

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : Génie de la formulation

Présenté par :

RAHMI M^{ed} Nouredine

TOUNSI Amine

Intitulé

**Formulation et Etude de Stabilité d'une
Emulsion Cicatrisante à Base de l'huile
Essentielle de la Menthe Pouliot.**

Encadré par :

- Dr. BOURAIOU EUCHI Nabila
- M^{me}. AYACHI Nabila

Année universitaire : **2016/2017**

RESUME:

Dans ce travail nous nous intéressons à la **formulation** d'une **émulsion** à base d'**huile essentielle** de la **menthe pouliot**. Cette émulsion, à un caractère crémeux, présente des propriétés **cicatrisantes** pour l'usage dermique dû au pouvoir de cette huile essentielle dans la régénération de la peau et aussi grâce aux pouvoir **anti-microbien** qui ont été déjà démontrées dans des travaux antérieurs. L'huile a été extraite par la méthode de l'**hydrodistillation** assistée par **micro-ondes** avec un rendement moyen de 0.3% ; puis elle a été caractérisée sur le plan physico-chimique et chromatographie. Une formulation d'une crème à base de cette HE a été réalisée à travers la variation des facteurs de formulations et la caractérisation sur le plan **rhéologique**, microscopique et l'étude de **stabilité** en temps réel pour prédire la durée de stabilité de la crème.

ABSTRACT:

In this work we are interested in the **formulation** of an **emulsion** based on **essential oil** of **mentha pulegium**, this emulsion we will define it as a cicatrizing cream for dermic use which is due to the power of this essential oil **against microbial** activities that have already been demonstrated in previous work.

The oil was extracted by the **microwave** assisted **hydrodistillation** method with an average yield of 0.3%. This oil will be characterized physico-chemically, and then we will start a formulation of a cream based on this HE through the variation of the formulations factors and the **rheological**, microscopic characterization and the **stability** study in time to predict the stability time of the cream.

ملخص

في هذا العمل ركزنا على صياغة مستحلب مركز اساسيا من زيت النعناع البري (فليو) حيث أن هذا المستحلب يصاغ على شكل كريمة ململمة للجرح على المستوى الجلدي وذلك لفعالية زيت النعناع البري ضد النشاطات الميكروبية والمبرهنة في أعمال سابقة.

بعد استخلاص الزيت الأساسي بطريقة التقطير البخاري المعتمدة على الميكروويف بمردود 0.3 بالمئة نعرضها لتحاليل فيزيو-كيميائية بغية استعمالها في المستحلب. هذا الأخير يتعرض بدوره لعدد من الفحوصات الفيزيو-كيميائية، المجهرية والريولوجية بالإضافة إلى متابعة ثبات استقراره مع مرور الزمن للوصول في الأخير الى الكريمة الأكثر استقرارا زمنيا.

REMERCIEMENTS

D'abord on remercie « ALLAH » le tout puissant de nous avoir donné la force et le courage pour accomplir ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et notre vive reconnaissance à notre promotrice Mme N.BOURAYOU pour son aide précieuse, ses conseils instructifs et pour nous avoir si bien suivis et encadrés tout au long de notre projet.

Nous tenons à exprimer nos profondes reconnaissances à Mme N.AYACHI, nous la remercions tout particulièrement pour sa disponibilité et son aide précieuse sans laquelle ce travail n'aurait pas pu être réalisé.

Nos sincères remerciements s'adressent à monsieur A.LOUNIS pour son aide et son soutien moral.

Nous tenons à remercier monsieur A.BOUDA Directeur du CRD et Mme B.OUSENNA Responsable des stages pour nous avoir donné l'occasion de réaliser ce projet au CRD Saïdal.

Nous tenons également à exprimer notre vive reconnaissance aux personnels des laboratoires des laboratoires de chimie industrielle de Blida pour son aide et sa patience.

Le plus grand respect à tous les membres de jury qui ont accepté d'évaluer ce modeste travail.

Enfin, que toutes celles et tous ceux qui de près ou de loin nous ont généreusement offert leur concours à l'élaboration de ce modeste travail trouve ici l'expression de notre profond respect et sympathie.

Enfin nous ne finissons pas sans l'extrême gratitude et le remerciement les plus sincères à nos parents, qui nous ont soutenus durant toute la période de nos études.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : PRINCIPES FONDAMENTAUX DES SYSTEMES DISPENSES DE TYPE LIQUIDE/LIQUIDE : LES EMULSIONS

I.1. Définition des émulsions.....	3
I.2. Composition des émulsions.....	4
I.2.1. Phases lipophile et hydrophile.....	4
I.2.2. Emulsifiants.....	5
I.3. Les divers types d'émulsions.....	6
I.3.1. Emulsions simples.....	7
I.3.2. Emulsion selon la taille des gouttelettes.....	8
I.3.3. Autres types d'émulsions.....	8
I.3.3.1. Les émulsions concentrées.....	8
I.3.3.2. Les émulsions multiples.....	8
I.4. Instabilité des émulsions.....	9
I.4.1. Phénomène d'instabilité d'ordre biologique.....	9
I.4.2. Phénomène d'instabilité d'ordre chimique.....	10
I.4.3. Phénomène d'instabilité d'ordre physique.....	10
I.4.3.1. Migration des particules : floculation, crémage, sédimentation.....	10
I.4.3.2. Variation de taille des particules.....	11
I.5. Formulation des émulsions.....	13
I.6. Techniques d'émulsification.....	13
I.6.1. Par agitation mécanique.....	13
I.6.1.1. Par dispersion.....	13
I.6.1.2. Par homogénéisation.....	14
I.6.2. Procédés par ultrason.....	14
I.6.3. Procédés à membranes... ..	14

I.6.4. Autres techniques.....	15
I.7. Fabrication des émulsions.....	15
I.7.1. Matières premières.....	15
I.7.1.1. Phase aqueuse.....	15
I.7.1.2. Phase huileuse.....	15
I.7.1.3. Tensioactifs.....	16
I.7.1.4. Polymères.....	19
I.7.1.5. Cristaux solides.....	19
I.7.1.6. Solides divisés.....	19
I.7.2. Autres matières.....	19
I.7.2.1. Conservateurs.....	19
I.7.2.2. Parfums et colorants	20
I.7.3. Étapes générales de formulation et préparation des émulsions.....	20

CHAPITRE II : EXTRACTION DES HUILS ESSENTIELLES

II.1. Huile essentielle de la Menthe pouliot.....	22
II.1.1. Généralité sur les menthes.....	22
II.1.2. Description de la plante Menthe pouliot.....	23
II.1.2.1. Aspects botaniques.....	23
II.1.2.2. Propriétés de la menthe pouliot.....	23
II.1.2.3. Composition chimique.....	24
II.2. Les Huiles Essentielles.....	24
II.2.1 Définition.....	24
II.2.2. Rôle physiologique.....	25
II.2.3. Composition.	25
II.2.4. Facteurs influençant la qualité des huiles essentielles.....	26
II.2.5. Utilisations des huiles essentielles.....	26
II.3. Procédés d'extraction des huiles essentielles.....	26
II.3.1. Entraînement à la vapeur d'eau.....	27
II.3.2.Expression à froid.....	27
II.3.3.Distillation « sèche »	27

II.3.4. Hydrodistillation et ses variantes.....	28
II.3.5. Autres techniques.....	28
II.3.6. L'extraction assistée par micro-ondes	29
II.3.6.1. Introduction.....	29
II.3.6.2. Recensement des techniques utilisées.....	29
II.3.6.3. Recensement des plantes soumises à une extraction assistée par micro-ondes.....	31
II.4. Activités biologiques des huiles essentielles.....	32
II.4.1. anti-infectieuses.....	32
II.4.2. Cicatrisantes	33

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTAL / MATIERES ET PROTOCOLE EMPERIQUE

III.1. Introduction.....	34
III.2. Matériels	35
III.2.1. Matières premières	35
III.2.2. Equipements.....	38
III.3. Méthodes.....	38
III.3.1. Extraction à partir de la menthe pouliot.....	38
III.3.1.1. Méthode d'extraction assistée par micro-ondes.....	39
III.3.2. Préparation de de la crème.....	40
III.3.2.1. Étude d'orientation.....	40
III.3.2.2. formulation de l'émulsion.....	41
III.3.3. Méthodes de Caractérisation.....	43
III.3.3.1. Caractérisation de l'huile essentielle de la menthe pouliot.....	43
III.3.3.2. Caractérisation de l'émulsion	45

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTAL / RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Extraction et caractérisation de l'huile essentielle de la menthe pouliot.....	47
IV.1.1. Rendement d'extraction de l'huile essentielle de la menthe pouliot.....	47
IV.1.2. Caractérisation de l'huile essentielle.....	47
IV.1.2.1. Caractérisation organoleptiques.....	47
IV.1.2.2. Densité relative.....	48
IV.1.2.3. Indice d'acide.....	48
IV.1.2.4. Analyse chromatographique.....	49
IV.2. Formulation et caractérisation de la crème.....	52
IV.2.1. Formulation de la crème en absence en de l'huile essentielle de la menthe pouliot.....	52
IV.2.2. Caractérisation de la crème en présence de l'huile essentielle de la menthe pouliot.....	53
IV.2.2.1. Aspect macroscopique.....	53
IV.2.2.2. Aspect microscopique.....	54
IV.2.2.3. Etude de Stabilité.....	55
IV.2.2.4. Mesure du pH.....	56
IV.2.2.5. Test sensorielle.....	57
IV.2.2.6. Résultats de la caractérisation rhéologique.....	58

CONCLUSION GÉNÉRALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Représentation schématique d'une émulsion phase dispersée et phase dispersante.....	4
Figure I.2 : Représentation schématique d'une émulsion avec émulsifiant.....	5
Figure I.3 : Schématisation classique des tensioactifs.....	6
Figure I.4 : Représentation schématique d'une émulsion des deux types simples H/E et E/H.....	7
Figure I.5 : Aspect des émulsions selon la taille des gouttelettes.....	8
Figure I.6 : Représentation schématique d'une émulsion multiples de type E/H/E et H/E/H.....	9
Figure I.7 : Phénomènes intervenant dans la déstabilisation des émulsions.....	12
Figure I.8 : Procédé à membrane.....	14
Figure II.1 : Mentha pulegium.....	23
Figure II.2 : Entraînement à l'air assisté par micro-ondes.....	30
Figure II.3 : Hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite (VMHD)...	31
Figure III.1 : Formule développée de montanox 60.....	35
Figure III.2 : Formule développée de l'alcool stearylique.....	36
Figure III.3 : Formule développée de l'HPMC.....	37
Figure.III.4 : dispositif de l'hydrodistillation assisté par micro-ondes.....	39
Figure.III.5 : Schéma des étapes de l'émulsification.....	42
Figure IV.1 : L'huile essentielle extraire à partir de la M.Pouliot.....	47
Figure IV.2 : Chromatogramme de l'huile essentielle de la menthe pouliot.....	50
Figure IV.3 : Aspect microscopique des crèmes préparées avec l'HE.....	54
Figure IV.4 : Aspect des crèmes préparées avec de PA après 2 mois du stockage à température ambiante.....	56
Figure IV.5 : Résultat du test d'écoulement de la formule 4.....	59
Figure IV.6 : Variation de contrainte de cisaillement en fonction de vitesse de cisaillement de l'essai 4.....	60

LISTE DES ABREVIATIONS

H/E ou L/H ou O/W : Émulsion simple Huile dans Eau ou Lipophile / Hydrophile, ou Oil/Water

E/H ou H/L ou W/O : Émulsion simple Eau dans Huile ou Hydrophile / Lipophile, ou Water/Oil

E/H/E ou H/L/H : Émulsion multiple Eau dans Huile dans Eau ou Hydrophile/Lipophile/Hydrophile.

H/E/H ou L/H/L : Émulsion multiple Huile dans Eau dans Huile ou Lipophile / Hydrophile / Lipophile.

AFNOR : Association Française de NORmalisation.

HLB : Balance Hydo-Lypidique.

pH : Potentiel Hydrogène.

G : Grossissement.

HE : Huile Essentielle.

OFSP : Office Fédéral de la Santé Publique.

MA: Microwave-Assisted Extraction.

VMH: Vacuum Microwave-HydroDistillation.

HPMC: hydroxy-Propyl-Méthyl-Cellulose.

CPG : Chromatographie Phase Gazeuse.

DIF : Détecteur à Ionisation de Flamme.

MS : Spectre de Masse.

HV : Huile de Vaseline.

VB : Vaseline Blanche.

LISTE DES TABLES

Tableau I.1: Exemples d'ingrédients de la phase huileuse.....	5
Tableau I.2 : Symboles utilisés des phases.....	6
Tableau I.3 : Les 2 types d'émulsions simples.....	7
Tableau I.4 : Classes et propriétés de tensions actives.....	16
Tableau I.5: Critère HLB.....	18
Tableau I.6: Critères de compatibilité.....	18
Tableau I.7: Représentation des différentes étapes de formulation d'une émulsion.....	21
Tableau II.1 : Composition chimique d'huiles essentielles de la littérature de différentes origines.....	24
Tableau II.1 : Recensement des plantes soumises à une extraction assistée par micro-ondes.....	32
Tableau III.1 : Liste des principaux matériels utilisés.....	38
Tableau III.2 : Détails des paramètres de l'extraction assistée par micro-ondes de M.Pouliot.....	40
Tableau IV.1 : Caractéristiques organoleptiques de l'huile essentielle de la menthe pouliot.....	48
Tableau IV.2 : Résultat de la caractérisation physico-chimique de l'huile essentielle «Menthe pouliot ».....	48
Tableau IV.3 : Les principales fractions détectées par GC.....	51
Tableau IV.4 : Composition chimique d'huiles essentielles dans le nord-est de l'Algérie (Sétif).....	51
Tableau IV.5 : Proportions et résultats de formulation de la crème sans principe actif 60/40.....	53
Tableau IV.6 : Résultats de la stabilité des crèmes à la centrifugation.....	55
Tableau IV.7 : Stabilité des formulations à températures ambiante durant 2 mois de stockage.....	56
Tableau IV.8 : Tableau comparatif du PH.....	57

Tableau IV.9 : Fiche d'appréciation sensorielle de l'un des produits formulés.....58

Tableau IV.10 : Paramètres rhéologiques calculés à partir de modèle cité pour les formules étudiées.....61

INTRODUCTION GENERALE

Les organismes vivants sont capables de produire des substances naturelles que l'homme exploite pour diverses raisons. Les plantes sont à elles seules une source immense de molécules chimiques complexes utilisées dans les fragrances, l'agroalimentaire, et l'industrie pharmaceutique. En pharmacie l'utilisation des plantes et leurs extraits connaissent de plus en plus une ampleur considérable ceci de par l'efficacité que peut apporter dans le traitement de diverses pathologies mais aussi de par la grande tolérance envers l'organisme.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à mettre en valeur l'utilisation d'une plante médicinale : la menthe pouliot.

Le choix de cette plante est argumenté par tout d'abord ses propriétés largement reconnues et faisant objet de plusieurs travaux antérieurs en dermo-pharmacie dont l'activité cicatrisante et antimicrobienne au niveau topique et aussi pour sa disponibilité locale.

L'objectif visé dans ce travail repose essentiellement à mettre au point une émulsion à base d'extrait naturel de *l'huile essentielle de la menthe pouliot*. Nous réaliserons ainsi une extraction assistée par micro-ondes, puis une caractérisation physico-chimique de produit extrait, suivie d'une formulation galénique d'une forme pharmaceutique topique dont l'émulsion.

Sur l'émulsion obtenue, on effectue des tests afin de confirmer ou non la stabilité de produit, on choisit l'optimum.

Pour illustrer cette étude on s'est fixé comme plan de présentation deux parties :

La première partie consiste en une synthèse bibliographique rappelant les principes de base des émulsions, dont la définition, leurs principales formes d'instabilités et leurs procédés d'obtention. Puis nous avons détaillés les méthodes d'extraction classiquement empruntés, ainsi que les produits d'extraction qui en découlent. Pour en terminer avec des notions de rappel sur la rhéologie.

Dans un second lieu nous étalerons l'étude expérimentale menée selon deux étapes, la première étape sera consacrée à la préparation de la substance active naturelle, pour laquelle nous abordons :

- La caractérisation botanique de la plante *Menthe pouliot*.
- L'extraction à partir de la plante *Menthe pouliot*.
- La caractérisation organoleptique et physico-chimique de produit extrait.

Dans la deuxième étape, nous procéderons à la formulation galénique d'une émulsion à base de l'extrait de *l'huile essentielle de la menthe pouliot* moyennant une méthodologie de planification expérimentale avec comme outils de contrôle de stabilité, l'analyse sensorielle et l'étude rhéologique.

CHAPITRE I

PRINCIPES FONDAMENTAUX DES SYSTEMES DISPERSES DE TYPE LIQUIDE/LIQUIDE: LES EMULSIONS

Les émulsions font partie des systèmes complexes dispersés. Elles se rencontrent dans différents domaines : l'alimentaire (lait, mayonnaise, etc.), le cosmétique (crèmes et lotions) et la pharmacie (crèmes vitaminés ou hormonaux). Excepté dans certains cas où l'on observe une émulsification spontanée, leur élaboration est une opération unitaire mécanique du genre des procédés dont le principal enjeu est de combiner des effets hydrodynamiques et physico-chimiques.

Dans ce chapitre on se focalise essentiellement sur le rappel des principes fondamentaux des systèmes dispersés de type liquide/liquide : émulsion. Nous attacherons à présenter les principaux phénomènes d'instabilité auxquelles sont soumises les émulsions, on abordera aussi la formulation et les procédés de fabrication des émulsions, pour terminer avec les caractérisations physico-chimiques des émulsions.

I.1. Définition des émulsions

On désigne sous le nom d'émulsion, l'ensemble des systèmes liquide/liquide dont le prototype le plus répandu est le lait. une émulsion selon la définition courante est un système constitué par un liquide se trouvant dispersé sous forme de fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides considérés étant insolubles ou très peu solubles l'un dans l'autre [1].

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

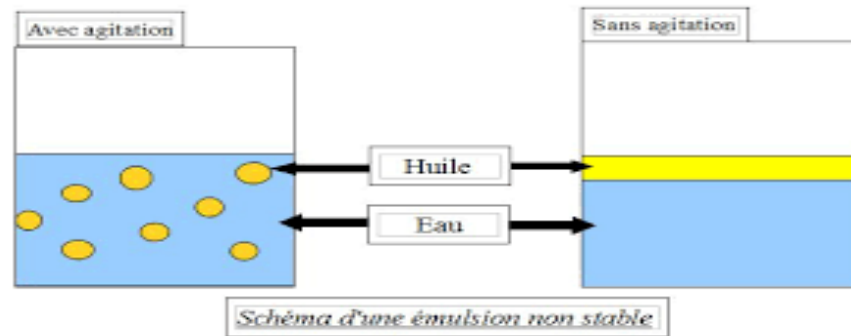


Figure I.1. Représentation schématique d'une émulsion phase dispersée et phase dispersante [2].

