toutes les formulations présentent un même comportement. D'abord à faible vitesse de cisaillement ($<10^{-3}$) nous avons remarqué un plateau exprimant un comportement newtonien, ce qu'il se traduit par le fait qu'à une telle vitesse de cisaillement les particules sont indéformables donnant une viscosité constante.

Cela s'explique par la présence des interactions entre les macromolécules de l'émulsion ; attractives type Van der waals et répulsive ou parfois appelé les interactions de rappel élastique et cela n'enregistre aucun changement sur le plan structural et donc la viscosité reste constante.

Pour une vitesse de cisaillement au-delà de 10^{-3} s^{-1} , la viscosité chute brusquement expriment un comportement non newtonien (rhéofluidifiant), Ainsi, la courbe d'écoulement correspond à deux temps de l'application de la crème, le premier a la prise de la crème du pot et la seconde à l'étalement de cette dernière. Cela s'explique de la manière que les forces répulsives sont élevées par rapport aux forces attractives, donc nous allons avoir une déstructuration de l'émulsion et la viscosité a tendance à diminuer.

Il est à noter que le comportement rhéologique des crèmes formulés au laboratoire est semblable à celui de la crème commerciale « Vichy anti ride » prié comme référence.

Les valeurs de la viscosité apparente ont été déterminées à partir des modèles mathématiques, trois modèles ont été choisis, Cross, Casson, Carreau.

➤ Modèle de Cross :

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (K\dot{\gamma})^P}$$

Avec η_0 : viscosité à $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ [Pa.s] .

η_{∞} : viscosité à $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ [Pa.s] .

K : constante de Cross.

P : exposant de Cross $P > 0$.

On peut simplifier le modèle de Cross, en remplaçant η_{∞} par 0, étant donné que la valeur de cette dernière est très petite devant η_0 .

➤ Modèle de Carreau :

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{(1 + (K\dot{\gamma})^2)^P}$$

Avec K : constante de Carreau.

P : exposant de Carreau.

➤ La loi de Casson :

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \mu_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} \quad \tau > \tau_c$$

$$\dot{\gamma} = 0 \quad \tau < \tau_c$$

Le coefficient de corrélation nous a permis de choisir le quels de ces modèles qui se rapproche le plus du comportement de notre crème.

A partir de la modélisation de Carreau, la viscosité de nos crèmes ainsi que le coefficient de corrélation du modèle sont regroupés sur le tableau IV.7.

Tableau IV.7: Résultat de la viscosité et des coefficients de corrélation des crèmes obtenus par le rhéomètre.

<i>Essais</i>	<i>η_0 [Pa.s]</i>	<i>Coefficient de corrélation (R^2)</i>
<i>Essai (50/50)</i>	136450	0,95125
<i>Essai 1' (60/40)</i>	177190	0,9336
<i>Rapport (55/45)</i>		
<i>Essai 1 avec 0,5% de TA</i>	42811	0,92763
<i>Essai 1 avec 0,3% de TA</i>	83410	0,87079
<i>Essai 5</i>	28355	0,9494
<i>Essai 10</i>	27241	0,93564
<i>Essai 11</i>	40186	0,86137
<i>Essai 13</i>	24741	0,94633
<i>Crème de référence</i>	24636	0,91724

On remarque du tableau IV.7 que les valeurs de la viscosité varié beaucoup d'une formulation à une autre, alors que la formulation pour le rapport (50/50) la viscosité est de 136450 Pa.s, celle de la formulation 13 du rapport 55/45 est de 24741 Pa.s.

Cette valeur est très proche de la valeur de la viscosité de la crème de référence. Il est à noter que les viscosités les moins importantes sont obtenues pour le rapport de 55/45.

IV.2.3. Analyse sensorielle

Comme il a été expliqué au chapitre III (Matériels et méthodes), l'analyse sensorielle est un paramètre très important liés directement à l'affinité de chaque consommateur.

Pour que cette analyse ait plus de valeur, il est nécessaire de la reproduire sur le maximum de personnes possibles. Ainsi, l'analyse sensorielle consiste à étudier de manière ordonnée et structurée les propriétés d'un produit afin de pouvoir le décrire, de le classer ou de l'améliorer d'une façon extrêmement objective et rigoureuse.

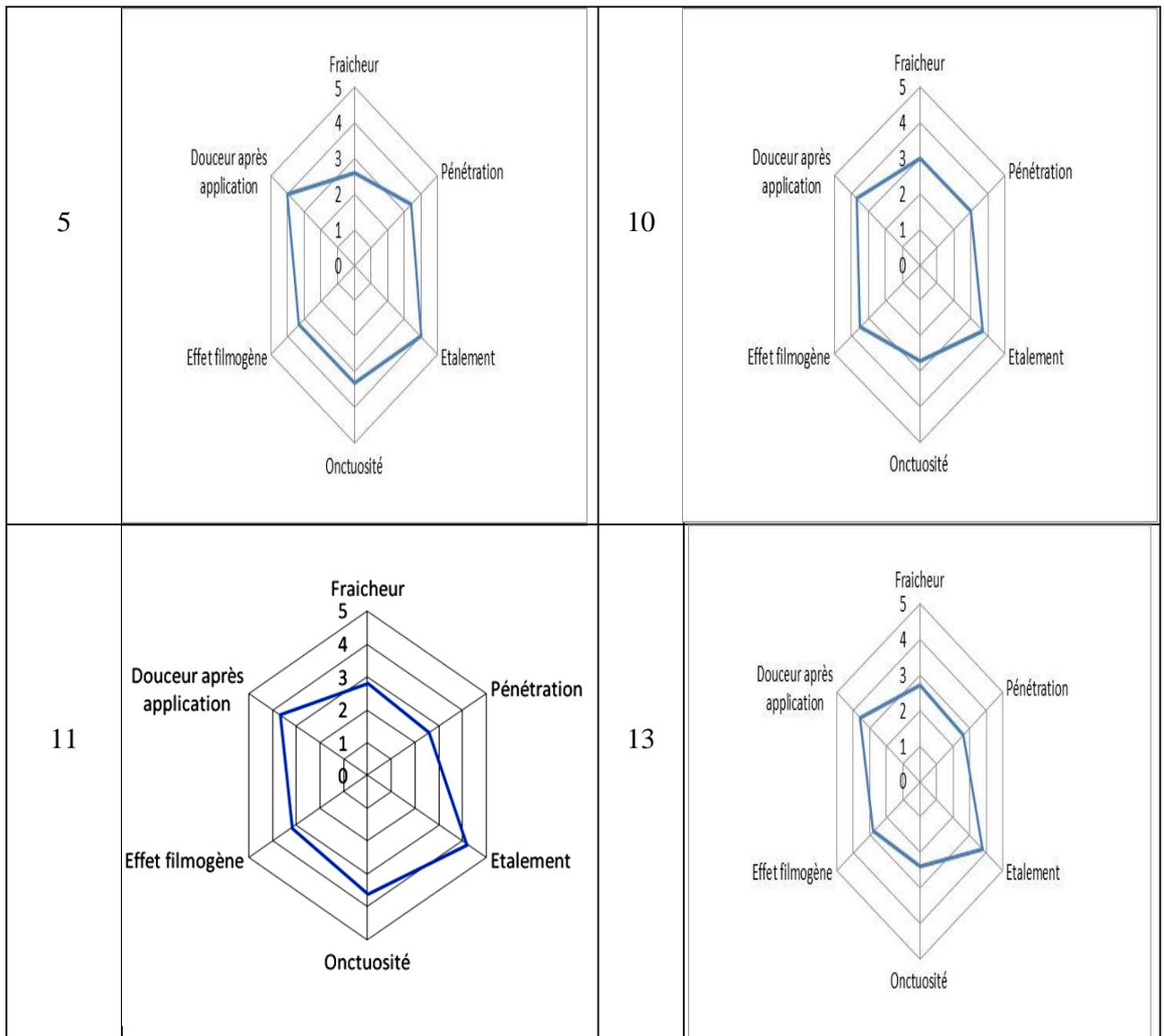
Pour cela chaque formulation a été testée par 20 personnes, une moyenne de la notation attribuée pour chaque critère (fraicheur, pénétration, étalement, onctuosité, effet filmogène et douceur après application), les résultats sont regroupés sur le tableau IV.8. Puis, nous avons établi un profil sensoriel qui consiste à synthétiser, par un graphique, l'ensemble des informations dégagées par l'analyse sensorielle de chaque produit, ce dernier permet de voir plus clairement la formulation qui donne les meilleurs critères. L'ensemble des diagrammes sont représentés sur le tableau IV.8.

Tableau IV.8: Moyenne des critères de l'analyse sensorielle des crèmes stables.

<i>Critères</i> <i>Essais</i>	<i>Fraicheur</i>	<i>Pénétration</i>	<i>Étalement</i>	<i>Onctuosité</i>	<i>Effet filmogène</i>	<i>Douceur après application</i>
Référence	3,4	4,2	4,7	4,7	4	4,1
Essai 1(50/50)	3,9	3,4	4,1	3,8	4,2	4
Essai 1' (60/40)	3,1	3,9	4,1	3,3	3,6	3,9
Rapport 55/45						
Essai 1 0,5% TA	2,9	2,3	3,6	2,5	2,5	3,7
Essai 1 0,3% TA	3,9	2,9	4,2	4,1	4,1	4,2
Essai 5	2,6	3,4	4	3,3	3,3	4
Essai 10	3	3	3,7	2,7	3,5	3,7
Essai 11	2,8	2,6	4,2	3,6	3,2	3,7
Essai 13	2,7	2,6	3,8	2,4	2,8	3,6

Tableau IV.9: Diagramme des notes moyennes des critères de formulation obtenue par analyse sensorielles.