Les émulsions, instables thermodynamiquement, possèdent un minimum de stabilité cinétique, assurée le plus souvent par l'addition d'agents tensioactifs, de polymères ou de macromolécules (émulsifiants) [2].

I.2. Composition des émulsions

I.2.1. Phases lipophile et hydrophile

La phase huileuse, appelée également phase grasse, phase lipophile ou phase organique, comporte des huiles, des cires et des graisses (respectivement liquides, solides ou semi-solides à température ambiante) d'origine végétale, animale ou minérale. Des substances synthétiques dérivées ou non de substances naturelles sont aussi utilisées. La phase huileuse d'une émulsion est généralement composée d'un mélange d'ingrédients. Le tableau I.1 donne quelques exemples d'ingrédients de la phase huileuse.

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

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

Les produits pharmaceutiques et les produits cosmétiques de soin comportent d'autre part au moins un principe actif (appelé *actif* ou *ingrédient actif* pour les cosmétiques) dans l'une ou l'autre phase de l'émulsion [3].

Tableau I.1: Exemples d'ingrédients de la phase huileuse [3].

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

I.2.2. Emulsifiants

Les émulsions conventionnelles sont des systèmes thermodynamiquement instables qui se séparent, plus ou moins rapidement, en deux phases. On parle de systèmes hors équilibre. En raison de cette instabilité les émulsions industrielles comportent toujours des émulsifiants, ou émulsionnants, formant un film interfacial, ou film mince, ou membrane interfaciale, autour des globules de phase dispersée figure (I.2). Il s'agit le plus souvent de petites molécules amphiphiles appelées tensioactifs, surfactifs, surfactants ou agents de surface [3]. La schématisation classique des tensioactifs met en évidence un pôle (tête) hydrophile et un pôle (queue) hydrophobe figure (I.3).

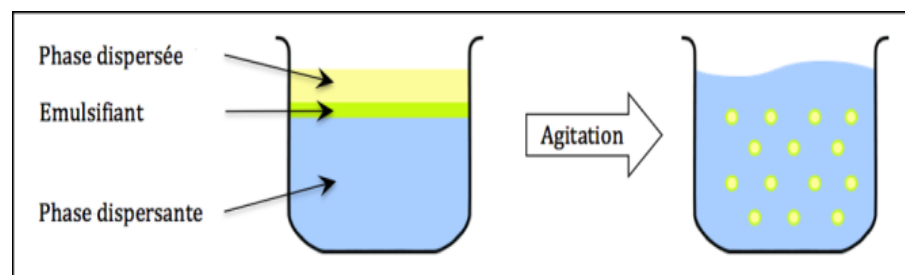


Figure I.2. Représentation schématique d'une émulsion avec émulsifiant [3].

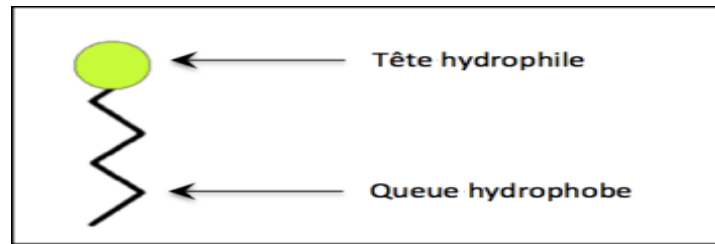


Figure I.3. Schématisation classique des tensioactifs [3].

- **Une partie apolaire (Queue hydrophobe) :** Hydrophobe, lipophile, présentant une affinité pour la phase huileuse (soluble dans l'huile).
- **Une partie polaire (Tête hydrophile) :** Hydrophile, présentant une affinité pour la phase aqueuse (soluble dans l'eau).

La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonée(s) aliphatique(s), linéaire(s) ou ramifiée(s), ou aromatique (s) ou encore alkyl aromatique(s). Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications.

La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires (s), ionique (s) ou non ioniques (s).

C'est cette polarisation fonctionnelle qui détermine l'organisation des tensioactifs dans l'émulsion. Même si elles sont thermodynamiquement instables, les émulsions industrielles peuvent donc présenter une stabilité dans le temps (stabilité cinétique) très importante [3].

I.3. Les divers types d'émulsions

Les deux phases non miscibles de l'émulsion n'ont pas la même solubilité. L'une est hydrophobe ou lipophile. On parle couramment de phase huileuse (mais elle n'est pas forcément lipidique). L'autre est hydrophile. On parle aussi de phase aqueuse. Le tableau ci-dessous donne tous les symboles utilisés pour désigner chacune des phases [3].

Tableau I.2 : Symboles utilisés des phases [3].

Phase lipophile		Phase lipophile	
Symbole	Origine	Symbole	Origine
L	Lipophile (Lipophilic)	H	Hydrophile (Hydrophilic)
H	Huile	E	Eau
O	Oil	W	Water

I.3.1. Emulsions simples

Elles sont composées d'une phase lipophile, d'une phase hydrophile et d'un émulsifiant. Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile, on définit deux types d'émulsions qui sont classés dans le tableau (I.3). Les symboles utilisés désignent toujours la phase dispersée en premier. Les émulsions de type huileux étant les moins courantes, elles sont parfois appelées émulsions inverses. La figure (I.4) donne une représentation schématique des deux types d'émulsions [4].

Tableau I.3 : Les 2 types d'émulsions simples [4].

Sens de l'Émulsion	Phase dispersée	Phase dispersante	Symboles
Émulsion Huile dans Eau (= Huile/Eau = Oil/Water) = émulsion de type aqueux = émulsion à eau externe	lipophile	hydrophile	L/H, O/W, H/E
Émulsion Eau dans Huile (= Eau/Huile = Water/Oil) = émulsion de type huileux = émulsion à huile externe	hydrophile	lipophile	H/L, W/O, E/H

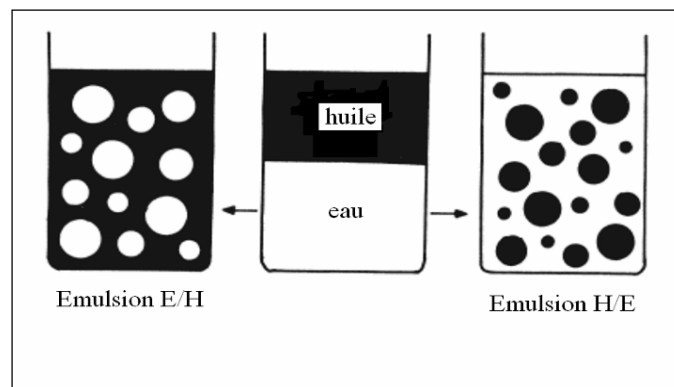


Figure I.4. Représentation schématique d'une émulsion des deux types simples H/E et E/H [4].

I.3.2. Emulsion selon la taille des gouttelettes

L'émulsion telle qu'elle a été définie est une dispersion liquide/liquide dont la taille des gouttelettes est supérieure à $1\ \mu\text{m}$. Ce type d'émulsions présente un aspect opaque généralement blanchâtre.

Lorsque les gouttelettes dispersées deviennent, par l'emploi des matières de procédés particulier, dix fois plus petites, c'est-à-dire $\leq 0,1\ \mu\text{m}$, on arrive à la dispersion colloïdale ayant un aspect laiteux.

Si le diamètre est voisin de $50\ \text{nm}$ l'aspect laiteux fait place à un aspect translucide ou opalescent, c'est la microémulsion.

Si la finesse augmente encore on atteint alors le domaine de la solution micellaire [4].

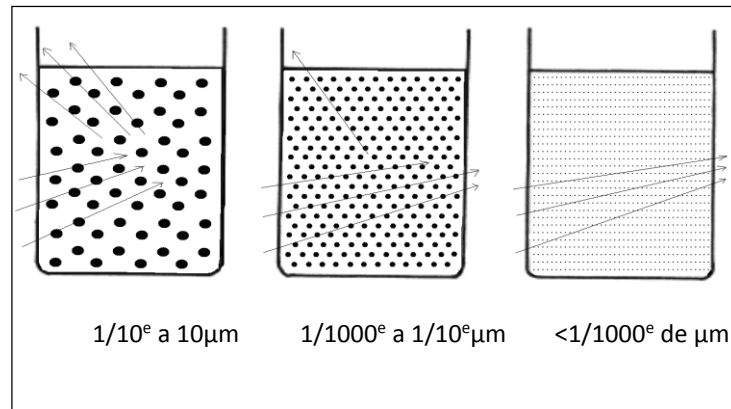


Figure I.5. Aspect des émulsions selon la taille des gouttelettes [4].

I.3.3. Autres types d'émulsions

I.3.3.1. Les émulsions concentrées

On parle d'émulsion concentrée lorsque la phase continue est en quantité bien inférieure à celle de la phase dispersée. La phase continue est donc réduite à n'être qu'un réseau de films minces similaires à ceux d'une mousse [5].

I.3.3.2. Les émulsions multiples

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

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

Ces deux exemples correspondent au cas le plus simple d'émulsions multiples : les émulsions doubles. On y distingue trois phases : interne /intermédiaire/ externe. Les sphères formées par la phase intermédiaire sont généralement qualifiées de globules, dispersés dans la phase externe, et les sphères de phase interne sont appelées gouttelettes. Cette distinction n'existe pas pour les émulsions simples pour lesquelles les sphères de phase dispersée sont appelées indifféremment gouttelettes ou globules. La figure(I.6) présente émulsion de type H/L/H et E/H/E [5].

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

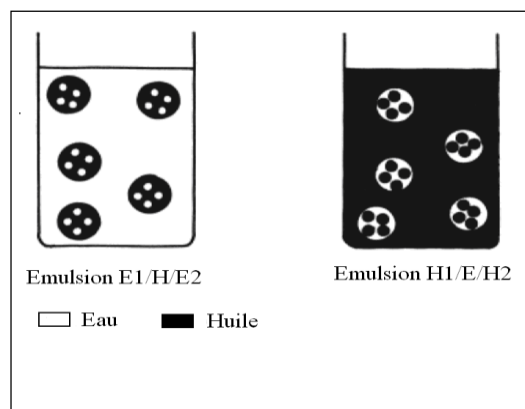


Figure I.6. Représentation schématique d'une émulsion multiples de type E/H/E et H/E/H [5].

- **Autoémulsions**

Ce sont des émulsions intéressantes parce qu'elle se forme de manière extemporanée sans apport d'énergie externe d'émulsification [5].

I.4. Instabilité des émulsions

Au cours du temps une émulsion évolue fatalement vers la séparation des phases. Les mécanismes impliqués dans cette déstabilisation sont de trois types :

I.4.1. Phénomène d'instabilité d'ordre biologique

Les émulsions étant constituées de deux phases différentes par leur nature, constituent souvent un milieu favorable pour le développement des micro-organismes, dont les bactéries et les fungus. C'est la raison pour laquelle que la préparation des émulsions nécessite des conditions d'asepsie rigoureuse.

I.4.2. Phénomène d'instabilité d'ordre chimique

Des interactions chimiques entre les différents constituants peuvent survenir dans une émulsion récente, ainsi la déstabilisation de ce système. Ces interactions sont le résultat d'incompatibilité entre les ingrédients constituant l'émulsion.

I.4.3. Phénomène d'instabilité d'ordre physique

Les mécanismes de déstabilisation d'ordre physique d'une émulsion peuvent être répartis en deux catégories.

- La première regroupe les phénomènes de migration de particules et met en jeu des phénomènes réversibles ;
- La seconde concerne la variation de la taille des particules, consistant en des processus irréversibles [6].

I.4.3.1. Migration des particules : floculation, crémage, sédimentation

Sous l'influence de l'agitation thermique (mouvement brownien), la migration des particules commence par une association de gouttelettes (floculation) et, selon les masses volumiques relatives des phases, aboutit le plus souvent à un crémage (ascension de la phase dispersés) ou à une sédimentation (chute de phase dispersés). La vitesse de migration des gouttelettes est régie par la loi de Stokes pour les dispersions diluées [5].

$$v = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho g r^2}{\eta_c} \dots\dots\dots (I.1)$$

Avec :

v: Vitesse de migration de la goutte (m.s⁻¹).

g: Accélération due à la pesanteur (m.s⁻²).

Δρ: Différence entre les masses volumiques des phases (kg.m⁻³).

r: Rayon de la goutte (m).

η_c: Viscosité dynamique de la phase continue (Pa.s).

Dans le cas des émulsions concentrées, la vitesse v (crémage ou sédimentation) est modifiée par les interactions entre gouttelettes et donc liée à la fraction volumique Φ:

$$v = \frac{2\Delta\rho gr^2}{9} \frac{\left[1 + \frac{4,6\phi}{(1-\phi)^3}\right]}{\eta_c(1-\phi)} \dots\dots\dots (I.2)$$

Ainsi pour réduire la vitesse de floculation, crémage et sédimentation, on peut agir soit sur la viscosité de la phase externe par addition d'épaississants, soit sur le diamètre des globules qui doit être le plus petit possible, ou encore sur le rapprochement des masses volumiques des deux phases [7].

I.4.3.2. Variation de taille des particules (changement du nombre de particules)

a- Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est un processus irréversible mettant en jeu la diffusion de molécules de la phase dispersée à travers la phase continue. Il tire son origine de la solubilité non nulle de la première dans la seconde et du fait que la pression de Laplace est plus grande dans les petites gouttes, ce qui explique un potentiel chimique plus élevé et un flux de matière tendant à vider les petites gouttes au profit des plus grosses. Selon la relation Lifshitz-Slezov [8]:

$$\frac{dr^3}{dt} = \frac{8\gamma V_m SD}{9RT} \dots\dots\dots (I.3)$$

Avec :

r: Rayon de la goutte (m).

t: Temps (s).

R: Constante molaire des gaz parfait (J.Mol⁻¹K⁻¹).

T: Température (K).

V_m : Volume molaire de la phase dispersée (m³.mol⁻¹).

D: Coefficient de diffusion (m².s⁻¹).

S: Solubilité de la phase dispersée dans le milieu continu (mol.m⁻³).

b- Pression de Laplace

Avant rupture, une goutte passe par une étape de déformation, à laquelle s'oppose l'énergie due à la pression de Laplace p_L. Cette dernière représente la différence de pression entre la partie convexe et la partie concave de l'interface de la goutte :

$$P_L = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \dots\dots\dots (I.4)$$

c- Coalescence

La coalescence correspond à la formation de grosses gouttes par rapprochement et fusion de gouttelettes due à l'instabilité de l'interface. L'évolution de l'état initial métastable de l'émulsion vers son état final, énergétiquement stable, peut être caractérisée par une cinétique de coalescence.

Celle-ci dépend des interactions entre les gouttes, qui s'expliquent elles-mêmes par l'existence d'une barrière électrique et/ou stérique [9].

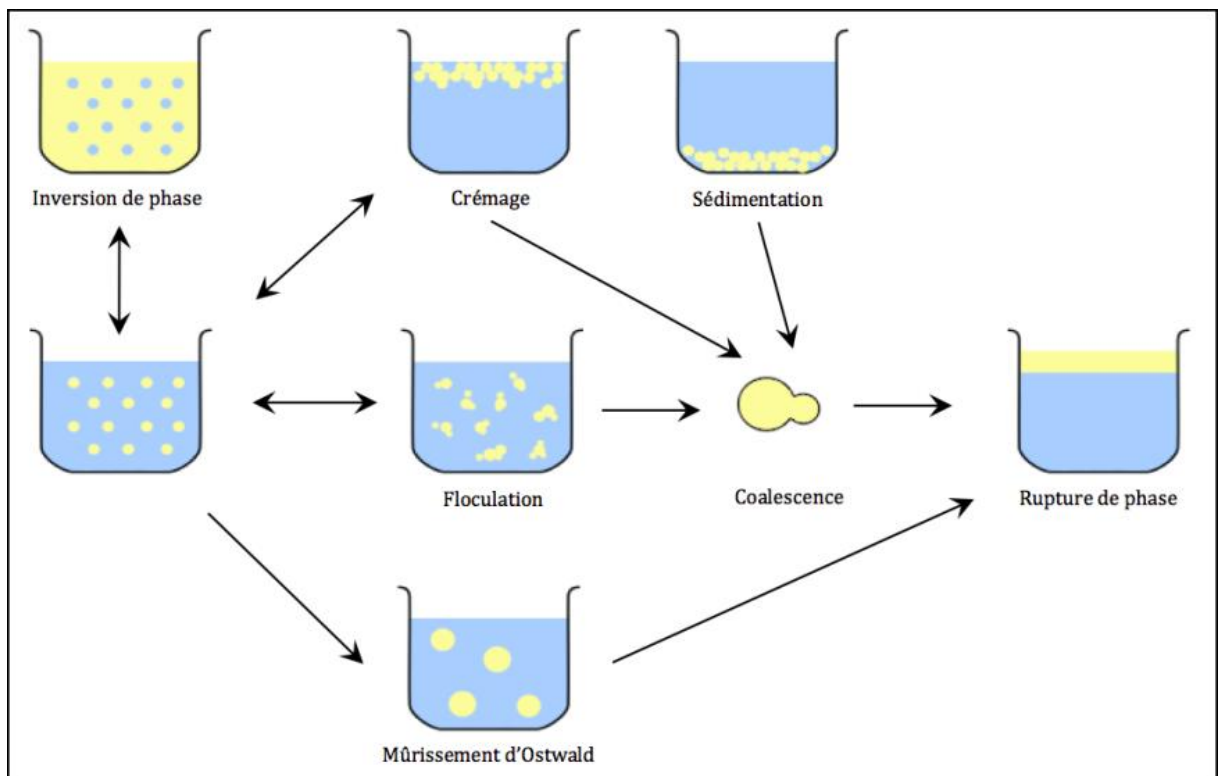


Figure I.7. Phénomènes intervenant dans la déstabilisation des émulsions.

I.5. Formulation des émulsions

La formulation d'une émulsion vise à apporter au mélange le ou les produits qui vont permettre ou faciliter la formation d'un système stable au repos, pour un temps plus ou moins long suivant l'usage prévu.

Les paramètres imposés par les conditions de mise en œuvre, de fabrication industrielle de stockage, varient tellement d'un cas à l'autre que l'on doit adapter à chaque type une composition d'émulsion ou procédés de formulation différents.

Néanmoins des lignes directrices et des règles de travail ont été illustrées pour conduire mieux l'étude de mise au point d'une émulsion [10].

Elles traitent de :

- **Rationalisation du choix des constituants**

Il est conseillé d'adopter une approche rationnelle de choix des constituants. Le formulateur doit commencer par choisir le type d'émulsion qu'il veut réaliser : eau dans l'huile ou huile dans l'eau. Il devrait ensuite s'efforcer de justifier la présence de chacun des constituants : telle phase grasse pour améliorer le toucher, tel polymère pour augmenter la viscosité finale, etc [5].

- **Importance du mode opératoire**

Le mode opératoire est très important pour obtenir le résultat désiré. Le développement d'un mode opératoire adapté fait donc partie intégrante de la stratégie de formulation [5].

Il est important donc de :

- ✓ Fixer les proportions des phases lipophiles et hydrophiles.
- ✓ Optimiser la quantité d'émulsifiant à utiliser.
- ✓ Fixer l'ordre d'addition des phases.
- ✓ Déterminer la température de dispersion.
- ✓ Évaluer l'énergie de mélange nécessaire pour l'émulsification.

I.6. Techniques d'émulsification

I.6.1. Par agitation mécanique

I.6.1.1. Par dispersion

Le principe de cette méthode repose sur la création d'un bon cisaillement pour favoriser la rupture des gouttelettes. Ce type d'agitation doit assurer une bonne circulation

du produit afin de fournir une distribution de taille étroite. Si la dispersion s'avère difficile à effectuer, l'ajout d'homogénéiseur est indispensable [11].

I.6.1.2. Par homogénéisation

L'homogénéisation des dispersions doit permettre de conférer au produit fini la granulométrie et la stabilité requise. La taille des gouttes de l'ordre 10 à 100 μm obtenu lors de l'étape précédente est ramenée à une valeur inférieure au micromètre.

Les appareils utilisés présentent comme caractéristiques communes une géométrie complexe forçant le liquide à passer dans une zone confinée où il subit de très forts gradients de vitesse [11].

Exemples d'équipements fonctionnant par homogénéisation :

- ✓ Dispositif rotor stator.
- ✓ Moulin colloïdal.

I.6.2. Procédés par ultrason

Les ultrasons de puissance sont des ondes sonores dont les fréquences sont comprises entre 16 KHz et 1 MHz. Ils génèrent des émulsions très fines et très stables avec une quantité de tensio-actif très faible [11].

I.6.3. Procédés à membranes

Le procédé consiste à forcer la phase dispersée à passer dans la phase continue, qui contient les tensioactifs, à travers une membrane de microfiltration ou d'ultrafiltration figure (I.8) [12].

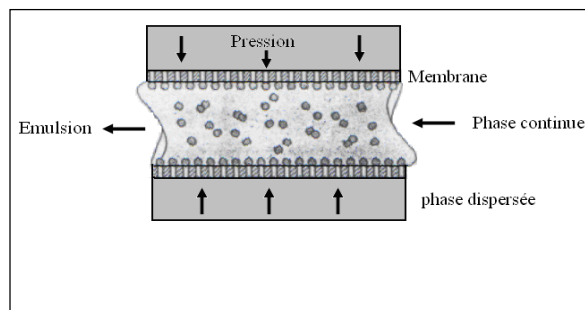


Figure I.8. Procédé à membrane.

I.6.4. Autres techniques

- ✓ Émulsification par secousses.
- ✓ Émulsification par condensation.
- ✓ Émulsification par jet.
- ✓ Émulsification par dispersion électrique [11].

I.7. Fabrication des émulsions

Généralement la préparation des émulsions se décompose en deux étapes successives:

- D'abord une étape de dispersion, mélange visant à préparer séparément la phase continue et discontinue.
- Puis à une étape d'émulsification précédée d'une étape de pré-émulsification dont le but est de réduire la taille des gouttes de façon à conférer à l'émulsion les propriétés requises et à la stabiliser.

I.7.1. Matières premières

I.7.1.1. Phase aqueuse

La phase aqueuse, qu'elle soit interne ou externe, est constituée d'eau déionisée et parfois distillée, la phase aqueuse interne peut contenir différents additifs de stabilisation, ainsi que des matières actives que l'on désire diffuser à un moment donné et sous certaines conditions [13].

I.7.1.2. Phase huileuse

La nature de la phase huileuse influence le comportement du système. Cependant, si des conditions correctes de préparation sont appliquées, la plupart des huiles forment des émulsions ; celles-ci correspondent soit à des huiles au sens strict du mot, soit à des phases organiques [13].

Les phases huileuses les plus fréquemment rencontrées pour former les émulsions sont par ordre décroissant :

- d- Les hydrocarbures : Paraffine liquide ; Oléfine et la cires minérales.
- e- Les corps gras naturels : Triglycérides.
- f- Esters, alcools et acides gras, et les silicones.

Il est possible de constater que les huiles les plus utilisées sont des hydrocarbures [13].


I.7.1.3. Tensioactifs

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais surfactants (abréviation de SURFaceACTiveAgeNTS) ont, du fait de leur structure, la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions interfaciale [14].

a- Structures chimiques et différentes classes de tensioactifs

Les molécules tensioactives comportent deux parties de polarité. Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés tableau (I.4).

Tableau I.4 : Classes et propriétés de tensions actives [14].

	
Partie lipophile	Tête hydrophile
apolaire chaîne hydrocarbonée C ₄ – C ₃₀	polaire ionique ou non ionique
Aliphatique : <ul style="list-style-type: none"> ▪ Linéaire ▪ Ramifiée ▪ Insaturée ▪ Aromatique ▪ Alkylaromatique Origine : <ul style="list-style-type: none"> ▪ Pétrochimie ▪ Huiles végétales ▪ Graisses animales 	Anionique <ul style="list-style-type: none"> – CO₂⁻ M⁺ – OSO₃⁻ M⁺ – SO₃⁻ M⁺
	Cationique <ul style="list-style-type: none"> – (R)_n NH_(4-n)⁺, X⁻ – R₄ N⁺, X⁻
	Zwitterionique <ul style="list-style-type: none"> – $\overset{+}{N} \sim \text{CO}_2^-$ – $\overset{+}{N} \sim \text{SO}_3^-$
	Non ionique <ul style="list-style-type: none"> – OR, –OH, –CO₂R, – CONHR – (CH₂–CH₂–O)_n– polyol

On distingue les tensioactifs ioniques (anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères) et les non ioniques.

1. **Les tensioactifs anioniques:** Comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse : carboxylate, sulfate, sulfonâtes ou phosphate. Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement.
2. **Les tensioactifs cationiques:** Comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse ; ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire.
3. **Les tensioactifs zwitterioniques :** Comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique, qui se neutralisent au pH isoélectrique. Ils sont par conséquent polyfonctionnels parfois classifiés comme non ioniques. Les composés tensioactifs zwitterioniques les plus répandus sont les bétaïnes et les sulfobétaïnes.
4. **Les tensioactifs non ioniques :** leur hydrophilie est apportée par des groupements non chargés (alcool, éther, ester, amide) contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygène [14].

b- Balance hydrophile lipophile « HLB »

Le concept de balance hydrophile-lipophile (HLB) qui permet de préciser la nature plutôt hydrophile ou plutôt lipophile d'un tensioactif est couramment utilisé. Le paramètre HLB, qui croît avec le caractère hydrophile du tensioactif, a été défini par Griffin [14] dès les années 50. Il est facilement accessible par le calcul dans le cas des tensioactifs non ioniques il est d'ailleurs souvent précisé par les fournisseurs.

Plusieurs équations empiriques permettent de calculer le paramètre HLB à partir de la formule chimique du tensioactif [14].

c- Critères de choix des tensioactifs

Pour le choix des tensioactifs on doit tenir compte de plusieurs critères [14] :

1. Critère HLB

Les principales applications des tensioactifs en fonction de leur HLB sont données dans le tableau (I.5).

Tbleau I.5: Critère HLB.

Balance hydrophile-lipophile (HLB)	Application
3 à 6	Émulsification eau/huile
7 à 9	Mouillage
8 à 18	Émulsification huile/eau
15 à 18	Solubilisation dans l'eau
3 à 15	Détergence

2. Critères de compatibilité

Les principales possibilités ou impossibilités d'association des différentes classes de tensioactifs sont fournies dans le tableau (I.6).

Tableau I.6: Critères de compatibilité [14].

Nature de tensioactif	Compatibilité	Incompatibilité
Anionique	Tensioactifs non ioniques ou zwitterioniques	Tensioactifs cationiques
Sulfonât Sulfate	Tout pH 5 < pH < 9,5	pH acide < 3,5 (hydrolyse)
Carboxylate (savon)	pH basique	pH acide Alcalino-terreux Eau dure
Cationique	Tensioactifs non ioniques ou zwitterioniques	Tensioactifs anioniques
Ammonium non quaternaire	pH acide	pH basique
Ammonium quaternaire	Tout pH	pH fortement basique à chaud
Non ionique sauf : Ester d'acide gras Ester de sorbitane Polysorbate	Tous les tensioactifs Tout pH	Milieu oxydant pH fortement basique : pH > 13 } pH basique (hydrolyse) : pH > 13
Zwitterionique	Tous les tensioactifs Tout pH	

I.7.1.4. Polymères

Les polymères représentent une classe particulièrement importante des additifs utilisés pour la fabrication des émulsions. Leurs capacités de s'adsorber et à stabiliser l'interface envers les mécanismes de floculation et de coalescence sont mises à profit par les formulateurs. Il convient en général de choisir un polymère possédant des portions hydrophiles et des portions lipophiles. On attend principalement ici un effet d'encombrement stérique qui empêche le rapprochement des gouttelettes. En ce qui concerne la floculation, il convient de ne pas utiliser un polymère trop long, risquant de ponter plusieurs gouttes, qui ne ferait qu'aggraver le phénomène indésirable [5].

I.7.1.5. Cristaux solides

Il peut être intéressant de recourir à des cristaux liquides pour stabiliser les émulsions. Cette stabilisation d'origine entropique (stérique), des cristaux liquides se formant à l'interface et créant une barrière qui inhibe de manière importante le phénomène de coalescence [5].

I.7.1.6. Solides divisés

C'est Pickering [5], qui a introduit la stabilisation des émulsions par de fines particules solides adsorbées à l'interface eau/huile. Le mécanisme par lequel ces particules empêchent la coalescence est simple. Les particules solides exigent une extension donnée de l'interface. Créée à la suite d'une agitation, la dispersion sous forme de gouttelettes induit une interface plus importante que nécessaire. La coalescence va donc réduire progressivement l'aire interfaciale, rendant plus en plus dense la couverture des particules solides. Lorsque le minimum possible est atteint, une réduction supplémentaire de l'interface exigerait d'en retirer des particules solides, ce qui est une opération énergétiquement défavorable : la coalescence s'arrête alors. Les produits souvent utilisés sont le talc, la nacre micronisée, et la chitine [5].

I.7.2. Autres matières

I.7.2.1. Conservateurs

Les conservateurs sont utilisés pour augmenter la durée de conservation du produit. Ils empêchent la croissance de micro-organismes susceptibles d'entraîner la détérioration des émulsions. On compte parmi ces composés des acides sorbiques et benzoïques et leurs sels, acides acétique, propionique, malique, fumarique et leurs sels [15].

I.7.2.2. Parfums et colorants

Les parfums, produits aromatiques dégagant une odeur agréable. On distingue les parfums naturels qui sont d'origine animale ou végétale, et les parfums artificiels [15].

Les colorants, composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions [15].

I.7.3. Étapes générales de formulation et préparation des émulsions

La formulation d'émulsions se déroule généralement suivant quatre étapes qui sont exprimées par la suite et regroupées dans le tableau (I.7).

- **Étape 1: Préparation des phases aqueuse et huileuse**

Le but de cette étape est de conditionner des phases aqueuse et huileuse avant l'émulsification. La phase huileuse, corps gras parfois pâteux ou même solide, doit être chauffée (entre 70 et 90 °C) afin d'atteindre une viscosité permettant de rendre aisée sa manipulation. Le ou les émulsifiants sont ajoutés durant cette étape. L'opération se déroule dans une cuve agitée munie d'une hélice ou d'une turbine.

Pour la phase aqueuse, une turbine ou une hélice peut être utilisée à des températures variant de 30 à 90 °C [15].

- **Étape 2: Mélange et dispersion**

La nature de la dispersion créée, dépend de la formulation mais également du mode opératoire et de la façon dont la phase dispersée est introduite dans la phase continue. Cette opération se déroule dans une cuve équipée de mobiles radiaux, dont le rôle consiste en la simple mise en suspension des gouttes, ce qui conduit à une granulométrie relativement élevée (autour de 100 µm) [11].

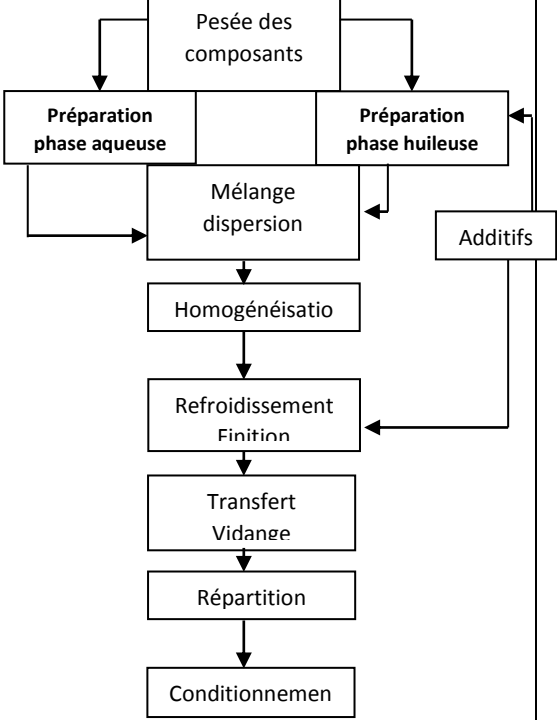
- **Étape 3: Homogénéisation**

Cette étape est essentielle pour obtenir une émulsion fine et stable. On recherche alors un cisaillement maximal par l'emploi d'une turbine, d'un système rotor-stator (exp : moulin colloïdal), d'un homogénéiseur haute pression...etc. On peut aussi mettre à profit les phénomènes de cavitation (exemple : ultrasons) [11].

- **Étape 4: Refroidissement et Finition**

Il s'agit d'une étape assez longue ou l'échange thermique constitue souvent le facteur limitant. Le choix du système d'agitation est donc de première importance et la durée de l'étape dépendra de l'efficacité de l'échange thermique [11].

Tableau 1.7 : Représentation des différentes étapes de formulation d'une émulsion.

Opération	Étapes	Contrôles
 <pre> graph TD A[Pesée des composants] --> B[Préparation phase aqueuse] A --> C[Préparation phase huileuse] B --> D[Mélange dispersion] C --> D D --> E[Homogénéisation] E --> F[Refroidissement Finition] G[Additifs] --> D G --> F F --> H[Transfert Vidange] H --> I[Répartition] I --> J[Conditionnement] </pre>	<p>0</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>3</p> <p>4</p> <p>5</p> <p>6</p> <p>7</p>	<p>Matériel – Atmosphère Conformité du poids Qualité des matières premières</p> <p>Homogénéité – Vitesses Durée des agitations Températures</p> <p>Agitation – durée Températures – homogénéité</p> <p>Vitesses – durée des agitations Température – vide</p> <p>Température – Durée des agitations Contrôle en cours (densité, viscosité, taille...)</p> <p>Propreté récipients – Étiquetage</p> <p>Étanchéité – Étiquetage</p> <p>Conformité – qualité</p>

CHAPITRE II

EXTRACTION DES HUILS ESSENTIELLES DE LA MENTHE

L'extraction est un procédé chimique qui permet de séparer un composé d'un mélange ou d'une solution. On utilise en général un solvant dans lequel le composé à extraire est très soluble, en prenant garde que les produits dont il doit être séparé ne le soient pas. Une succession d'opérations peut être nécessaire avant que le composé ne puisse être isolé par distillation ou par évaporation du solvant. De nombreux procédés sont utilisés pour l'extraction des substances naturelles. Cette opération est des plus difficiles et des plus délicates puisqu'elle a pour but de capter les produits les plus subtils et les plus fragiles élaborés par le végétal et ce, sans en altérer la qualité.

II.1. Huile essentielle de la menthe pouliot

II.1.1. Généralité sur les menthes

La menthe, au même titre que la lavande, est l'une des plantes les plus renommées. Nous la connaissons généralement pour son odeur, ses qualités gustatives et ses bienfaits en phytothérapie. Comme d'autres plantes que nous avons abordées, la lavande et le thym, la menthe possède elle aussi de nombreuses variétés. Nous ne pouvons pas aborder toutes les variétés de menthe, je vous propose de nous attarder sur 4 d'entre elles, qui me semblent les plus intéressantes [16] :

- Menthe poivrée (*Mentha x piperita*) ;
- Menthe des champs (*Mentha arvensis*) ;
- Menthe pouliot (*Mentha pulegium*);
- Menthe verte (*Mentha spicata*).

Ce sont des plantes herbacées, ont généralement des feuilles dentelées et pointues et des fleurs violettes. Plus ou moins parfumées en fonction de la variété, les menthes font partie de la famille botanique des Lamiacées. Leurs modes d'utilisation en phytothérapie sont sensiblement les mêmes en aromates dans différents plats sur, Infusion de feuilles de menthe et l'utilisation de leurs huiles essentielles seules ou en synergie [16].

II.1.2. Description de la plante *Menthe pouliot*

II.1.2.1. Aspects botaniques

La menthe pouliot (*Mentha pulegium* L.), également appelée "flio" en Afrique du nord, est une plante herbacée de la famille des Lamiacées (Labiées). Figure(II.1)

M. pulegium, très répandue dans l'aire méditerranéenne, est connue sous le nom de « menthe pouliot ». Elle est fréquente dans les milieux humides et elle est parfois cultivée comme plante condimentaire pour ses feuilles très aromatiques. Le nom de « pouliot » vient du latin *pulegium*, qui dérive de *pulex* : la puce ; la plante ayant la propriété d'éloigner les puces. Malgré son utilisation ancestrale pour aromatiser les sauces, les desserts et les boissons, son intérêt économique demeure limité.

Les feuilles, opposées, petites, sont ovales presque entières (légèrement dentelées) et munies d'un court pétiole. Les fleurs, qui apparaissent l'été, de juillet à fin septembre, sont rose lilas, parfois blanches échelonnées le long de la tige. C'est une espèce spontanée dans l'ensemble de l'Europe, l'Asie, l'Amérique et le nord de l'Afrique (du Maroc à l'Égypte). En France, cette plante est très commune jusqu'à 1800m d'altitude [17].