Essai	Diagramme	essai	Diagramme
Crème de Référence	<p>A radar chart with six axes: Fraicheur (top), Douceur après application (top-left), Pénétration (right), Etalement (bottom-right), Onctuosité (bottom), and Effet filmogène (left). The scale ranges from 0 to 5. The data points are approximately: Fraicheur: 4.5, Douceur: 3.5, Pénétration: 4.5, Etalement: 4.5, Onctuosité: 4.5, Effet filmogène: 4.5.</p>		
(50/50)	<p>A radar chart with six axes: Fraicheur (top), Douceur après application (top-left), Pénétration (right), Etalement (bottom-right), Onctuosité (bottom), and Effet filmogène (left). The scale ranges from 0 to 5. The data points are approximately: Fraicheur: 4.5, Douceur: 3.5, Pénétration: 4.5, Etalement: 4.5, Onctuosité: 4.5, Effet filmogène: 4.5.</p>	1' (60/40)	<p>A radar chart with six axes: Fraicheur (top), Douceur après application (top-left), Pénétration (right), Etalement (bottom-right), Onctuosité (bottom), and Effet filmogène (left). The scale ranges from 0 to 5. The data points are approximately: Fraicheur: 4.5, Douceur: 3.5, Pénétration: 4.5, Etalement: 4.5, Onctuosité: 4.5, Effet filmogène: 4.5.</p>
Rapport 55/45			
1 0,5% TA	<p>A radar chart with six axes: Fraicheur (top), Douceur après application (top-left), Pénétration (right), Etalement (bottom-right), Onctuosité (bottom), and Effet filmogène (left). The scale ranges from 0 to 5. The data points are approximately: Fraicheur: 3.5, Douceur: 3.5, Pénétration: 3.5, Etalement: 3.5, Onctuosité: 3.5, Effet filmogène: 3.5.</p>	1 0,3% TA	<p>A radar chart with six axes: Fraicheur (top), Douceur après application (top-left), Pénétration (right), Etalement (bottom-right), Onctuosité (bottom), and Effet filmogène (left). The scale ranges from 0 to 5. The data points are approximately: Fraicheur: 3.5, Douceur: 3.5, Pénétration: 3.5, Etalement: 3.5, Onctuosité: 3.5, Effet filmogène: 3.5.</p>



D'après les diagrammes obtenus par l'analyse sensorielle (organoleptique), la crème la plus appréciée par les 20 personnes a été celle de l'essai 1 du rapport 50/50 est la plus appréciée mais si on tient compte de la valeur de la viscosité, ce rapport donne la viscosité la plus élevée, six à sept fois la valeur de la viscosité de la crème de référence.

Alors que du rapport (55/45) avec 0,3% de tensioactif l'analyse rhéologique elle se rapproche de la référence, donc elle a été choisie comme optimum de nos essais, avec un comportement rhéologique semblable (voir figure IV.2).

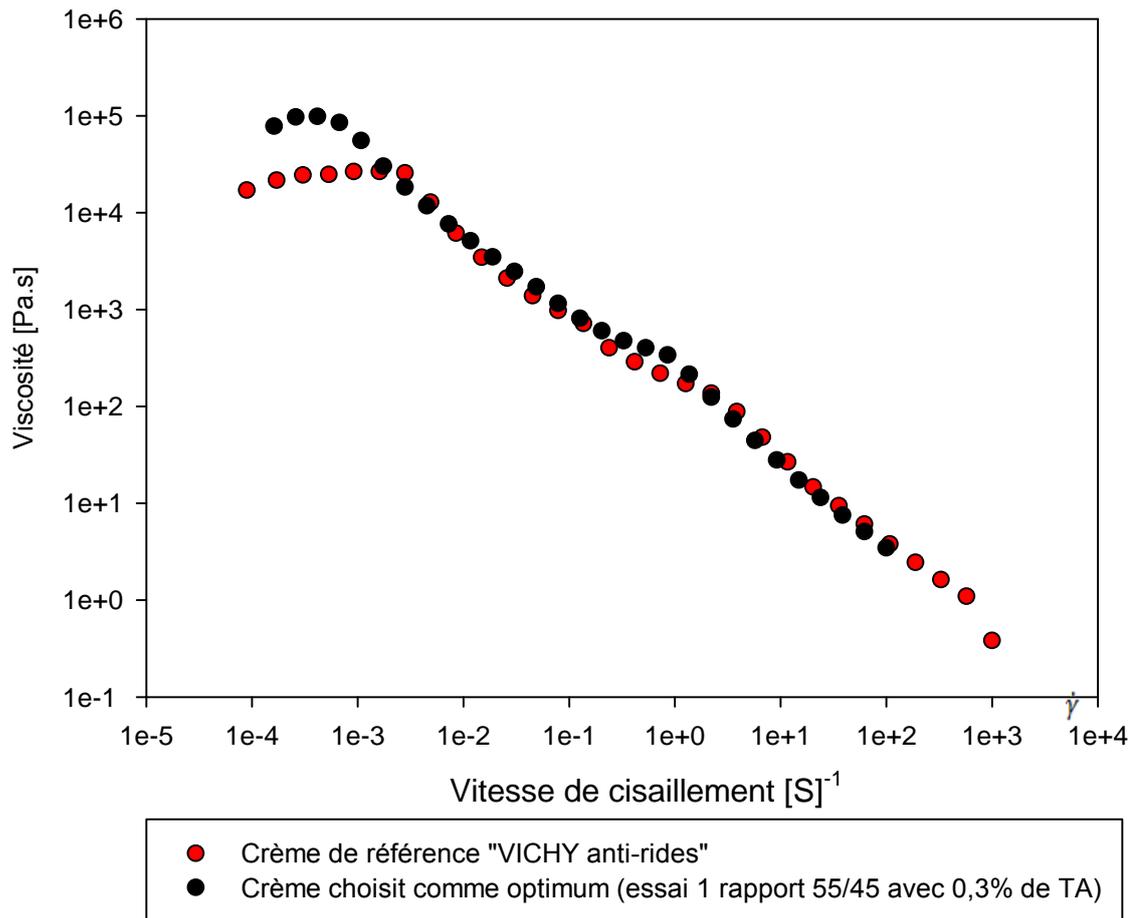


Figure IV.2: Courbes d'écoulement de la crème de référence et de l'optimum.