Figure II.1. *Mentha pulegium* .

II.1.2.2. Propriétés de la menthe pouliot

Elle est utilisée pour ses propriétés médicinales multiples. En usage externe, la menthe pouliot possède aussi des propriétés antiseptiques et cicatrisantes. Elle est donc

indiquée pour nettoyer des blessures, éviter leur infection et favoriser une cicatrisation correcte [18].

II.1.2.3. Composition chimique

La composition chimique de l'huile essentielle de *Mentha pulegium*, a fait l'objet de nombreuses publications. Elle est caractérisée par la présence majoritaire de cétones possédant un squelette menthanique. En effet, les compositions décrites sont dominées soit par la pulégone 80,3% au Maroc 65,9-83,1% en Inde 73,4% en Uruguay et 43,5% en Egypte soit par la pipériténone 83,7-97,2% en Grèce ou encore la pipéritone 70,0% en Autriche Tableau (II.1) [17].

Tableau II.1: Composition chimique d'huiles essentielles de la littérature de différentes origines [17].

constituants	Maroc	Inde Himalaya	Egypte	Uruguay	Autriche	Grèce
menthone	0,3	8,3-8,7	–	3,6	8	–
isomenthone	–	3,8-4,0	–	12,9	–	–
cis-isopulégone	–	–	–	1,4	–	–
menthol	0,7	–	–	0,1	–	–
néomenthol	–	–	–	–	–	–
pulégone	80,3	65,9-83,1	43,5	73,4	–	–
pipéritone	0,9	1,3-3,2	12,2	0,1	70	–
pipériténone	–	–	–	0,9	–	83,7-97,2

II.2. Les Huiles Essentielles

II.2.1. Définition

L'association française de normalisation (AFNOR, 2000) définit une huile essentielle comme étant un produit obtenu à partir d'une matière végétale, soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par des procédés mécaniques, soit par distillation à sec à partir de l'épicarpe des Citrus. L'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques [15]. Le nom d'essences ou huiles essentielles désigne les

principes volatiles généralement odoriférants synthétisés par l'organisme végétal. Ces composés ont la propriété de se solubiliser dans les huiles et les graisses. Par conséquent, ils ont reçu empiriquement le nom d'huile essentielle. Le terme « huile » souligne le caractère visqueux et hydrophobe de ces substances et le terme « essentielle » désigne la caractéristique principale de la plante à travers ses exhalaisons.

L'office fédéral de la santé publique (OFSP, 2009) a défini l'huile essentielle comme l'extrait naturel de plantes ou d'arbres aromatiques. Les substances aromatiques naturelles, appelées essences, sont produites dans des glandes spécialisées de différentes parties des plantes (fleur, feuille, tige, écorce, racine, fruit, graine). L'huile essentielle ne se compose que de substances aromatiques volatiles, elle est soluble dans l'huile et dans l'alcool mais pas dans l'eau. Il existe plusieurs techniques pour obtenir des huiles essentielles dont la principale et la plus ancienne est la distillation à la vapeur d'eau.

Le rendement d'huile essentielle, basé sur la matière végétale initiale, s'étend généralement de quelques dixièmes de 1 % à quelques pourcent [19].

II.2.2. Rôle physiologique

Beaucoup de plantes produisent des huiles essentielles en tant que métabolites secondaires. Ces derniers ne sont pas essentiels pour la croissance des plantes [20]. Dernièrement, des études ont montré que dans les plantes, les huiles essentielles ont pour fonction d'attirer les insectes pollinisateurs ou repousser les insectes hostiles. Un certain nombre d'entre elles ont également des propriétés antiseptiques, insecticides, fongicides et bactéricides [21].

II.2.3. Composition

Bien qu'une huile essentielle puisse contenir un grand nombre d'éléments biochimiques, les molécules les plus fréquemment rencontrées sont : les terpènes, les alcools, les cétones, les aldéhydes, les esters et les éthers. Ces molécules peuvent agir en synergie, ce explique à la fois leur efficacité, mais aussi la polyvalence, dans la mesure où elles y sont le plus souvent, certes à des concentrations différentes, toutes présentes dans les huiles essentielles. L'ensemble de leurs constituants se caractérise par un faible poids moléculaire [22].

Les huiles essentielles se composent des substances volatiles et lipophiles, qui sont principalement des hydrocarbures ou des composés monofonctionnelles dérivés du

métabolisme de mono- et des sesquiterpènes, des phénylpropanoïdes, des acides aminés (la masse inférieure des composés aliphatiques), et des acides gras (composés aliphatiques à longue chaîne). À la différence des huiles grasses, les huiles essentielles ne laissent pas une tache de graisse une fois tamponnée sur le papier filtre [23].

II.2.4. Facteurs influençant la qualité des huiles essentielles

Les huiles essentielles présentent une très grande variabilité, tant au niveau de leur composition, qu'au plan du rendement des plantes d'origine. Cette variabilité peut s'expliquer par des facteurs intrinsèques et des facteurs extrinsèques. Les facteurs intrinsèques sont liés à l'espèce, au type de clone, à l'organe concerné et au degré de maturité du végétal concerné, voire au moment de la récolte au cours de la journée. Les conditions externes soit géographiques (latitude, altitude), édaphiques (nature du sol) ou climatiques (ensoleillement ou photopériodisme, température, pluviométrie) ont un effet sur la composition des essences [24]. Les conditions culturales telles que la date de semis, la date de récolte, les traitements phytosanitaires, l'emploi d'engrais, ainsi que les techniques de récolte influencent aussi la composition et le rendement des huiles essentielles [25].

II.2.5. Utilisations des huiles essentielles

La plupart des huiles essentielles sont employées directement en tant que produits de départ dans la production de compositions de saveur, de parfum ou dans des remèdes thérapeutiques pour usage interne et externe. Cependant, quelques huiles essentielles sont fractionnées ou concentrées par distillation, la division, ou adsorption.

Cependant, l'importance de certaines de ces huiles a diminué sensiblement en raison du développement des processus synthétiques sélectifs pour leurs composants [26].

II.3. Procédés d'extraction des huiles essentielles

Différentes méthodes sont mises en œuvre pour l'extraction des essences végétales. En général le choix de la méthode d'extraction dépendra de la nature du matériel végétal à traiter (graines, feuilles, ramilles, etc.), de la nature des composés (les flavonoïdes, les huiles essentielles, les tanins, Revue bibliographique 9 etc.), le rendement en l'huile et la fragilité de certains constituants des huiles aux températures élevées.

Cependant ces huiles essentielles sont obtenues avec des rendements très faibles (de l'ordre de 1%) ce qui en fait des substances fragiles, rares, mais toujours précieuses. Ainsi les différentes techniques d'extraction des huiles essentielles ou extraits aromatiques doivent d'une part, tenir compte de ces caractéristiques et d'autre part, apporter des performances quantitatives satisfaisant une forte demande toujours plus exigeante [23].

II.3.1. Entraînement à la vapeur d'eau

Les parties de plantes utilisées sont déposées sur une grille perforée au-dessus de la base de l'alambic, sans que le matériel végétal ne soit pas en contact avec l'eau. Les particules de vapeur d'eau, se dirigeant vers le haut, font éclater les cellules contenant l'essence et entraînent avec elles les molécules odorantes. La vapeur passe ensuite à travers un récipient réfrigérant où la température diminue, provoquant le déclenchement des molécules huileuses des particules de vapeur, qui se condense en eau. L'huile et l'eau se séparent du fait de leurs poids spécifiques différents. Pendant l'entraînement à la vapeur d'eau, la matière végétale est exposée à une température élevée et à l'action chimique de l'eau, et dans ces conditions, la fragilité thermique des constituants de l'huile. Revue bibliographique 10 ou l'hydrolyse de certains d'entre eux conduisent à la formation d'artéfacts [25].

II.3.2.Expression à froid

Les huiles essentielles d'agrumes sont les seules à être extraites par le procédé de pression à froid [28]. Ce procédé est basé sur la rupture des parois des sacs oléifères. L'essence obtenue est ensuite entraînée par un courant d'eau froide. Une émulsion constituée d'eau et d'essence se forme, l'essence est alors isolée par décantation. Diverses techniques manuelle ou mécanique, traitant le fruit entier ou seulement les écorces sont utilisées. Le produit ainsi obtenu porte le nom d'essence, car il n'a subi aucune modification chimique [29]. Cependant l'utilisation de grande quantité d'eau dans ce procédé peut altérer la qualité des huiles essentielles par dissolution des composés oxygénés, par hydrolyse et par transport de microorganismes.

II.3.3.Distillation « sèche »

La distillation « sèche », aussi appelée distillation destructive, est utilisée pour la séparation des produits chimiques liquides contenus dans des matériaux solides. On peut

ainsi obtenir, à partir du bois, par calcination, de la créosote (mélange de phénols), de l'alcool méthylique et de nombreux autres produits.

En revanche, rares sont les documents se rapportant à la distillation sèche en tant que méthode d'extraction de composés aromatiques volatils. Pourtant, il s'agit d'une méthode d'extraction des huiles essentielles caractéristique des végétaux fragiles tels que les pétales de rose. Dans le domaine de l'extraction végétale, la distillation sèche consiste à chauffer de façon très modérée les plantes ou parties de plantes sans ajout d'eau ni de solvants organiques, puis à condenser les substances volatiles. L'avantage de cette méthode est la température à laquelle se déroule l'extraction : inférieure à 100°C, ce qui évite la dénaturation de certaines molécules thermosensibles [26].

II.3.4. Hydrodistillation et ses variantes

L'hydrodistillation demeure la technique la plus utilisée pour extraire les huiles essentielles et pouvoir les séparer à l'état pur mais aussi de fournir de meilleurs rendements. Le principe consiste à immerger directement la matière végétale à traiter dans un ballon rempli d'eau qui est ensuite porté à ébullition, les vapeurs hétérogènes vont se condenser sur une surface froide et l'HE sera alors séparée par différence de densité. Cependant, l'hydrodistillation possède des limites. En effet, un chauffage prolongé et trop puissant engendre la dégradation de certaines molécules aromatiques. En laboratoire le système équipé d'une cohobe qui est généralement utilisé pour l'extraction des huiles essentielles en accord avec la Pharmacopée Européenne est le Clevenger.

La durée d'une hydrodistillation peut considérablement varier, pouvant atteindre plusieurs heures selon le matériel utilisé et la matière végétale à traiter. La durée de la distillation influe non seulement sur le rendement mais également sur la composition de l'extrait [28].

II.3.5. Autres techniques

Les inconvénients des techniques précédentes ont attiré l'attention de plusieurs laboratoires de recherche et ont permis la mise au point des nouvelles techniques d'extraction des huiles essentielles qui sont beaucoup plus écologiques, en utilisant des solvants moins toxiques et en petites quantités [28]. Parmi ces techniques, figurent : l'extraction assistée par micro-ondes ou ultrasons [30]. L'extraction par les fluides supercritiques ou encore l'eau à l'état subcritique, l'extraction par la détente instantanée contrôlée, l'extraction par solvants sous pression et l'extraction par le flash détente.

II.3.6. L'extraction assistée par micro-ondes

II.3.6.1. Introduction

Les premiers travaux utilisant les micro-ondes pour extraire des composés organiques ont été publiés par Ganzler et coll., et Lane et Jenkins, en 1986. Depuis cette date, l'extraction végétale assistée par micro-ondes a été le fruit de nombreuses recherches et de brevets. L'extraction par micro-ondes regroupe différents procédés parmi lesquels [23] :

- ✓ L'extraction par solvant assistée par micro-ondes ou « MAE : Microwave Assisted Extraction » breveté par Paré
- ✓ Le « VMHD : Vacuum Microwave Hydro Distillation » ou hydrodistillation par microondes sous vide, breveté par Archimex.

II.3.6.2. Recensement des techniques utilisées

Depuis 1986 avec les travaux de Ganzler et coll, l'extraction assistée par micro-ondes a connu de profonds changements. A l'heure où « rapidité », « efficacité », et « sélectivité » sont devenus les caractéristiques principales d'une bonne technique d'extraction, les travaux sur l'extraction assistée par micro-ondes ne cessent de croître et les nouvelles techniques de fleurir. La chimie analytique a permis ces dernières années de réduire considérablement les temps d'analyse grâce au développement des techniques chromatographiques en partie. La chimie préparative, telle que l'extraction solide-liquide à laquelle nous nous intéressons dans le cadre de l'extraction de molécules aromatiques volatiles issues de matières végétales, se devait de réduire elle aussi ses durées, tout en conservant son efficacité et sa sélectivité. Les micro-ondes ont apporté une solution de choix. Grâce à un chauffage sélectif, sans inertie, et rapide, les micro-ondes combinées à des techniques d'extraction classique ont permis de remédier aux problèmes des temps d'extraction souvent trop longs [23].

a. L'extraction par solvant

Ganzler et coll, en 1986, en Hongrie furent les premiers à présenter une technique d'extraction par solvant assistée par micro-ondes en vue d'une analyse chromatographique. Ce procédé consistait à irradier par micro-ondes de la matière, végétale ou non, broyée au préalable en présence d'un solvant absorbant fortement les micro-ondes (le méthanol) pour l'extraction de composés polaires ou bien en présence d'un solvant n'absorbant pas les microondes (hexane) pour l'extraction de composés apolaires. L'ensemble était chauffé

sans jamais atteindre l'ébullition durant de courtes périodes entrecoupées par des étapes de refroidissement. Après, une étape de séparation par centrifugation, les échantillons étaient directement injectés sur colonne chromatographique. Cette technique se présentait comme beaucoup plus efficace qu'une méthode conventionnelle et permettait de réduire les temps d'extraction et donc les dépenses en énergie [23].

b. L'entraînement à l'air

En 1989, Craveiro et coll, proposaient une technique originale d'extraction de l'huile essentielle de Lippiasidoides par chauffage micro-ondes sans solvant en utilisant un compresseur à air. L'huile essentielle extraite en 5 minutes sous chauffage micro-ondes était présentée comme qualitativement identique à celle obtenue par entraînement à la vapeur en 90 minutes. Le système proposé est inspiré du procédé l'entraînement à la vapeur classique. Il se compose en fait de trois parties : un compresseur envoyant de l'air dans le ballon où se trouve la matière végétale placé dans un four micro-ondes domestique figure (II.2). Ce ballon est soumis aux radiations micro-ondes. La vapeur d'eau saturée en molécules volatiles est ensuite entraînée vers un second ballon de récupération plongé dans de la glace et situé à l'extérieur du four à micro-ondes. L'eau ainsi que les molécules aromatiques constituant l'huile essentielle est donc condensées dans ce ballon extérieur. L'extraction de l'huile essentielle se fait à l'aide du dichlorométhane [23].

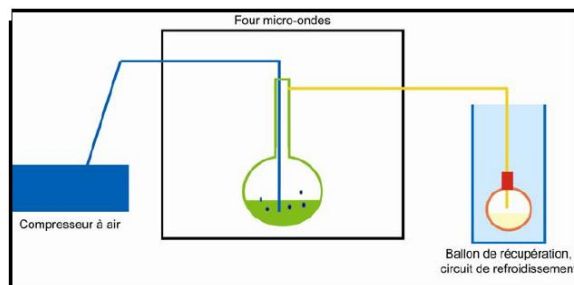


Figure II.2 : Entraînement à l'air assisté par micro-ondes.

c. L'hydrodistillation sous pression réduite L'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite, ou « VMHD »

Vacuum MicrowaveHydroDistillation a été élaboré et breveté par la société Archmiex dans les années 1990, avant d'être rachetée par l'équipementier Pierre Guérin. Cette technique d'extraction, dont l'origine est l'hydrodistillation classique, est basée sur l'utilisation conjointe des micro-ondes et d'un vide pulsé. Le matériel végétal à traiter frais ou sec (auquel cas on lui rajoute une quantité d'eau requise) est soumis durant une période

δ_1 aux micro-ondes dont le rôle est d'assurer le transfert de matière, puis durant un temps δ_2 à un vide pulsé qui permet l'entraînement azéotropique des substances volatiles à une température inférieure à 100°C. Cette opération peut être répétée plusieurs fois selon le rendement souhaité. Les avantages présentés par cette technique sont nombreux tant au niveau économique qu'au niveau qualitatif [23].

D'après les concepteurs du VMHD figure (II.3), l'extraction serait dix fois plus rapide que l'hydrodistillation pour un rendement équivalent et un extrait de composition identique. Les notes « crues » les plus thermosensibles semblent être conservées après une extraction par VMHD contrairement à une hydrodistillation classique [23].

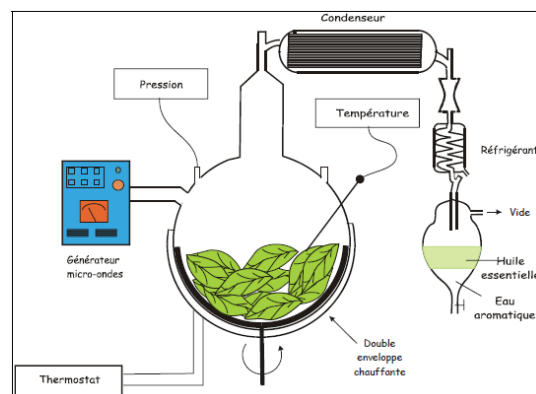


Figure II.3. Hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite (VMHD).

d. L'hydrodistillation

Récemment, Stashenko et coll, utilisent un procédé d'hydrodistillation par microondes. Ce procédé basé entièrement sur le principe de l'hydrodistillation classique consiste à placer une partie du montage d'hydrodistillation dans le four à micro-ondes. Le matériel végétal est donc placé en présence d'une quantité d'eau suffisante dans un ballon disposé dans l'enceinte du four à micro-ondes. Le système de réfrigération ainsi que la partie prévue pour la récupération des essences sont situés à l'extérieur du four. Les avantages cités sont la rapidité et la similitude de la composition de l'huile par rapport à une hydrodistillation classique [23].

II.3.6.3. Recensement des plantes soumises à une extraction assistée par micro-ondes

Depuis 1986, de nombreuses matrices dont la matière végétale ont été soumises à une extraction assistée par micro-ondes et ont fait l'objet de plusieurs expériences. En effet, le monde végétal nous offre une multitude de plantes à valoriser d'un point de vue alimentaire, certes, mais aussi d'un point de vue thérapeutique, cosmétique et dans le

domaine de la parfumerie. Une grande partie des plantes extraites par les techniques assistées par micro-ondes appartiennent à la famille des Lamiacées. La menthe, le romarin, le basilic ou le thym sont vraisemblablement les plus souvent cités. Cependant les grandes familles au caractère aromatique ont été étudiées : les Ombellifères, les Cupressacées ou encore les Magnoliacées [23].

De la même façon, diverses parties de plantes susceptibles de contenir des glandes à huile essentielle, ont fait l'objet d'une extraction : les rhizomes du gingembre, les feuilles ou feuillages de Lamiacées et le bois de cèdre. La composition des parties aériennes reste toutefois la plus étudiée [23].

Tableau II.2 : Recensement des plantes soumises à une extraction assistée par micro-ondes [23].

Matériel végétal			L'extraction				Résultats de l'extraction	
Espèce botanique	Nom vernaculaire	Partie et quantité de plante utilisée	Type d'extraction	Type d'appareillage	Conditions opératoires	Etape subsidiaire	Caractéristiques	Type de produit obtenu
<i>Ocimum basilicum</i> L.	Basilic	Feuillage frais, 250g	ESSAM	Milestone "Dry Dist"	P atm, 500W, 30min.	Aucune	A rômt équivalent, DSAM: 30 min - HD: 4h30	HE
<i>Mentha crispata</i> L.	Menthe des jardins	Feuillage frais, 250g	ESSAM	Milestone "Dry Dist"	P atm, 500W, 30min.	Aucune	A rômt équivalent, DSAM: 30 min - HD: 4h31	HE
<i>Thymus vulgaris</i> L.	Thym	Feuillage frais, 250g	ESSAM	Milestone "Dry Dist"	P atm, 500W, 30min.	Aucune	A rômt équivalent, DSAM: 30 min - HD: 4h32	HE

II.4. Activités biologiques des huiles essentielles

Les huiles essentielles possèdent de nombreuses propriétés.

II.4.1. anti-infectieuses

- Antibactériennes : Les molécules aromatiques possédant l'activité antibactérienne la plus importante sont les phénols contenus par exemple dans l'huile essentielle de clou de girofle [31].
- Antivirales : les virus sont assez sensibles aux huiles essentielles à phénol et à monoterpénol. Plus d'une dizaine d'huiles essentielles possèdent des propriétés antivirales par exemple, les huiles essentielles de Ravintsara, ou l'huile essentielle de Cannelle de Ceylan [31].
- Antifongiques : les huiles essentielles utilisées pour leur propriétés antifongique sont celles citées précédemment cependant la durée du traitement sera plus longue. par exemple, les huiles essentielles de Cannelle, de Clou de girofle sont des antifongiques.

- Antiseptiques : les propriétés antiseptiques et désinfectantes sont souvent retrouvées dans les huiles essentielles possédant des fonctions aldéhydes ou des terpènes comme l'huile essentielle de *Eucalyptus radiata* [31].

II.4.2. Cicatrisantes

Les huiles essentielles cicatrisantes sont les huiles essentielles de Ciste (*Cistus ladaniferus*), de Lavande vraie (*Lavandula vera*), d'Immortelle (*Helichrysum italicum*), de Myrrhe (*Commiphora myrrha*). On utilise souvent un mélange de plusieurs huiles [32].

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTAL

MATIERES ET PROTOCOL EMPERIQUE

Après avoir donné quelques rappels théoriques sur les systèmes dispersés leur physico-chimie, les différents types de déstabilisation, leurs caractérisations, nous décrivons à travers la première partie de l'actuelle partie, les matières et les techniques expérimentales que nous avons utilisées dans le cadre de notre travail.

III.1. Introduction

La menthe pouliot est une plante endémique, très abondante en Algérie et largement utilisée comme condiment alimentaire. L'huile essentielle de la menthe pouliot présente quant à elle un important pouvoir anti-infectieux (antimicrobien, antifongique et antiseptique) et un aussi un effet cicatrisant intéressant, cela est dû à la présence d'une gamme de molécules qui agissent contre les agents infectieux notamment au niveau dermique [33].

Les crèmes et les émulsions sont des systèmes thérapeutiques très instables en raison des deux phases non miscible et thermodynamiquement instable.

D'où l'intérêt d'exploiter cette huile essentielle dans une formulation émulsionnée de type émulsion huile dans l'eau (H/E) d'intérêt thérapeutique.

L'objectif principal de ce travail est d'extraction de l'HE de la menthe pouliot et son utilisation dans la formulation d'une crème d'intérêt pharmaceutique et caractérisation rhéologique et pharmaco technique de cette dernière.

L'extraction de l'HE sera fait par la technique d'hydrodistillation assistée par micro-ondes l'huile essentielle récupérée sera caractérisée sur le plan physico-chimique. Puis nous entamons une formulation d'une crème à base de cette HE à travers la variation des facteurs de formulations et la caractérisation sur le plan rhéologique, microscopique et l'étude de stabilité en temps réel pour prédire la durée de stabilité de la crème.

Nos essais expérimentaux se sont étalés sur une durée de 4 mois. Ils ont été réalisés au niveau des structures suivantes :

- CRD SAIDAL centre de recherche et de développement (labo galénique) SAIDAL.
- Laboratoire de Contrôle Qualité (LCQ) Usine GUE DE CONSTANTINE Saidal.
- Département de génie des procédés, (labo 116,131) l'université de Blida-1 (laboratoire de chimie organique 131 ; laboratoire de recherche 116).

III.2.Matériels

III.2.1. Matières premières

a- Montanox 60

C'est le Monostéarate de polyoxyéthylène (20); sorbitane, appelé encore polysorbate 60 ou E 435. Est un liquide huileux ou semi gel de couleur marron jaunâtre ou jaunâtre. Le polysorbate 60 est une masse gélatineuse et un liquide clair au-dessus de 25°C avec une légère odeur caractéristique. C'est un tensio-actif non ionique utilisé comme agent émulsifiant, solubilisant et aussi comme agent mouillant.

Le polysorbate 60 est caractérisé par [34]:

- ✓ Formule brute $C_{64}H_{124}O_{26}$;
- ✓ HLB égale à 14.9 ;
- ✓ Masse moléculaire est de 1308.838 g/mol ;
- ✓ formule développée données par la figure suivante.

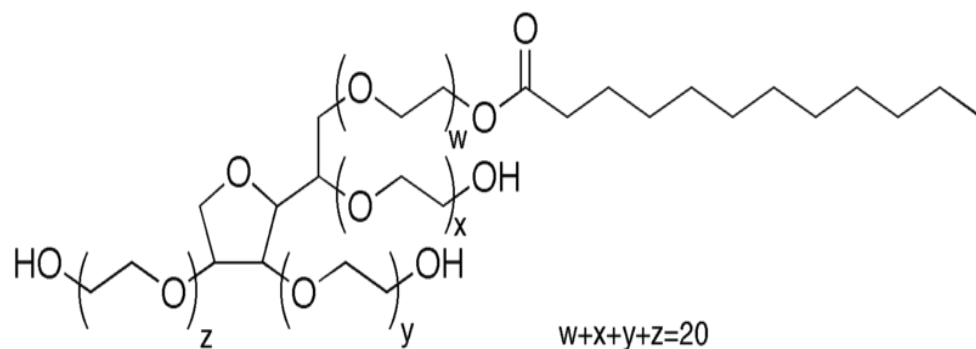


Figure III.1. Formule développée de montanox 60.

b- L'alcool stéarylique

L'alcool stéarylique est un alcool gras de texture cireuse qui entre dans la composition de nombreuses préparations cosmétiques (crèmes, lotions, produits moussants...). Il se présente sous la forme solide en flocons ou granules, blanc et a une faible odeur. C'est un tensio-actif non ionique quasiment insoluble dans l'eau.

L'alcool stéarylique est caractérisé par [34]:

- ✓ Formule brute $C_{18}H_{38}O$;
- ✓ HLB égale à 15.5 ;
- ✓ Masse moléculaire est de 270,4937 g/mol ;
- ✓ Sa formule développée est donné par la figure suivante:

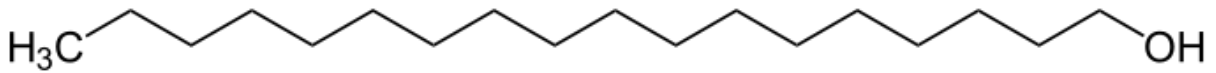


Figure III.2. Formule développée de l'alcool stearylique.

c- Huile de vaseline

Employée principalement comme excipient dans des formulations pharmaceutiques et cosmétiques topiques. Elle est employée comme:

- ✓ Solvant ;
- ✓ Lubrifiant ;
- ✓ Agent antistatique : réduit l'électricité statique, et empêche les cheveux ou les poils d'être électriques ;
- ✓ Emollient : Un émollient assouplit et adoucit la peau ;
- ✓ Conditionneur capillaire : Un conditionneur capillaire laisse les cheveux faciles à coiffer, souples, doux et brillants et/ou donne du volume, de la lumière, etc... ;
- ✓ Hydratant : Un hydratant augmente la teneur en eau de la peau et la maintient douce et lisse.

En fonction de ses propriétés telle que l'élasticité, la viscosité, le point de goutte ou la capacité d'absorber l'huile, la vaseline peut être utilisée comme régulateur de consistance ou stabilisateur d'émulsion [34].

d- Vaseline blanche

La vaseline ou gelée de pétrole est, comme la paraffine, un distillat de pétrole. Elle est formée essentiellement d'alcanes, de formule générale (C_nH_{2n+2}) . Elle est fluide à température ambiante. Pratiquement insoluble dans l'acétone, l'éthanol (95%), chaud ou froid, glycérine et eau; Soluble dans le benzène, le carbone, le disulfure, le chloroforme, l'éther, l'hexane et les huiles volatiles. Elle est utilisée:

- Dans des formulations pharmaceutiques topiques ;
- Dans les crèmes et les formulations dermiques et en tant qu'ingrédient dans les formulations de lubrifiants pour la confiserie médicamenteuse ;
- Dans les pansements non adhérents.

En outre largement utilisé dans le domaine cosmétique et dans certaines applications alimentaires [34].

e- Hypromellose (HPMC)

Abrégé de hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) E464, est un éther de cellulose, inerte, solide et se présente sous forme de poudre de couleur de blanche cassée légèrement à beige. Le composé forme des colloïdes solubles dans l'eau. Censé être non toxique, cet ingrédient est combustible et peut réagir vigoureusement avec des agents oxydants. Il est utilisé comme un modificateur de rhéologie (émulsifiant, épaississant) et comme rétenteur d'eau, utilisé dans nombreux domaines sa formule développée est présentée dans la figure suivante [33].

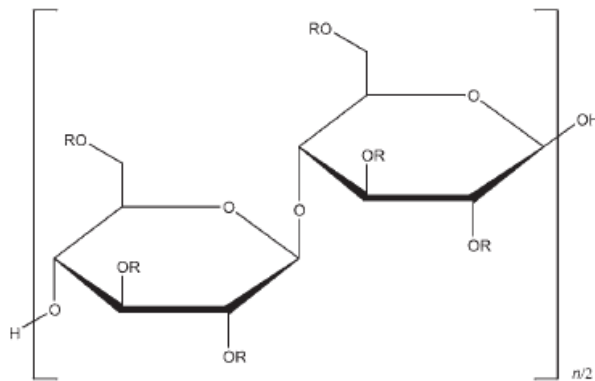


Figure III.3. Formule développée de l'HPMC.

f- Eau purifiée

C'est le constituant le plus utilisé, pour sa compatibilité, son absence de toxicité, ses propriétés solvants et diluants. Elle doit être distillée et déionisée, car certains ions peuvent causer des effets indésirables:

- ✓ Rancissement des huiles végétales et animales ;
- ✓ Déstabilisation des émulsions ;
- ✓ Colorations indésirables ;
- ✓ Développement de bactéries.

Pour les préparations injectables on lui fait subir une distillation spéciale pour libérer les résidus.

g- Huile de la menthe pouliot

Huile essentielle de la Menthe Pouliot est distillée à l'aide d'un procédé d'hydrodistillation par microondes au niveau de laboratoire.

III.2.2. Equipements

Tableau III.1 : Liste des principaux matériels utilisés.

Matériel	Modèle
Micro-ondes	SAMSUNG-800
Chromatogramme phase gazeuse (CPG) Colonne	GC-17A SHIMADZU FS-SE-30-CB-O.25 (apolaire).
Plaque chauffante agitatrice	Heidolph (MR Hei-Standard)
Agitateur à hélice	EURO-ST 20
Homogénéisateur	ULTRA-TURRAX T25
Centrifugeuse	Sigma 3-30k
pH-mètre	intoLab-pH Level 1
Microscope optique	MICRO AUSTRIA
Rhéomètre	Anton Paar (MCR 302)

III.3. Technique et Méthodes

III.3.1. Extraction à partir de la menthe pouliot

a- répartition géographique

La plante utilisée dans notre expérimentation a pour origine la région centre de l'Algérie, plus exactement à la pépinière de la ville de Blida située à un terrain montagneux (endroit humide) à une altitude de 600 à 700 m.

b- Récolte et conservation

Les feuilles sont récoltées le matin par temps ensoleillé. Elles sont séchées à l'ombre à une température maximale de 35° C.

c- Partie de la plante utilisée

La partie utilisée pour l'extraction est la feuille, ou parfois les tiges. Ceci a été orienté par la recherche bibliographique, menée par les travaux antérieurs confirmant en unanimité la présence des substances actives dans toutes les parties de la plante [23].

III.3.1.1. Méthode d'extraction assistée par micro-ondes

a-Principe de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes

Basée sur un principe relativement simple, l'extraction sans solvant assistée par microondes consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur micro-ondes sans ajout de solvant organique. Le chauffage de l'eau contenue dans la plante permet la rupture des glandes renfermant l'huile essentielle. Cette étape libère l'huile essentielle qui est ensuite entraînée par la vapeur d'eau produite par la matière végétale. Un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet la condensation du distillat, composé d'eau et d'huile essentielle, par la suite facilement séparable par simple décantation.

La quantité d'huile essentielle récoltée par un cycle d'extraction est très faible, elle avoisine 150 μ l (pour 250 g de matière), soit 0,6 ml/kg [20].

b- Appareillage

Le dispositif utilisé pour l'extraction de l'huile essentielle de la menthe pouliot, est celui par hydrodistillation assisté par micro-ondes. Cet équipement fonctionne pour des quantités à l'échelle laboratoire figure (III.4).

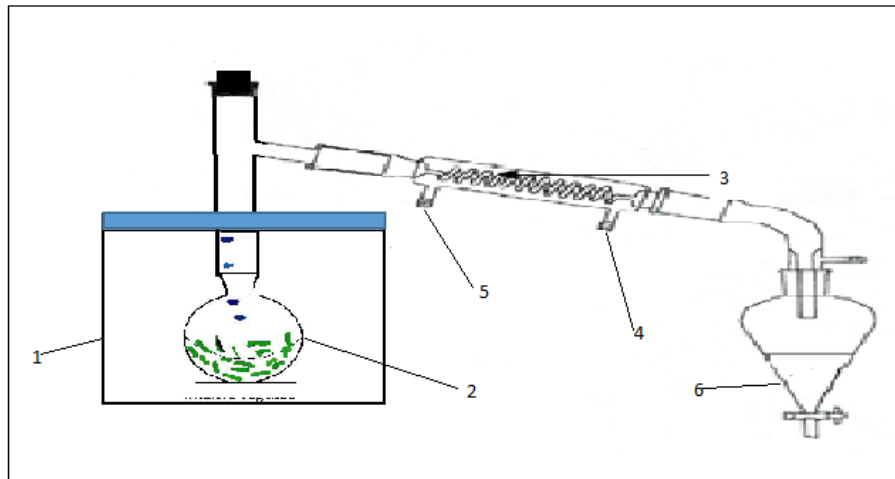


Figure.III.4. Dispositif de l'hydrodistillation assisté par micro-ondes.

- 1- Micro-ondes (Samsung 800).
- 2- Ballon chauffe 500 ml (contient de la matière végétale + eau distillé).
- 3- Réfrigérant serpentin.
- 4- Entrée de l'eau froide.
- 5- Vers le cryostat.
- 6- Ampoule décantation.

c- Mode opératoire

75g de matière végétale sont introduites avec l'ajout d'une quantité d'eau (100 ml) dans un réacteur de type ballon d'une contenance de 500 ml placé dans la cavité multimode du four micro-ondes cette opération sera conditionnée avec des paramètres Tableau (III.2).

Tableau III.2 : Détails des paramètres de l'extraction assistée par micro-ondes de M.Pouliot.

Paramètres	M.Pouliot
Masse végétale fraîche (g)	75
Puissance MICO – ondes appliquée (W)	450
Temps de chauffage (min)	5
Durée totale de l'extraction (min)	40

III.3.2. Préparation de la crème

Dans cette partie d'étude, nous allons nous intéresser à la mise au point d'une formule adaptée à l'extrait de la *Menthe Pouliot*.

Ainsi et dans ce contexte de travail, nous allons définir tout d'abord les facteurs clés de formulation qui constitueront les variables de contrôle à nos formules. Par la suite, la récolte de réponses physico-chimiques traduira l'évolution de chaque réponse étudiée en fonction des variables de contrôle définies au départ.

Cette étude s'inscrit dans une première démarche d'étude d'effet des différents facteurs de formulation, sur les réponses étudiées afin de déterminer le domaine expérimental optimal pour une crème de qualité.

III.3.2.1. Étude d'orientation

Dans le développement galénique pharmaceutique l'étape d'orientation présente un intérêt primordial et un préalable incontournable pour la formulation de tout type de médicament.

En effet c'est lors de cette étape qu'on définira la forme pharmaceutique choisie ainsi que le mode d'administration qui va avec la nature de l'actif.

Notre produit appartient aux systèmes émulsionnés de type h/e ou L/H largement reconnu pour leur biodisponibilité optimale aux formes topiques. En plus, des propriétés de protection qu'ils confèrent aux actifs vis-à-vis des agressions externes.

Le choix de telle forme est justifié tout d'abord par le site d'action de l'extrait de la *Menthe Pouliot*, censé agir au niveau de la partie externe de la peau en vue d'exercer un effet cicatrisant ; justifiant ainsi l'administration par voie topique.

III.3.2.2. formulation de l'émulsion

a- Les facteurs de formulation

Le facteur représente la variable de contrôle étudiée, trois facteurs sont identifiés dans notre étude expérimentale, leurs niveaux (domaine de variation) a été déduits de la bibliographie (Handbook of PHARMACEUTICAL EXCIPIENTS) [34] :

- ✓ pourcentage massique du l'alcool stearylique. Il varie entre [10-15].
- ✓ pourcentage massique du Tween 60. Il varie entre [1-2].
- ✓ pourcentage massique du l HPMC. Il varie entre [1-3].

b- Le procédé de fabrication

Un seul procédé a été utilisé lors de la préparation de l'ensemble des émulsions. Il repose à préparer séparément la phase huileuse et la phase aqueuse, chaque adjuvant a été introduit en fonction de sa polarité et solubilité, dans son solvant préférentiel. Ceci a été déterminé lors des essais préliminaires effectués :

- ✓ Le tensio-actif lipophile l'alcool stéarylique dans la phase huileuse ;
- ✓ Le tensio-actif hydrophile (Tween 60) et l'HPMC dans la phase aqueuse ;
- ✓ La vaseline blanche dans la phase huileuse.