IV.2.4. Analyse microbiologique

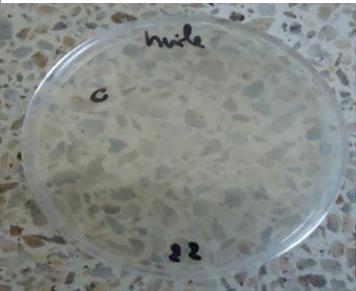
Un produit cosmétique doit avoir une qualité microbiologique contrôlée, Comme nous avons expliqué les étapes de cette analyse dans le chapitre précédent (Matériels et méthodes) nous allons reformuler l'optimum choisit en prenant en considération de la rhéologie ainsi que l'analyse sensorielle qui est très importante à notre époque, cela pour lui effectuer une analyse microbiologique et voir si notre produit est conforme, consommable et répondant aux normes ou non.

Calcule germes aérobies mésophiles totaux à partir de la relation suivante :

$$N = \frac{\sum \text{Colonies}}{V * (n1 + 0,1n2) * d1}$$

- N : nombre d'UFC par gramme ou par mL de produit initial ;
- $\sum \text{Colonies}$: sommes des colonies des boîtes interprétables ;
- V: volume de solution déposé (1 mL) ;
- n1 : nombre de boîtes considérées à la première dilution retenue ;
- n2 : nombre de boîtes considérées à la seconde dilution retenue ;
- d1 : facteur de la première dilution retenue.

Tableau IV.10: Analyse microbiologique de l'huile essentielle géranium rosat et de la crème optimum formulé

Recherche et dénombrement	l'huile essentielle de géranium rosat		Optimum Essai 1 55/45 avec 0,3% TA	
germes aérobies mésophiles totaux		absence		54,54 UFC / g de crème
coliformes totaux et coliforme fécaux		absence		Absence
levures et moisissures		absence		Absence

D'après les résultats regroupés sur le tableau IV.10 On remarque que l'analyse et le dénombrement microbiologique des germes aérobies mésophiles totaux, coliformes totaux et coliforme fécaux et levures et moisissures sont absents dans l'huile essentielle extraite.

La crème formulée est conforme aux normes ISO (NF ISO 21149, - NF ISO 16212) qui limite les taux UFC (Unité Formant Colonie)/g. ainsi pour les bactéries aérobies mésophiles les taux limités doivent être < 100 UFC/g), alors que pour les moisissures et les levures (taux limite < 100 UFC/g). Cette conformité est aussi valable selon la norme algérienne (NA8282), voir annexe II.

IV.2.5. Mesure de la densité de la crème « optimum » et la référence

L'optimum (essai 1 du rapport 55/45 avec 0,3% de TA) à été formulé en suivant le protocole de formulation décrit dans la partie matériels et méthodes, sa densité ainsi à été calculé en suivant la méthode décrit au même chapitre (matériels et méthodes), aussi la même chose à été appliqué pour la crème de référence « VICHY anti-rides » pour pouvoir effectuer une comparaison entre les deux crèmes.

Nous avons utilisé un pycnomètre de contenance $V_p = 50 \text{ cm}^3$. Les résultats obtenus sont démontré en dessous :

Le calcul s'est effectué selon les équations présentées dans le chapitre III :

- Pour l'optimum

$$m_p = 29,772 \text{ g.}$$

$$m(p+h) = 75,222 \text{ g.}$$

$$m(p+c) = 32,403 \text{ g.}$$

$$m(p+c+h) = 75,286 \text{ g.}$$

$$\rho_h = m_h / V_h = [m(p+h) - m_p] / V_h = (75,222 - 29,772) / 50 \rho_h = 0,909 \text{ g / ml.}$$

$$m_c = m(p+c) - m_p = 32,404 - 29,772$$

$$m_c = 2,631 \text{ g.}$$

$$m_h = m(p+c+h) - m(p+c) = 75,281 - 32,404$$

$$m_h = 42,883 \text{ g.}$$

$$V_h = m_h / \rho_h = 42,883 / 0,909 \quad V_h = 47,176 \text{ ml.}$$

$$\text{Volume de la crème (V}_c) = V_p - V_h = 50 - 47,176$$

$$V_c = 2,824 \text{ ml.}$$

$$\rho_c = m_c / V_c = 2,631 / 2,824 \rho_c = 0,931 \text{ g/ml.}$$

$$d = \rho_c / \rho_{\text{eau}} = 0,931 / 1$$

$$d = 0,931.$$

- Pour la crème de référence « VICHY anti-rides »