Les étapes de préparation se résument en :

1^{ere} étape : Préparation de la phase aqueuse

En introduit dans un bécher en inox de capacité 250 ml l'eau distillée puis en rajoute le tensio-actif hydrophile (Montanox 60) avec le HPMC sous agitation mécanique jusqu'à dissolution parfaite. L'eau est portée par la suite à une température de 60 °C.

2^{ème} étape : Préparation de la phase huileuse

L'huile de vaseline est préchauffée à une température de 60 °C à laquelle le tensio-actif lipophile (alcool stéarylique) et la vaseline blanche sont additionnés au mélange précédent à la même température suivi d'une agitation mécanique jusqu'à homogénéité de mélange.

3^{ème} étape : Émulsification

Les deux phases, huileuse et aqueuse sont portées à une température de 60 °C, puis on procédera à l'émulsification, c'est-à-dire introduire progressivement la phase externe (phase aqueuse) dans la phase interne (phase huileuse) sous agitation rigoureuse à une vitesse avoisinant les 1000 tr/min, pendant 15 min. L'agitation est poursuivie jusqu'à refroidissement de l'émulsion (pendant 10 minutes) jusqu'à la température de 25 °C figure (III.5).

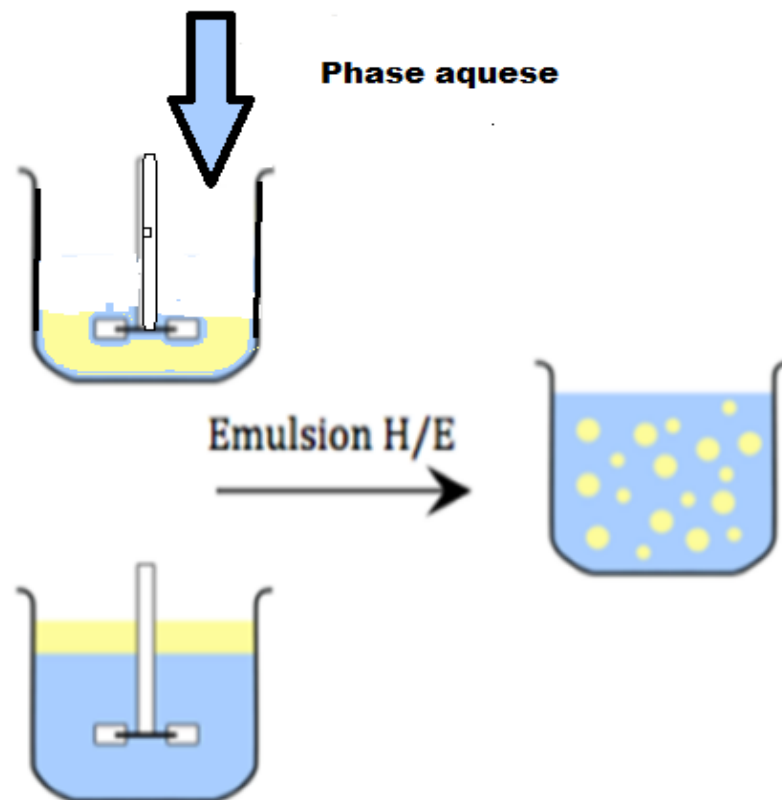


Figure.III.5. Schéma des étapes de l'émulsification.

III.3.3. Méthodes de Caractérisation

III.3.3.1. Caractérisation de l'huile essentielle de la menthe pouliot

a- 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 :

$$RHE = \frac{\text{Masse de l'HE obtenue}}{\text{Masse de la matière végétale fraîche utilisé}} * 100 \quad \dots\dots\dots (III.1)$$

b- Densité relative

Elle consiste à prélever à l'aide d'une micropipette un volume d'HE dans un petit flacon et de le peser avec une balance analytique de précision en prenant en considération le coefficient de correction de température, la même opération de pesé sera faite avec un prélèvement de l'eau et en faire peser le flacon sous vide, donc nous avons calculé la masse volumique de l'huile essentielle en utilisant la relation suivante [39] :

$$d = \frac{m_{HE} - m_{vid}}{m_{eau} - m_{vid}} \quad \dots\dots\dots (III.2)$$

Où :

m_{HE} : masse de l'huile essentielle.

m_{vid} : masse de flacon.

m_{eau} : masse d'eau.

c- 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 1g 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 [39] :

$$I_A = 5,61 * V/m \quad \dots\dots\dots (III.3)$$

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 (1 g).

d- Analyse chromatographique

L'analyse a été effectuée en utilisant un chromatogramme ; 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.3.3.2. Caractérisation de l'émulsion

a- 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 à vitesse constante (6000 tr/mn pendant 5 minutes).

b- Le pH

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

Cette mesure a été effectuée à l'aide d'un pH, équipé d'une électrode spéciale pour la mesure du pH des gels et des crèmes.

c- 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 avec un grossissement de $10 \times 100 = 1000$.

d- L'analyse sensorielle (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 03 critères suivants :

- ✓ 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) ;
- ✓ Douceur après application : la sensation d'une peau lisse après l'application de la crème sans qu'il y'ait une sensation d'excès de gras.

Chaque personne doit évaluer chaque critère par une remarque : excellent, bon, moyen et mauvais.

e- Etude du comportement rhéologique (teste d'écoulement)

Des courbes d'écoulement ont été déterminées en régime continu sous cisaillement variable, traduisant la contrainte de cisaillement τ (Pa) en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s^{-1}). Pour l'obtention de ces courbes, on fait varier la vitesse de cisaillement par pas logarithmique de 0,001 à 1000 s^{-1} , avec un nombre de point de mesure de 5 par décade, et un temps de mesure entre deux points successifs variant de 50 à 5s.

Les courbes d'écoulement issues de ce test sont ensuite modélisées par des modèles mathématiques qui représentent le comportement rhéologique des crèmes à l'aide du logiciel « STATISTICA » qui offre une multitude de technique de méthodes d'optimisation non linéaires se basant sur un calcul itératif.

Pour notre cas on a porté notre choix sur le modèle de Casson généralisé qui en dépit de ses nombreux paramètres présente une corrélation meilleure et des constantes exploitables au sens physique.

Ce modèle s'écrit comme suit :

$$\tau = \tau_0 + K.D^n + \mu_\infty.D \dots\dots\dots(III.4)$$

A la suite de la caractérisation rhéologique des émulsions, nous avons sélectionné les réponses retenues pour lesquelles les facteurs étudiés ont une influence significative :

- ✓ μ_∞ Viscosité à l'infini.
- ✓ K Indice de consistance.
- ✓ n Indice de structure.
- ✓ τ_0 Contrainte seuil.

CHAPITRE IV

PARTIE EXPERIMENTAL

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Extraction et caractérisation de l'huile essentielle de la menthe pouliot

IV.1.1. Rendement d'extraction de l'huile essentielle de la menthe pouliot

L'extraction de l'huile essentielle a été effectuée plusieurs fois, la condensation des produits de l'hydrodistillation 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 est d'une moyenne 0,3% a été obtenu pour toutes les essais effectuées. On remarque que le rendement obtenu est faible ce qui peut être due à la l'état de la plante (frais) la période de récolte de la plante. L'huile est conservée au réfrigérateur à l'abri de la lumière et à une température de 4°C.



Figure IV.1. L'huile essentielle extraire à partir de la M.Pouliot.

IV.1.2. Caractérisation de l'huile essentielle

IV.1.2.1. Caractérisation organoleptiques

Les caractéristiques organoleptiques de l'huile essentielle de la M.pouliot sont regroupées sur le tableau (IV.1).

Tableau IV.1 : Caractéristiques organoleptiques de l'huile essentielle de la menthe pouliot.

HE de la menthe pouliot	Aspect	Couleur	Odeur
	Huileux, fluide translucide	Légèrement jaunâtre	Caractéristique de la plante

IV.1.2.2. Densité relative

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 densité trouvée est de 0.933. La norme AFNOR 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 0.933, il y a lieu de suggérer que notre huile est de bonne qualité, cela peut être lié à l'endroit de la cueillette de la végétation de cette huile.

IV.1.2.3. Indice d'acide

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 la bonne conservation de l'essence (faible quantité d'acides libres) [35].

L'analyse de l'huile essentielle extraite au laboratoire donne une valeur de 0.827 mg de KOH / g d'HE).

Tableau IV.2 : Résultat de la caractérisation physico-chimique de l'huile essentielle « Menthe pouliot ».

Caractéristiques	HE extraite
Rendement (HE) (%)	0,3
Densité relative (d) à 20°C	0,933
Indice d'acide (I_A) (mg de KOH / g d'HE)	0,827

IV.1.2.4. Analyse chromatographique

Le profil chromatographique d'une huile essentielle, réalisé dans des conditions précises permet d'obtenir une estimation reproductible des teneurs en différents composés caractéristiques de l'échantillon par la méthode de normalisation. 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.

L'analyse d'HE de la Menthe Pouliot étudié, a été réalisée à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme CPG/DIF, munie d'une colonne polaire de type (FS-SE-30-CB-O.25), les conditions opératoires sont détaillées dans le chapitre III.

Les résultats de l'identification des constituants de l'huile essentielle de la Menthe Pouliot sont présentés dans le tableau (IV.3), ce dernier regroupe les données expérimentales suivantes :

- ✓ Les indices de rétentions mesurés et ceux de référence ;
- ✓ Les concentrations relatives des différentes molécules.

Nous avons reportés le chromatogramme de l'HE de la Menthe Pouliot étudié dans la figure (IV.2). D'après ces résultats, Le chromatogramme de l'huile essentielle obtenu, présente dix pics majoritaires séparés dont laquelle le pic le plus important donné avec un taux de 43.662% et un temps de rétention de l'ordre de 8.32 min tableau (IV.3) dans les conditions de manipulation.

L'identification des différents constituants de l'HE étudiée est réalisée à l'aide des indices de rétention donnée directement sur le chromatogramme, en comparaison avec ceux des composés de référence de la littérature.

Selon les études menées dans la littérature par :

- ✓ **Boukhebti et al** [36] qui ont travaillé avec la même plante la Menthe Pouliot de la région de Sétif, ont prouvé que le composé majoritaire et le plus important est le pulégone avec un taux de 38.815% suivi du composé de menthon avec un pourcentage de 19.240% tableau (IV.4).
- ✓ Quatorze populations tunisiennes de Menthe pouliot ont été évaluées par **Kaddem et al** [37] pour leur composition d'extrait par GC et GC / MS. Ils

ont été collectés dans différentes zones géographiques correspondant à leurs bioclimats. Il est à noter que des extraits, obtenus par macération à l'hexane à partir de plantes récoltées en Tunisie, possèdent une composition majoritaire par le pulégone avec un taux de 41,8%, suivi d'isomenthone 11,3%.

- ✓ Des résultats semblables ont été obtenus dans les travaux de **Bouchra et al** [38] au Maroc avec un taux de pulégone de 80.3%.

Une confirmation est apportée en comparaisons avec ceux des données de la littérature. Donc si on compare notre résultat qui sont montrés dans le tableau (IV.3) avec ceux de la littérature on peut suggérer que le composé majoritaire identifié pourrait être le pulégone avec un taux de 43.662%.

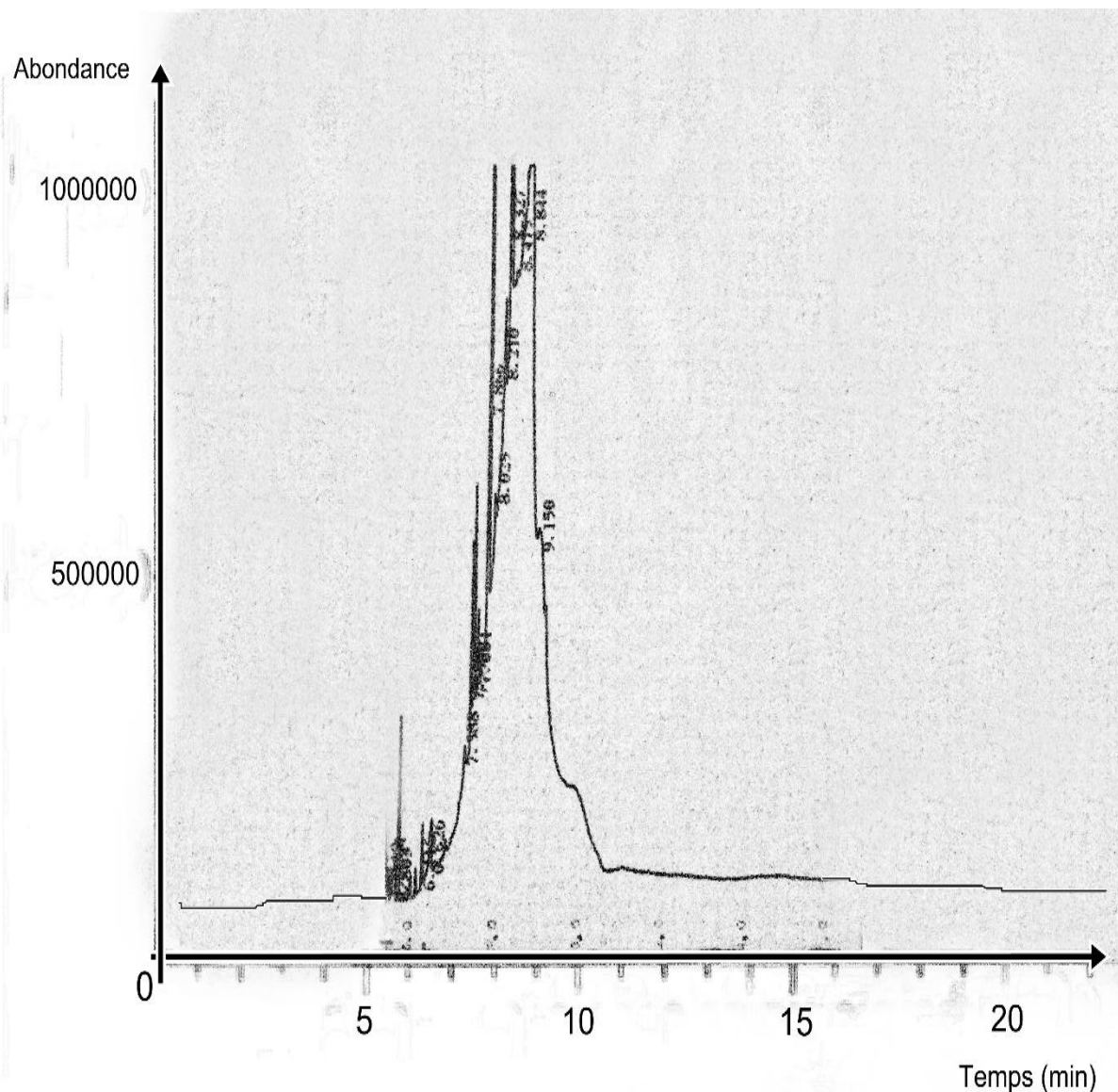


Figure IV.2. Chromatogramme de l'huile essentielle de la menthe pouliot.

Tableau IV.3 : les principales fractions détectées par GC.

Temps de rétention (min)	Taux (%)
1.769	5.547
7.866	5.077
8.21	5.896
8.327	43.662
8.475	5.773
8.844	22.997
9.15	6.036

L'analyse de menthes pouliots prélevées dans le nord-est de l'Algérie, révèle une huile riche en pulégone (39 %) et menthone tableau (IV.4).

Tableau IV.4. Composition chimique d'huiles essentielles dans le nord-est de l'Algérie (Sétif) [36].

Composé	Taux %
menthone	19.24
pulégone	38.81
isomenthone	6.09
pipériténone	16.53
pipéritone	6.35
limonène	4.29

IV.2. Formulation et caractérisation de la crème

IV.2.1. Formulation de la crème en absence en de l'huile essentielle de la menthe pouliot

Des essais de formulation vont nous permettre de choisir parmi une vaste palette de variables de formulation celle sur laquelle on va jouer pour fabriquer une émulsion présentant les critères de stabilité recherchés . 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. Pour notre cas on a choisi de varier trois variables qui sont :

- ✓ L'alcool stéarylique, il varie entre [10 – 15] %.
- ✓ L' HPMC, il varie entre [1-3] %.
- ✓ Le montanox 60, il varie entre [1-2] %.

Le balayage se fait sur des formulations sans principe actif, afin d'optimiser d'abord les quantités d'excipients.

Afin d'avoir une émulsion de type huile dans l'eau, le rapport phase aqueuse (ϕ_A) /phase organique (ϕ_H) doit être égale ou supérieur à 1. Nous avons proposé en se basant sur la bibliographie [39], le rapport, $\phi_A / \phi_H = 60/40$.

La série d'essais se compose de :

- **Phase huileuse** : qui est essentiellement de l'huile de vaseline (HV), la vaseline blanche (VB) et de l'alcool stéarylique (émulsifiant).
- **Phase aqueuse** : Elle est composée de l'HPMC, montanox 60 et de l'eau.

On fait varier uniquement les proportions de l'alcool stéarylique, HPMC et de Montanox 60.

Tableau IV.5 : Proportions et résultats de formulation de la crème sans principe actif 60/40.

Essais	ϕH			ϕA			Aspect
	A stéa %	VB %	HV	HPMC %	Monta %	Eau	
1	12,5	10	Qsp40%	1	1	Qsp 60%	Instable (séparation de phase)
2	12,5	10	Qsp40%	2	1,5	Qsp 60%	Homogène et stable
3	12,5	10	Qsp40%	3	2	Qsp 60%	Homogène et stable
4	10	10	Qsp40%	2	1,5	Qsp 60%	Homogène et stable
5	12,5	10	Qsp40%	2	1	Qsp 60%	Homogène et stable
6	15	10	Qsp40%	2	1,5	Qsp 60%	Homogène et stable

On remarque sur ce tableau qu'un seul de ces essais n'est pas stable, et pour les autres essais, ils sont tous stables visuellement mais on a remarqué que les essais 3, 4 et 5 présentent un meilleur aspect crémeux par rapport aux essais 2 et 6.

IV.2.2. Caractérisation de la crème en présence de l'huile essentielle de la menthe pouliot

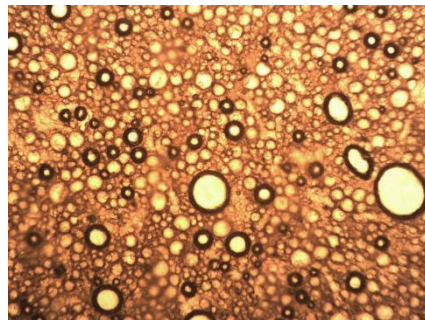
Dans cette deuxième partie du travail, on a ajouté un autre ingrédient naturel ; qu'il s'agit de l'huile essentielle de la Menthe Pouliot à (0.5%) dont la quel on a gardé les mêmes essais de préparation du crème de la première partie pour savoir quel est l'effet de cet ingrédient naturel sur la stabilité du crème.

IV.2.2.1. Aspect macroscopique

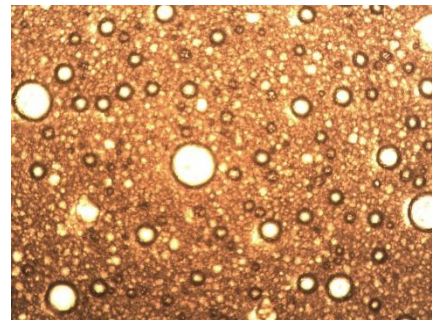
Toutes ces crèmes formulées avec la présence de principe actif (HE) sont macroscopiquement homogènes la consistance des formules 3 et 4 sont satisfaisantes par rapport aux autres essais. Ces crèmes sont caractérisées par une couleur blanche, avec une odeur celle de la plante menthe pouliot.

IV.2.2.2. Aspect microscopique

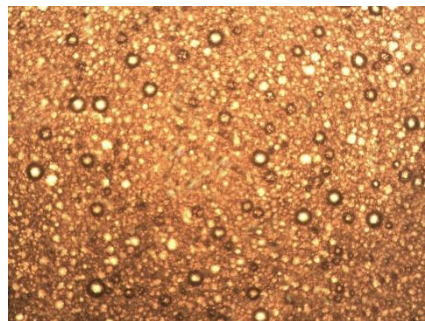
L'examen microscopique des crèmes formulées a été effectué après les procédés d'émulsification. Pour une meilleure dispersion de gouttelettes, l'échantillon est placé entre une lame et une lamelle. La figure (IV.3) représente les images microscopiques des crèmes préparés avec le principe actif avec un agrandissement x100.



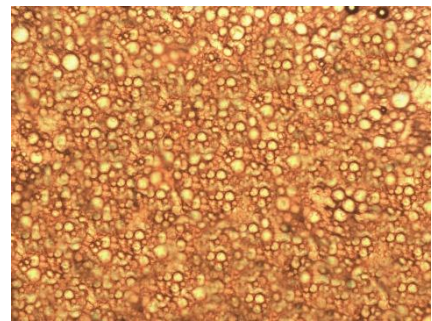
Essai 2



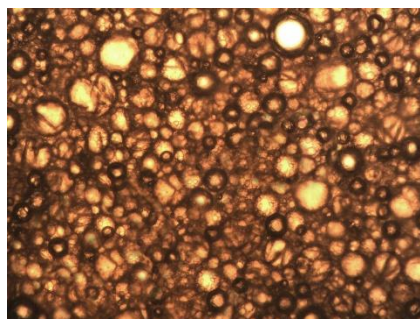
Essai 3



Essai 4



Essai 5



Essai 6

Figure IV.3. Aspect microscopique des crèmes préparées avec l'HE.

Les crèmes formulées 2, 3 et 6 sont caractérisées par des distributions de tailles de gouttelettes très similaires. Les photos montrent l'existence des deux populations caractérisée par de grosse et de petites gouttelettes. Cette polydispersité provoque des instabilités dans les systèmes à long terme à savoir le phénomène de coalescence.

Comparativement aux deux autres formulations 4 et 5 qui représentent une bonne dispersion des gouttelettes dans la phase continue. Les particules présentent une taille homogène, ce qui indique que le système est mono dispersé.

IV.2.2.3. Etude de Stabilité

➤ **Etude de stabilité accélérée par la technique de centrifugation**

Les crèmes formulées contenant le principe actif ont subi une centrifugation à une vitesse de 6000 tr/mn pendant 5 minutes. Ce test permet d'accélérer le vieillissement des échantillons et voir s'ils vont rester stables ou pas dans le temps.

Tableau IV.6 : Résultats de la stabilité des crèmes à la centrifugation.

vitesse de centrifugation 6000 trs/min	
Essai n°	Observation
2	légère séparation
3	légère séparation
4	stable
5	stable
6	légère séparation

D'après les résultats de la centrifugation nos crèmes présentent toujours une forme de stabilité sauf qu'on a une légère séparation de phase pour les crèmes 2, 3 et 6.

➤ **Test de stabilité au stockage à température ambiante (temps réel)**

Les formulations ont été soumises à une température de stockage environ 25 °C. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (IV.7).

Tableau IV.7 : Stabilité des formulations à températures ambiante durant 2 mois de stockage.

Température environ 25°C	
Essai n°	Résultats
2	stable pendant 4 semaines
3	stable pendant 7 semaines
4	stable
5	stable
6	stable pendant 6 semaines

Selon les résultats obtenus, on remarque que les formulations 3 et 4 sont les plus stables par rapport aux autres formulations puisqu'elles restent stables pendant plus que deux mois à température ambiante.



Figure IV.4. Aspect des crèmes préparées avec de PA après 2 mois de stockage à température ambiante.

IV.2.2.4. Mesure du pH

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 directe 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.8).

Tableau IV.8 : Tableau comparatif du PH.

Essai n°	pH en absence PA	pH en présence PA
2	6,4	6,1
3	6,2	6
4	5,7	5,5
5	5,8	5,7
6	6	5,9

D'après les résultats du Tableau (IV.8) 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).

IV.2.2.5. Test sensorielle

Une enquête comparative a été effectuée aux mêmes personnes interrogées (20 personnes) sur les produits formulés.

Les résultats de l'étude, relatives à un échantillon type (essai 4), sont représentés dans le tableau ci-dessous tableau (IV.9), et ceux des autres essais sont archivés en annexe B.

Tableau IV.9 : Fiche d'appréciation sensorielle de l'un des produits formulés.

	Excellent	Bon	Moyen	Mauvais
Texture	8	10	1	1
Étalement	6	12	4	-
Douceur	6	10	3	1
Pénétration	4	11	3	2

L'évaluation finale de chaque propriété sensorielle se fait en additionnant les pourcentages entre excellents et bons et les pourcentages entre moyens et mauvais.

D'après la fiche d'appréciation, nous constatons que 80% des personnes apprécient bien la douceur de la crème et 90% d'entre eux trouvent qu'elle s'étale facilement. En revanche, seulement 25% des évaluateurs (entre moyen et mauvais) pensent que la crème pénètre, 90% d'entre eux apprécient la texture de la crème.

La note moyenne pondérée attribuée à ce produit par l'ensemble des évaluateurs est de 83,75 /100.

IV.2.2.6. Résultats de la caractérisation rhéologique

L'intérêt de la rhéologie est devenu d'une grande importance, puisqu'elle nous renseigne sur la microstructure des systèmes au comportement complexe comme les crèmes.

Dans cette partie du travail, on s'intéresse à l'étude du comportement rhéologique des crèmes formulées afin de pouvoir choisir la formule optimale.

On a traité expérimentalement les différentes crèmes stables selon un type d'expérience : une analyse sous écoulement en dehors du régime linéaire.

Le résultat de l'étude rhéologique, relatives à un échantillon type (essai 4), est représenté dans la figure ci-dessous figure (IV.5), et ceux des autres essais sont archivés en annexe C.

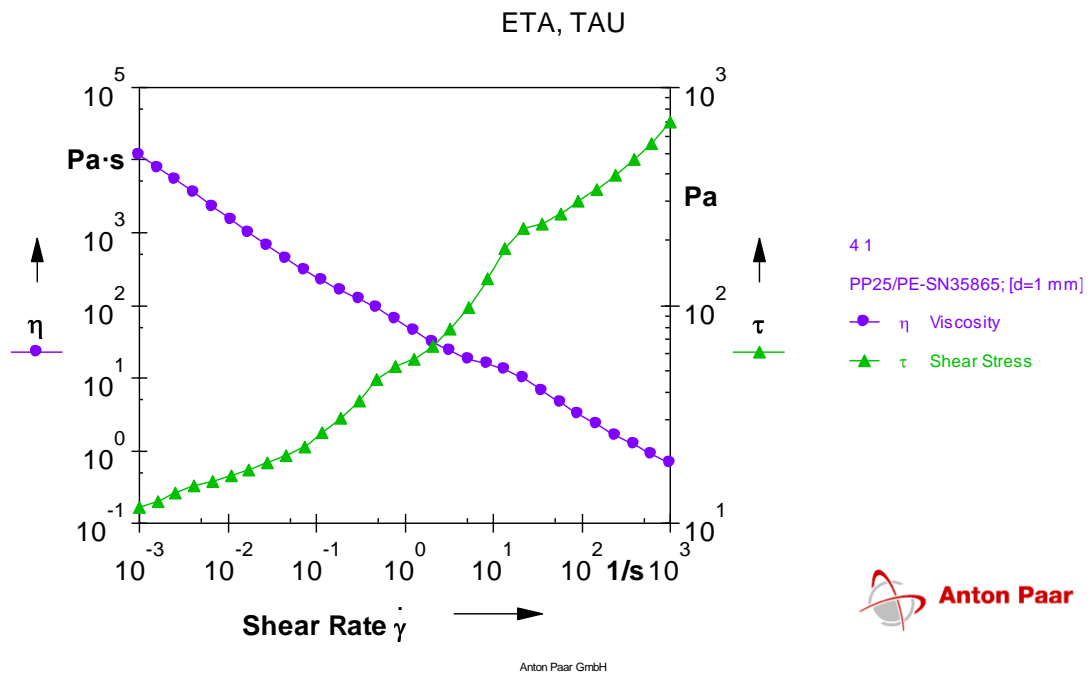


Figure IV.5. Résultat du test d'écoulement de l'essai 4.

- Dans ce cas d'écoulement, la viscosité apparente diminue avec l'augmentation de la vitesse de déformation de cisaillement.
- Le cisaillement provoque des phénomènes de rupture des liens physiques dont les cinétiques gouvernent l'évolution de la structure globale du système.
- Dans cette zone avec un fort cisaillement, lorsque la vitesse de déformation de cisaillement augmente, l'étalement et la dispersion des macromolécules dominent leur re-enchevêtrement.

a- Modélisation mathématique des courbes d'écoulement

Le modèle choisi en fonction de l'allure des courbes d'écoulement est parmi les modèles qui prédisent ce type de comportement et pour lequel les paramètres statistiques sont intéressants. Pour notre cas nous avons opté pour le modèle de casson généralisé.

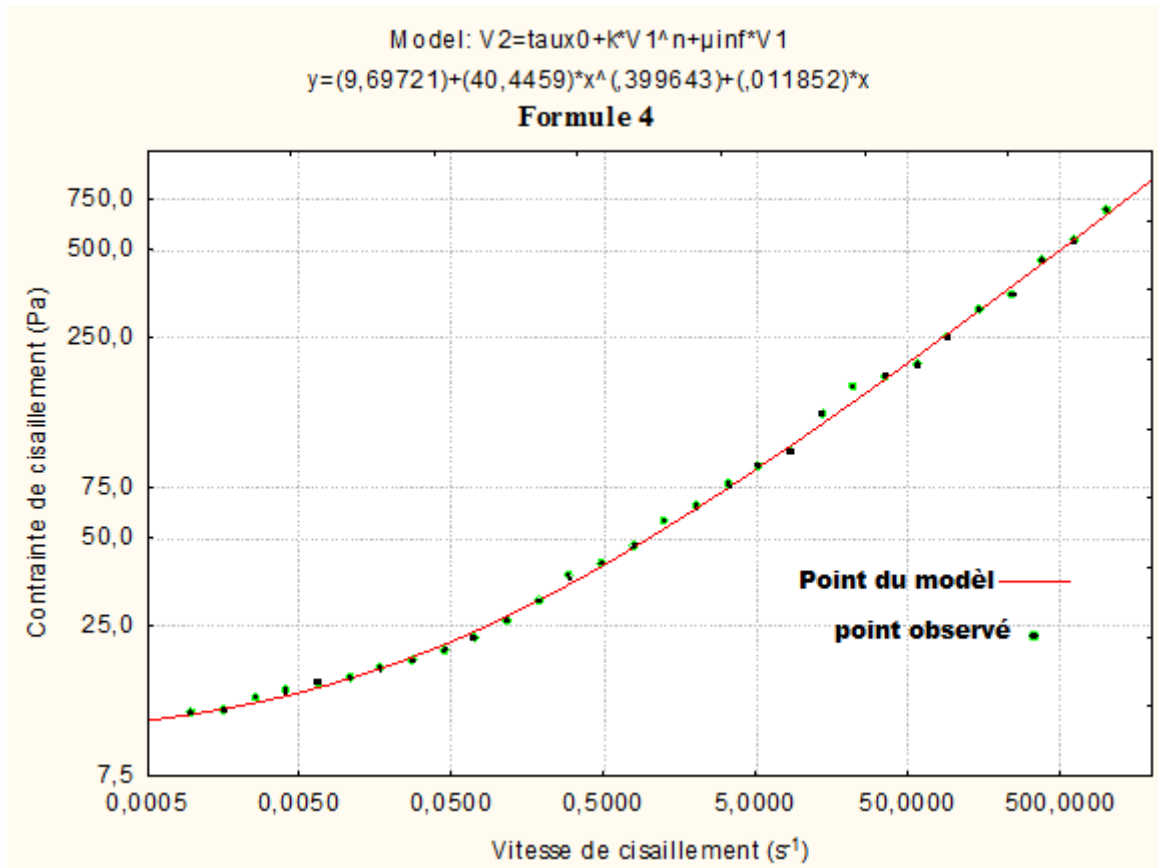


Figure IV.6. Variation de contrainte de cisaillement en fonction de vitesse de cisaillement de l'essai 4.

On remarque dans cette représentation qui a été donnée on double échelle logarithmique, un comportement asymptotique tend vers une constante différente de zéro lorsque la vitesse de cisaillement tend vers zéro ceci implique la présence d'une contrainte seuil et dans cette valeur le fluide se comporte comme un solide si la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil (τ_0). Au-delà de cette contrainte seuil, ils commencent à s'écouler.

Egalement en remarque un comportement linéaire lorsque la vitesse de cisaillement tend vers l'infinie ce qui impose que l'essai se comporte comme un fluide newtonien à l'infinie d'une viscosité constante.

Afin de faire ressortir de ces grandeurs caractéristiques nous avons ajusté les courbes d'écoulement à modèle de casson d'écriture :

$$\tau = \tau_0 + K.D^n + \mu_\infty.D$$

D'ou :

- μ_∞ Viscosité à l'infini.
- K Indice de consistance.
- n Indice de structure.
- τ_0 Contrainte seuil.

Donc après avoir réalisé des ajustements par le logiciel STATISTICA. En représente les valeurs de ces paramètres dans le tableau (IV.10).

Tableau IV.10 : Paramètres rhéologiques calculés à partir de modèle cité pour les formules étudiées.

Essai n°	Contrainte seuil (Pa)	Viscosité à l'infini (Pa.s)	Indice de consistance	Indice de structure	Coefficient de corrélation (R2)
2	2,14	0,16	5,869	0,631	0,997
3	12,39	0,313	23,707	0,3662	0,998
4	9,69	0,0118	40,44	0,399	0,998
5	12,33	0,098	36,96	0,41	0,997
6	2,94	0,083	6,289	0,627	0,996

Au vu des résultats de la modélisation expérimentale des courbe d'écoulement des crèmes obtenues, on remarque que :

- la présence de la contrainte seuil dans toutes les formule elle est dû à l'HPMC qui provoque la formation d'un réseau tridimensionnel donc sa variation dans le domaine d'étude n'a pas impacté l'augmentation de la contrainte seuil mais a assuré la présence d'une contrainte seuil avec une concentration minimale de 1% d'HPMC et avec 2% en assure une valeur optimale de la consistance.
- Le coefficient de corrélation pour l'ensemble des essais est proche de 1 ce qui démontre la représentativité du modèle par apport au comportement des crèmes.

- En ce qui concerne l'indice de consistance , nous remarquons que ce dernier varie en fonction de la quantité de l'agent viscosifiant utilisé (HPMC) plus ce dernier est important plus la consistance est élevée 2% pour les essais 5 et 6, néanmoins pour l'essai 3 ou la quantité du viscosifiant est de 3% l'indice de consistance est plus faible avec une légère séparation de phase ; ceci peut être expliqué par la quantité en excès de l'agent viscosifiant HPMC qui au-delà de 2% contribue à la déstabilisation du système par séparation de phase.

- cet indice de consistance peut être pris comme un paramètre de prédiction de stabilité de ce type de crème.

CONCLUSION GENERALE

L'utilisation des substances naturelles issues des plantes dans les formulations pharmaceutiques ou cosmétiques en vue de procurer une action thérapeutique (action anti bactérienne ou cicatrisante etc.) pour un produit pharmaceutique, ou une amélioration du confort (antipelliculaire, hydratation de la peau etc.) dans le cas d'un produit cosmétique, est d'une valeur ajoutée sure tant sur le plan efficacité que sur le plan économique, puisque l'abondance et la richesse des produits issus de la nature confère aux différentes industries une originalité et une nouveauté sans équivoque.

Le but recherché à travers notre travail est la valorisation de la matière première naturelle locale (l'huile essentielle de la menthe pouliot) dans la formulation d'une crème cicatrisante et antifongique destinée à l'usage externe de la peau.

Pour atteindre l'objectif visé, nous avons procédé à l'extraction de l'huile essentielle de la menthe pouliot par la méthode de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes. Cette méthode présente de nombreux avantages en l'occurrence l'obtention de l'huile essentielle en peu de temps et en grande quantité. Par la suite nous avons utilisé cette dernière comme un principe actif dans la formulation d'un topique médicamenteux d'une forme galénique sélectionnée.

Des essais de formulation nous ont permis de choisir parmi une vaste palette de variables de formulation celle pour laquelle on va opter pour fabriquer une émulsion présentant les critères de stabilité recherchées. Le choix des ingrédients a été fait de telle sorte que le produit à formuler contiennent un minimum de produits.