$$m_p = 29,772 \text{ g.}$$

$$m(p+h) = 75,222 \text{ g.}$$

$$m(p+c) = 31,715 \text{ g.}$$

$$m(p+c+h) = 75,433 \text{ g.}$$

$$\rho_h = m_h / V_h = [m(p+h) - m_p] / V_h = (75,222 - 29,772) / 50$$

$$\rho_h = 0,909 \text{ g / ml.}$$

$$m_c = m(p+c) - m_p = 31,715 - 29,772$$

$$m_c = 1,943 \text{ g.}$$

$$m_h = m(p+c+h) - m(p+c) = 75,433 - 31,715$$

$$m_h = 43,718 \text{ g.}$$

$$V_h = m_h / \rho_h = 43,718 / 0,909$$

$$V_h = 48,094 \text{ ml.}$$

$$\text{Volume de la crème (V}_c) = V_p - V_h = 50 - 48,094$$

$$V_c = 1,906 \text{ ml.}$$

$$\rho_c = m_c / V_c = 1,943 / 1,906$$

$$\rho_c = 1,019 \text{ g/ml.}$$

$$d = \rho_c / \rho_{\text{eau}} = 1,019 / 1$$

$$d = 1,019.$$

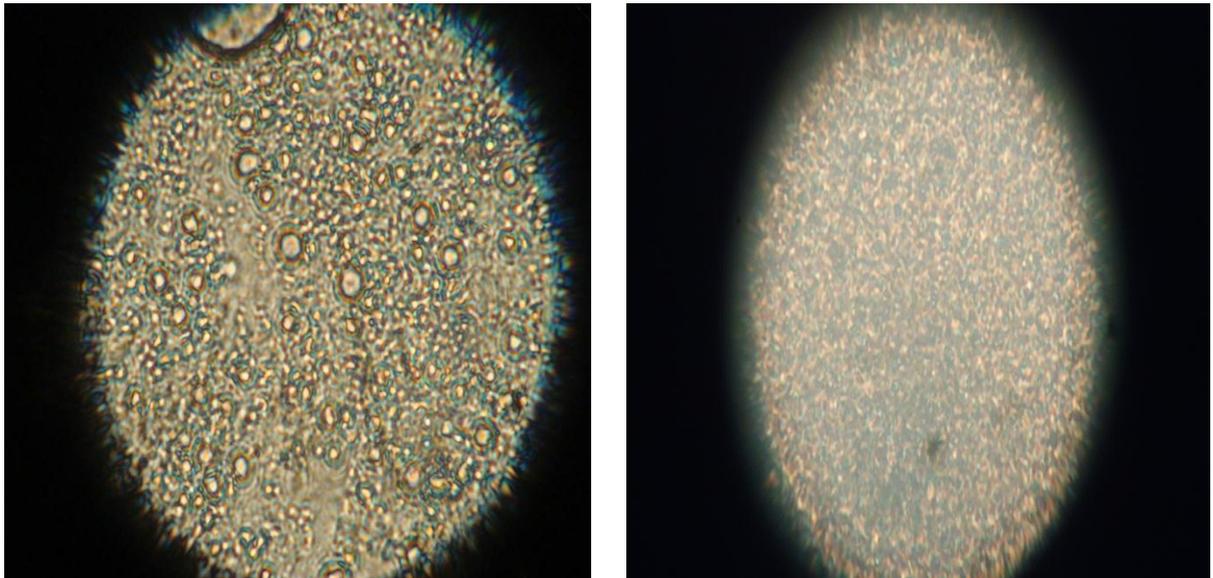
Une bonne crème cosmétique possède une densité de l'ordre de 0,9-1, elle dépend de la densité des différents composés entrant dans la formulation [73].

Les résultats obtenus permettent de remarquer que la densité de la crème de référence = 1,019 alors que celle de la crème optimum formulé est de l'ordre 0,931.

IV.2.6. Contrôle de l'homogénéité par microscopie optique

L'image microscopique de la crème optimum formulé et la crème de référence sont présentés sur la figure IV.3, Quand on observe la crème au microscope optique, on voit qu'elle est constituée de plusieurs substances.

Contrairement à l'œil nu, où l'on pensait que la crème était un mélange homogène, au microscope on voit bien qu'une émulsion est un mélange hétérogène. La crème formulé présente une dispersion avec des gouttelettes sphériques de taille plus au moins homogène.



A : Crème anti-âge BIO formulé

B : Crème de référence

Figure IV.3: Image microscopique montrant une émulsion H/E des 2 crèmes (Optimum « crème anti-âge BIO » et référence) avec un agrandissement 100 x.

CONCLUSION

CONCLUSION

Les produits cosmétiques ne sont pas des médicaments puisqu'ils n'ont pas une action thérapeutique, mais une action physiologique limitée à l'enveloppe cutanée. Cependant, leur fabrication, et leur commercialisation sont encadrées par une réglementation stricte.

Malgré ce contexte sécuritaire, de nombreux ingrédients synthétiques des produits cosmétiques « classiques » sont source d'inquiétudes pour les consommateurs, car ils sont accusés de provoquer des perturbations physiologiques. Les produits cosmétiques biologiques sont présentés comme la solution à ces problèmes.

La flore Algérienne possède de nombreuses plantes aromatiques; celles-ci constituent une source incommensurable pour l'élaboration et la mise au point de nouvelles molécules active, Notre travail avait pour but de mieux connaître le géranium rosat à travers l'étude de son huile essentielle.

L'extraction de l'huile essentielle de la plante géranium rosat nous a permis d'obtenir un rendement de l'ordre de 2%. Cette HE a été incorporé dans une préparation en tant que principe actif pour formuler une crème anti-âge BIO 100%. Une optimisation des paramètres de formulation ont été effectué nous a mené à obtenir des formulations stables.

Une série de tests rhéologique, physico-chimique, microbiologique et sensorielle ont été effectué afin de pouvoir sélectionner la formulation (CA 5%, BK 5%, HAD 34%, HE 1% et 0,3% TA) avec un rapport phase huile/ phase aqueuse = 1,22 comme étant celle qui présente les meilleurs critères. Une étude comparative effectuée sur notre crème bio formulé au laboratoire avec une crème de référence « VICHY anti-rides » a montré que les paramètres physicochimique et sensorielle sont semblables.

Ayant obtenu ces résultats, une crème contenant des composants 100% Bio comparable à une crème conventionnelle, on peut dire que notre objectif est atteint. Au grand bonheur du chercheur, du formateur et de l'utilisateur, la qualité d'une crème BIO est supérieure et ne peut être que meilleur, car tous les composants de cette crème contiennent des principes actifs naturels.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] AUBRY-Jean Marie & Gilbert SCHORSCH. « TECHNIQUES DE L'INGENIEUR », Formulation - Présentation générale. j2110, 10/12/1999.

[2] GIRARD, Gélardine. « Les propriétés des huiles essentielles dans les soins bucco-dentaires d'hier à aujourd'hui », Université de Henry Poincaré-Nancy 1, Nancy (France), 2010, 6 p.

[3] GIBSON, M., Pharmaceutical Preformulation and formulation. 2004: Interpharm/CRC.

[4] G. COHEN, Méthodologie des choix du galéniste : vers une optimisation de la formulation, in S.T.P. PHARMA. 1990. p. 20-23.

[5] Cavatur Raghu, K., N. VemuriMurti, and R. Suryanarayanan, Preformulation Studies for Tablet Formulation Development, in Pharmaceutical Dosage Forms: Tablets Volume 1: Unit Operations and Mechanical Properties. p. 465-484.

[6] Halbert Gavin, W., Preformulation, in Modern pharmaceuticals. p. 327-356.

[7] F. RODRIGUEZ and P. MICHAUD, Méthodologie expérimentale et optimisation, in Formes Pharmaceutiques pour application locale. 1996: Paris. p. 236-273.

[8] Catherine BAURES, Sonia BEDDA, Emilie GARDERES, Lucie MOREAU, Mélanie RAULOT. «Entrez dans l'univers des controverses actuelles, des labels et de la réglementation », Les cosmétiques biologiques à la loupe. 2009.

[9] MARIE-CLAUDE MARTINI, COSMETOLOGIE : BTS esthétique-cosmétiques, 2008, p : 4.

[10] Wehler P. « Pharmacie galénique : formulation et technologie pharmaceutique ». Edition Maloine, Paris, 2007, pp : 107-129, 190-207.

[11] LAFFORGUE Christine, THIROUX Jannick. Produits dermocosmétiques : modes d'emploi. Éd. Walters Kluwer, 2008.

[12] Pascal BROCHETTE, technique de l'ingénieur j2150, Émulsification - Élaboration et étude des émulsions, 2013.

[13] Le hir A, cohen Y. « Pharmacie galénique: bonnes pratiques de fabrication des médicaments ». Elsevier Masson, Paris, 2001, pp : 86-110.

[14] ALAIN, L, Pharmacie galénique, Edition. Masson Paris. 2001.

[15] Guery J. « Émulsions doubles cristallisables : stabilité, encapsulation et relargage ». Thèse doctorale de Physique et Chimie des Matériaux, Université Paris VI (France), Nov 2006, pp : 22-25.

[16] CABANE Bernard, HENON Sylvie. Liquides, solutions, dispersions, émulsions, gels. Ed. Belin, 2007.

[17] Griffin, W.C, Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants, J. Soc. Cosmet. Chem. 5, 249-256, (1954).

[18] J. Poré « Emulsion, microémulsion, émulsion multiples », Edition technique des industries des corps gras, (1992).

[19] Martini MC. « Introduction à la dermopharmacie et à la cosmétologie ». Éditions Tec & Doc, Paris, 2006, pp : 33-55.

- [20] Peyron L. « Aspect international du marché des plantes aromatiques et médicinales ». Actes Journée Réflexion Plantes Arom. Méd. Casablanca, 16 Nov. 2000, pp : 17-25.
- [21] Fonteneau JM, klusiewicz P. « Travaux pratiques de préparation et de conditionnement des médicaments ». Groupe Liaisons, Bruxelles, 2008, pp : 29-66.
- [22] Anonyme. « Pharmacopée européenne ». 4ème édition, Strasbourg; 2002.
- [23] Véronique Lucette, COUDERC, « Toxicité des huiles essentielles », THESE : 2001-TOU3-4106, Toulouse, 2001, 2 p.
- [24] Le Comité d'Experts sur les produits cosmétiques du Conseil de l'Europe, septembre 2000.
- [25] Bruneton (J.)-Pharmacognosie Phytochimie plantes médicinales-1993, Tec & Doc, Lavoisier, Paris, 915 p.
- [26] Gérault, G. et May, R, « Le guide de l'aromathérapie », Edition Albin Michel, Paris, (2009) ,382P.
- [27] Grünwald, J. et Jänicke, C, « Guide de la phytothérapie », Edition Marabout, Munich(2006) ,416P.
- [28] Anonyme 2006, « Aromathérapie un peu d'histoire », Nutra News : science, nutrition, prévention et santé octobre(2006) ,6-7.
- [29] Buronzo, A. Moro, « Grand guide des huiles essentielles », Edition Hachette pratique, France, (2008) ,254P.
- [30] Kolster, B. C, « Le massage : Le bien être du corps et de l'esprit », Edition Barmby Scan, Paris, (1999) ,75P.

- [31] Hampikian, S, « Créez vos cosmétiques Bio », Edition Terre vivante, France, (2009), 192P.
- [32] Wichtl (M), Anton (R)- Plantes thérapeutiques- 1999, Techniques et Documentation, Paris.
- [33] Lis-balchin M. « Aromatherapy science: A guide for healthcare professionals ». Pharmaceutical Press, London 2005, pp : 195-201.
- [34] Amr E. Edris « Pharmaceutical and Therapeutic Potentials of Essential Oils and Their Individual Volatile Constituents: A Review » Aroma and Flavor Chemistry Department, National Research Center, Dokki, El Behose Street, Dokki, 12622, Cairo, Egypt 2007.
- [35] Steflitsch W, steflitsch M. « Clinical aromatherapy ». JMH, Vol. 5, No. 1, March 2008, pp: 74-85.
- [36] Franchomme P, penoël D. « L'aromathérapie exactement ». Ed Roger Jolloois, Limoges (France), 1990, 446p.
- [37] Grosmond G. « Aromathérapie ». Bulletin des GTV 2001, hors-série et élevage agriculture biologique, pp : 143-146.
- [38] Anton R, lobstein A. « Plantes aromatiques : Épices, aromates, condiments et huiles essentielles ». Tec & Doc, Paris, 2005, 522p.
- [39] Clarke S, Tisserand R. « Essential chemistry for safe aromatherapy ». Elsevier Health Science, London 2002, pp: 130-131.
- [40] Bruneton J. « Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales ». Éditions Tec & Doc, Paris 1999, éditions médicales internationales, pp: 483-560.
- .

[41] Bruneton, J., « Pharmacognosie phytochimie plantes médicinales », Edition Tec & Doc, Paris, (1999) ,585P.

[42] Anonyme, (AFNOR, Association Française de Normalisation), « Huiles essentielles, Tome 2 .Monographies relatives aux huiles essentielles », Paris, (2000) ,323P.

[43] Smith, C.K., Moore, C.A., Alahi, E.N., Smart, Â.T. and Hotchkiss, S.A., « Human skin absorption and metabolism of the contact allergens, cinnamic aldehyde and cinnamic alcohol », Toxicology and Applied Pharmacology. 168, (2000) pp189-199.

[44] Naganuma, M., Hirose, S., Nakayama, Y., Nakajima, K. and Someya, T., « A study of the phototoxicity of lemon oil », Archives of Dermatological Research, 278, (1985), pp 31-36.

[45] Dr. A. Zhiri - D. Baudoux. « Aromathérapie scientifique ». Huiles Essentielles Chémotypées.

[46] Afnor. « Recueil de normes : les huiles essentielles. Tome 2. Monographies relatives aux huiles essentielles ». AFNOR, Paris, 2000, 661-663.

[47] Demarne FE. « influence du mode de récolte sur la distillation du géranium rosat ». Agronomie tropicale (France) 1992; vol.46; n° 2; p161-165.

[48] Grosjean, Nelly., «L'aromathérapie tout simplement», Edition Eyrolles, Paris (2007) ,361P.

[49] Bendahou, M., Muselli, A., Grignon.Dubois, M., Benyoucef, M., Desjobert, j.M., Bernardini, J.F. and Costa, j., « Antimicrobial activity and chemical composition of organum glandulosum Desf. Essential oil and extract obtained by microwave extraction: comparison with hydrodistillation», Food chemistry, (2007), 106, pp 132-139.

[50] Lardy, J. M. et Haberkorn, V., « Les huiles essentielles: principes d'utilisation», Kinésithérapie, la Revue, (Janvier 2007), V 7, Issu 61 pp 18-23.

[51] Bachelot, C., Blaise, A., Corbel, T. et Le Guernic, A., « Les huiles essentielles », Licence 2 Biologie, France, (2006), Université Catholique de l'Ouest Bretagne Nord, 26P.

[52] Lucchesi, Marie.Elizabeth., « Extraction sans solvant assistée par micro-ondes conception et application à l'extraction des huiles essentielles », thèse de doctorat en sciences, Université de la Reunion Faculté des Sciences et Technologies, (2005),143P.

[53] BARUS, C, Etude électrochimique de molécules anti-oxydantes et de leur association en milieux homogène et biphasique - Application aux produits dermocosmétiques. Thèse doctorat, Université de Toulouse, 2008.

[54] CHENVOY, C, face à la polémique des parabens, la cosmétique bio est-elle la bonne alternative, thèse doctorat de l'université JOSEPH FOURIER, 2011.

[55] GRABOWSKIS ,R, Tortora,G,J, principe d'anatomie et physiologique.2eme Edition De Boek ; Québec 1994.

[56] DADOUNE, J.P, Appareil tégumentaire : histologie. Edtion Flammarion.1990.

[57] CICCHERI, F ; CHAUMAT, C ; BUXERAUD, J. Les systèmes transdermiques en thérapeutique, 1991.

[58] Le HIR, A., « Pharmacie galénique : bonnes pratiques de fabrication des médicaments», Edition Masson, Paris, (2001), 402P.

[59] BAURES, C ; BEDDA, S ; GARDERES, E ; MOREAU, L, RAULOT, M, La cosmétique biologique à la loupe « Entrez dans l'univers des controverses actuelles, des labels et de la réglementation » thèse mastère, ESC TOULOUSE, 2009.

[60] Piérard GE, Franchimont C, LapièreChM. — Le vieillissement, son expression au niveau de la microanatomie de la peau. *Int J CosmetSci*, 1980, 2, 209-214.

[61] Piérard GE, Uhoda I, Piérard-Franchimont C. — From skin microrelief to wrinkles. An area ripe for investigation. *J CosmetDermatol*, 2003, 2, 21-28.

[62] Henry F, Piérard-Franchimont C, Cauwenbergh G, et al. — Age-related changes in facial skin contours and rheology. *J Am GeriatrSoc*, 1997, 45, 220-222.

[63] Hermanns-Lê T, Uhoda I, Smitz S, Piérard GE. — Skin tensile properties revisited during ageing. Where now, where next ? *J CosmetDermatol*, 2004, 3, 35-40.

[64] Piérard GE. — Instrumental evaluation of anti-wrinkle activity of cosmetic products. What's new? *J EurAcadDermatolVenereol*, 2001, 15, 194-195.

[65] www.dermatonet.com.

[66] LACHARME, F, Les produits cosmétiques biologique : labels, composition et analyse critique de quelques formules, thèse doctorat, de l'université de JOSEPH FOURIER, 2004.

[67] www.bioflore.be.

[68] www.aroma-zone.com.

[69] Afnor. « Recueil de normes : les huiles essentielles. Tome 1. Echantillonnage et méthodes d'analyse ». AFNOR, Paris, 2000, 440 p.

[70] Humbert pierantoni, initiation à la cosmétologie pour une meilleure connaissance des produits de beauté, ed, les nouvelles esthétiques, paris (1980).

[71] Protocole vague de fraîcheur « Analyse microbiologique ».

[72] [GOMES PB, MATA VG, RODRIGUES AE. « Characterization of Portuguese grown geranium oil (Pelargonium sp) ». J. Essent. OilRes. 16 (2004) 490–495].

[73] KANKO C, SAWALIHO BE, KONE S, KOUKOUA G, N'GUESSAN YT. « Étude des propriétés physico-chimiques des huiles essentielles de Lippiamultiflora, Cymbopogoncitratatus, Cymbopogonnardus, Cymbopogongiganteus ». Comptes rendus Chimie 7 (2004) 1039–1042.

[74] AFNOR. « Recueil de normes : les huiles essentielles. Tome 2. Monographies relatives aux huiles essentielles ». AFNOR, Paris, 2000, 661-663.

[75] Norme ISO 11024-1 & 2 :1998 : Huiles essentielles - Directives générales concernant les profils chromatographiques.

Partie 1: Élaboration des profils chromatographiques pour la présentation dans les normes.

Partie 2: Utilisation des profils chromatographiques des échantillons d'huiles essentielles. , Pharmacopée européenne : Huiles essentielles - Aetherolea (01/2008 :2098).

[76] BEKKOUCHE Meriem. «Évaluation d'une formulation d'une crème hydratante BIO, étude comparative », Université Blida-1, Algérie, 2013.

ANNEXES

ANNEXE I

**CHROMATOGRAPHE DE L'HUILE ESSENTIELLE GERANIUM
ROSAT EXTRAITE**

ANNEXE II

NORMES VAGUE DE FRAICHEUR



NORMES VAGUE DE FRAICHEUR

Emulsion

microbiologie

Normes des produits cosmétiques pour adulte (**NA8282**) : *crèmes*

germe	Norme
Germes a érobies m ésophiles	≤ 1000 UFC/ML OU/G
moisissures	≤ 100 UFC/ML OU/G
Levures	≤ 100 UFC/ML OU/G
Coliformes totaux	Absence
Coliformes f écaux	Absence
Pseudomonas aeruginosa	Absence
Staphylococcus aureus	Absence

Normes des produits cosmétiques pour les nourrissons et aux niveaux des zones sensibles (muqueuses) (**NA8282**) :

germe	Norme
Germes a érobies m ésophiles	≤ 100 UFC/ML OU/G
Levures	≤ 100 UFC/ML OU/G
moisissures	≤ 100 UFC/ML OU/G
Clostridium sulfite- r éducteurs	Absence
Germes pathogènes	Absence

Normes des produits utilisés autour des yeux (**NA8282**) :

germe	Norme
Germes a érobies m ésophiles	≤ 50 UFC/ML OU/G
Levures	≤ 50 UFC/ML OU/G
moisissures	≤ 50 UFC/ML OU/G
Germes pathogènes	Absence

ANNEXE I

PROFIL CHROMATOGRAPHIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE GERANIUM ROSAT EXTRAITE