Suite aux résultats de la caractérisation rhéologique, dans le domaine linéaire et sous écoulement, et après une étude sensorielle, il a été possible de sélectionner une formulation optimale. Cette dernière étant stable et se rapprochant des propriétés rhéologiques du modèle choisi, elle est composée de 10% de la vaseline blanche, de 10% de l'alcool stéarilyque, de 40% d'huile de vaseline, de 2% de l'HPMC, de 1.5% de Montanox 60 et de 0.5% de l'huile essentielle de la menthe pouliot avec un rapport phase huileuse/ phase aqueuse 40/60.

La formulation optimale présente une stabilité intéressante dans le temps de l'ordre de plus de deux mois.

Cependant, notre étude n'a pas pu être approfondie, à cause des moyens limités dont disposent les laboratoires de notre département et aussi au vu des moyens qui nous ont été accordés par le CRD de Sidal selon les imprévus causés par le déménagement des services CRD vers un autre site. En effet notre produit nécessite des tests micro biologique et dermatologiques approfondis afin de prouver l'effet anti microbien et cicatrisant que peut offrir cette crème au niveau dermatologique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] J.Poré. « Les dispersions aqueuses ». Ed Le Cuir, Neuilly. 1976.
- [2] P. Becher « Émulsions : theory and practice 2e ed ». reinhold Publishing corp. 1965.
- [3] O. Doumeix Joël Cnokaert Françoise G «Opérations unitaires en génie biologique bi o l o g i e t e c h n i q u e » CNDP-CRDP
- [4] J.Poré. « Émulsions, microémulsions, émulsions multiple ». Ed. Techniques des industries. 1998.
- [5] P. Brochette « Émulsification : élaboration et étude des émulsions [J 2 150] ». Techniques de l'ingénieur, traité Génie des Procédés. 1999.
- [6] B. Abismail and al « Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability ». Ultrasonics sonochemistry. 1999.
- [7] P. Mills et P. Sanaber « Europhys ». Lett. 1995.
- [8] (S.E.) Friberg et J.Yang « Emulsions and Emulsion stability». Marcel Dekker.1996.
- [9] J.M. Dimeglio « Les états de la matière ». Nathan. 1998.
- [10] F.Puisieux et M.Seiller. « Galenica 5 : Les systèmes dispersés ». Édition Lavoisier. 1983.
- [11] M.Poux et Cancelier (J-P.) « Procédés d'émulsification : Techniques et appareillage [J 2 153] ». Techniques de l'ingénieur. 1999.
- [12] K Suzuki, and al « Preparation of corn oil/water and water/corn oil emulsions using PTFE membranes». Food Sci. Technol. 1998.
- [13] M. Deluca, C. Vaution, A. Rabarron et M. Seiller. « Classification et obtention des émulsions multiples. STP-PHARMA 1988.
- [14] C. Larpent. « Tensioactifs [K 342] ». Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques.1999.
- [15] J. Garner. « Huiles Essentielle [K 345] ». Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques. 1999.

- [16] Par Nessie, «LES DIFFÉRENTES VARIÉTÉS DE MENTHES» ; article leslitseescitronnees.com, 2013.
- [17] S. Sutour, « Etude de la composition chimique d'huiles essentielles et d'extraits de menthe de Corse et de Kumquats » thèse de doctorat en sciences, Chimie. Université de Corse, 2010. Français.
- [18] sante.toutcomment.com/article/quels-sont-les-bienfaits-de-la-menthe-pouliot-
- [19] B. Meyer-Warnod. « Parfum. Flavor ». 1984.
- [20] Croteau R.,Kutchan, T.M., Lewis, N.G. 2000. Natural products (secondary metabolites), in Biochemistry and Molecular Biology of Plants (eds B. Buchanan, W. Gruissem, and R. Jones),American Society of Plant Biologists, Rockville, MD, USA, pp. 1250–1268)
- [21] Carson C. F. et. Hammer K. A., 2011. Chemistry and Bioactivity of Essential Oils. In Thormar H. Lipids and Essential Oils as Antimicrobial Agents. United Kingdom: John Wiley ET Sons Ltd. pp. 204-238).
- [22] Girard G. « Les propriétés des huiles essentielles dans les soins bucco -Dentaires d'hier a au jour d'hui : Mise au point d'un modèle préclinique de lésion buccale de type aphte pour tester les effets thérapeutiques des huiles essentielles ». Thèse de doctorat en pharmacie. Université Henri Poincare - Nancy 1. 100 p. 2010
- [23] 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).
- [24] Olle M. and Bender I., « The content of oils in Umbelliferous crops and its formation. » Agronomy Research,8 (3), pp.687-696). 2010
- [25] Aprotosoiaie A.C., Spac A.D., Hancianu M., Miron A., Tanasescu V.F., Dorneanu V.,Stanescu U. « The chemical profile of essential oils obtained from fennel fruits (Foeniculum vulgare Mill.) ». FARMACIA, 58 (1). pp. 46-54). 2010.
- [26] ULMANN's ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY sixth edition. WILEY VCH. Release 2002.
- [27] Belaïche, P. « Traité de phytothérapie et d'aromathérapie. L'aromatogramme. Tome1. Ed. Maloine S.A., Paris, 204 p.). 1979
- [28] Ferhat M.A., Meklati B.Y., Chemat F. Citrus d'Algérie : « les huiles essentielles et leurs procédés d'extractions » .Ed. Office des publications universitaires, Alger. 157 p.). 2010

- [29] Roux D. « Conseil en aromathérapie ». 2^{ème} Ed. Pro-Officina., 187 p.) 2008.
- [30] Kaufmann B. et Christen P. « Recent extraction techniques for natural products: Microwaveassisted extraction and pressurised solvent extraction ». *Phytochem. Anal.*, 13, pp.105-113, 2002.
- [31] Purchon N, « la bible de l'aromathérapie », Edition Marabout. France 2001.
- [32] Willem J.P, « le guide des huiles essentielles pour vaincre vos problèmes de santé », Edition LMV, 2002.
- [33] Belghazi et al, « Extraction et analyse par chromatographie en phase gazeuse de l'huile essentielle de la Menthe pouliot Test antifongique » fr.scribd.com ; document, Biochimie et Santé, Congrès de Biochimie. Casablanca, 9, 10 et 11 Mai 2002.
- [34] Handbook of Pharmaceutical Excipients. Sixième édition.
- [35] Kanko C, et al. « Étude des propriétés physico-chimiques des huiles essentielles de *Lippiamultiflora*, *Cymbopogon citratus*, *Cymbopogon nardus*, *Cymbopogon giganteus* ». *Comptes rendus Chimie* 7 (2004) 1039–1042.
- [36] H. Boukhebti et al, «Chemical composition and antibacterial activity of *Mentha pulegium* L. and *Mentha spicata* L. essential oils». *Scholars Research Library Der Pharmacia Lettre*, 2011: 3 (4) 267-275.
- [37] M.Mkaddem et al, «Variability of Volatiles in Tunisian *Mentha pulegium* L.(Lamiaceae) » *Journal of Essential Oil Research* Volume 19, 2007 Taylor & Francis - Issue 3.
- [38] Ch. Bouchra et al, «Chemical composition and antifungal activity of essential oils of seven Moroccan Labiatae against *Botrytis cinerea* Pers: Fr. » *sciencedirect, Journal of Ethnopharmacology*. Volume 89, Issue 1, 2003, Pages 165-169.
- [39] H. Pierantoni, initiation à la cosmétologie pour une meilleure connaissance des produits de beauté, ed, les nouvelles esthétiques, paris (1980).
- [40] Normalisation interne de la société Sidal.

Annexe A

NOTION SUR LA RHEOLOGIE

La connaissance des propriétés rhéologiques des émulsions est de la plus haute importance car, le plus souvent, le champ d'application d'une préparation dépendra de sa consistance.

Il est généralement admis que les mesures rhéologiques sont parmi les plus sensibles pour apprécier globalement les changements qui se produisent au sein des émulsions au cours leur conservation.

Ces mesures, reflètent en effet, les modifications de caractéristiques physiques fondamentales, telle que la taille des particules dispersées, leur distribution et leur état d'agrégation, qui traduisent la stabilité d'un système émulsionné.

Enfin, dans de nombreux cas, ces mesures permettent d'interpréter les mécanismes moléculaires ou particuliers responsables du comportement rhéologique observé.

1. Grandeurs utilisés en rhéologie

1.1. Mouvement laminaire de cisaillement

Un mouvement laminaire de cisaillement est un mouvement au cours duquel le matériau présente une structure en lamelles, en couches adjacentes, d'épaisseurs infiniment minces ; la déformation du matériau s'effectue par un glissement relatif des différentes couches les unes sur les autres, sans qu'il y ait de transfert de matière d'une couche à l'autre ; c'est un mouvement strictement ordonné et stratifié qui se produit sans brassage du matériau et sans variation de son volume.

1.2. Contrainte de cisaillement (τ)

Soit une force F appliquée à une surface A , l'interface entre une plaque et un liquide sous-jacent, cette force F va provoquer un écoulement dans la couche liquide. La rapidité de cet écoulement est subordonnée à la résistance interne du liquide, c'est à dire à sa viscosité. La contrainte tangentielle de cisaillement τ est une grandeur dynamique est alors définie comme étant le rapport de la force F à la surface A .

$$\tau = F / A$$

Elle s'exprime en Pascal, ou en N/m^2 dans le système MKSA.

1.3. Déformation et Vitesse de déformation

Ce sont deux grandeurs cinématique fondamentales, qui décrivent le mouvement du matériau dans l'espace, au cours du temps, indépendamment des contraintes qui lui ont données naissance.

1.3.1. Déformation de cisaillement γ

Dans le cas particulier d'un mouvement laminaire de cisaillement présentant la symétrie plane ou le matériau est cisailé entre deux plans parallèles, l'un mobile, l'autre fixe (fig.1). Considérons les particules de matière qui se trouvent au temps origine $t = 0$, dans une certaine section droite. A un instant t postérieure, chaque particule de matière aura parcourue la distance $u(x, t)$ ou x , distance séparant la particule de matière du plan solide inférieure, permet de repérer les différentes couches planes du matériau.

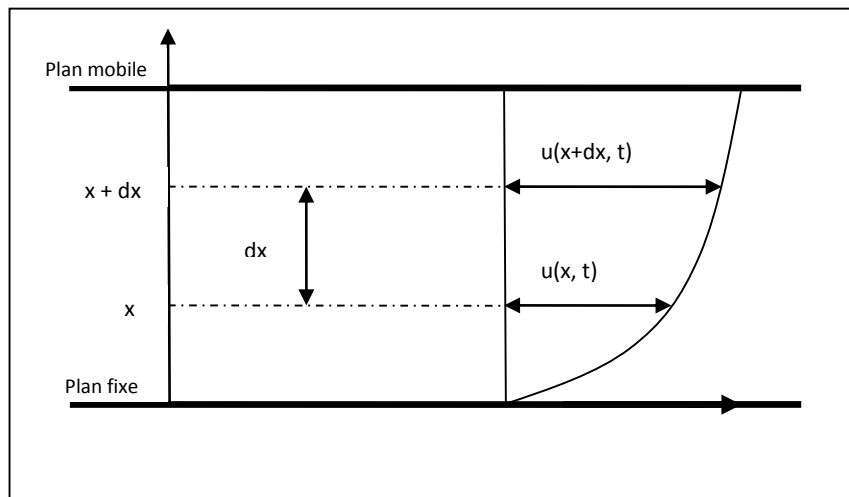


Figure 1. Profil de déplacement des couches des fluides.

On définit la déformation de cisaillement par la relation

$$\gamma(x, t) = \frac{du(x, t)}{dx}$$

La déformation de cisaillement γ est une grandeur sans dimension.

1.3.2. Vitesse de cisaillement

Si l'on soumet un matériau fluide à des contraintes il va se déformer. Si l'on considère le temps que met la déformation à se produire, on définit la vitesse de cisaillement D comme étant la dérivée par rapport au temps de la déformation de cisaillement ; c'est une vitesse de déformation.

$$D = \frac{d\gamma}{dt}$$

Elle a par conséquent les dimensions de l'inverse d'un temps et s'exprime en s^{-1} .

1.4. Équation Rhéologique d'état, Rhéogrammes

1.4.1. Équation Rhéologique d'état

Il existe en rhéologie une relation entre la déformation de cisaillement γ et la contrainte de cisaillement τ , c'est la relation qui dépend des propriétés et de la nature du matériau, cette relation s'écrit :

$$\gamma = f(\tau)$$

1.4.2. Rhéogrammes

Ce sont des courbes qui traduisent graphiquement l'équation rhéologique d'état. Les rhéogrammes les plus fréquents utilisés sont :

- Les graphes τ, γ . À pression et température extérieures constantes.
- Les graphes τ, D . À pression et température extérieures constantes.
- Les graphes γ, t . À pression et température extérieures constantes. La contrainte τ appliquée est maintenue constante.
- Les graphes D, t . À pression et température extérieures constantes. La contrainte τ appliquée est maintenue constante.
- Les graphes τ, t . À pression et température extérieures constantes, lorsqu'une déformation γ ou une vitesse de cisaillement D est imposée à $t = 0$, et maintenue constante.

1.5. La viscosité

La viscosité caractérise l'aptitude d'un fluide à s'écouler. Sa connaissance conditionne le sort du produit quant à sa stabilité et son utilisation.

À l'échelle microscopique, la viscosité se manifeste par la résistance des particules colloïdales figurant dans le système dispersé à son écoulement.

Les principaux paramètres dont dépend la viscosité d'un fluide sont : la température, la concentration, la Pression, le Temps, la contrainte de cisaillement.

1.5.1. Définitions des différentes viscosités

a. Viscosité absolu η

Elle est définie par la relation :

$$\eta = \frac{\tau}{D}$$

Où η : n'est fonction que de la température et de la pression extérieure. Son unité est le Pascal Seconde (Pa.s) dans le système MKSA.

b. Viscosité apparente η_{app}

Par analogie avec les fluides Newtoniens, on introduit la notion de la viscosité apparente η_{app} comme étant le rapport entre la contrainte de cisaillement τ et la vitesse de cisaillement D correspondante, où η_{app} est une fonction de la température T et de la pression extérieure, mais aussi de la contrainte de cisaillement τ , ou encore, selon un point de vue tout à fait équivalent, de la vitesse de déformation de cisaillement D .

c. Viscosité cinématique

Ce coefficient est défini par la relation suivante :

$$\nu = \mu / \rho$$

Où ρ est la masse volumique du fluide. Son unité est le m^2/s dans le système MKSA.

d. Viscosité relative μ_r

Elle est donnée par la relation :

$$\mu_r = \mu / \mu_s$$

Avec μ : Viscosité dynamique. ; μ_s : Viscosité du solvant.

Elle est définie comme étant la viscosité d'un liquide donné par rapport à celle d'un autre liquide de référence.

2. Classifications des fluides réels en fonction de leur comportement rhéologique

L'état fluide est caractérisé par deux principaux types de comportement rhéologiques suivant la nature des paramètres qui influent sur l'aspect de la courbe d'écoulement :

- Les fluides indépendants du temps.
- Les fluides dépendants du temps.

2.1. Les fluides indépendants du temps

Ce sont des fluides pour lesquels existe une relation biunivoque entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement.

Leur comportement rhéologique est indépendant de la durée d'application de la contrainte.

Leur équation en générale s'écrit :

$$\tau = f (D)$$

Cette catégorie de fluides est subdivisée en :

- Fluides Newtoniens au comportement indépendant du temps ;
- Fluides non Newtoniens au comportement indépendant du temps.

2.1.1. Les Fluides Newtonien

Ces fluides sont caractérisés par une relation proportionnelle entre la contrainte de cisaillement τ et la vitesse de cisaillement D . cette équation s'écrit :

$$\tau = \mu . D$$

Avec μ : Viscosité dynamique ou absolue du fluide (Pa.s)

La viscosité dynamique μ est indépendante de la vitesse de cisaillement. Elle ne dépend que de la température, de la pression et de la nature de fluide.

Le rhéogramme d'un tel comportement est une droite qui passe par l'origine (fig.2).

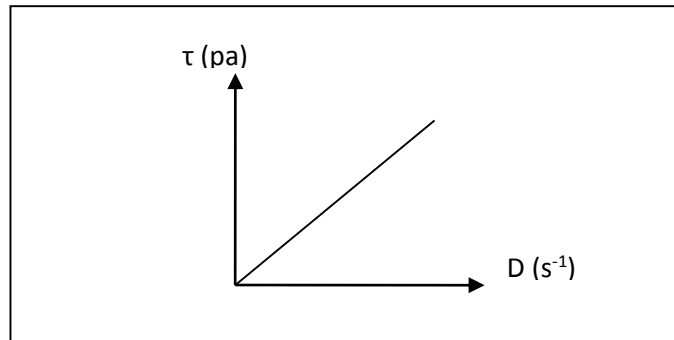


Figure 2. Rhéogramme d'un fluide newtonien.

2.1.2. Les fluides non Newtonien

Les fluides non Newtonien au comportement indépendant du temps sont caractérisés par une relation générale de type :

$$\tau = \eta_{app} D$$

Avec η_{app} : Viscosité apparente dépendante de la vitesse de cisaillement en (Pa.s)

Les raisons du caractère non Newtonien d'un fluide sont liées à la taille des particules, leur concentration dans la phase continue, leurs formes, leurs natures et leur aptitude à la déformation ou bien la réactivité physicochimique de la phase continue notamment dans le cas des suspensions colloïdales.

On distingue deux catégories principales de fluides non newtoniens au comportement indépendant du temps : les fluides à comportement rhéofluidifiant et ceux à comportement rhéoépaississant.

- **Les fluides à comportement rhéofluidifiant** Dans le cas de ce type de fluide, en écoulement, la viscosité apparente diminue avec l'augmentation de la vitesse de déformation de cisaillement (fig.3), et le rhéogramme présente une courbure concave (fig.4).

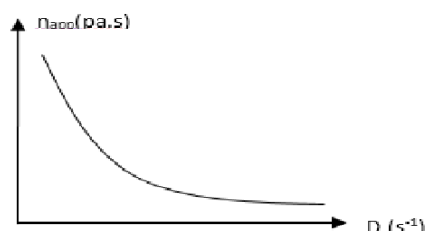


Figure. III.3. courbe de viscosité d'un fluide rhéofluidifiant

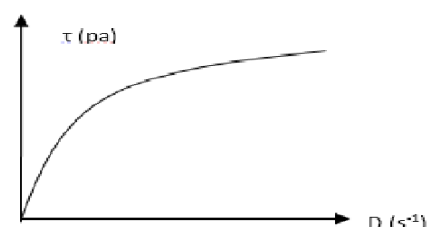


Figure. III.4. rhéogramme d'un fluide rhéofluidifiant

▪ **Les fluides à comportement rhéoépaississant ou dilatant**

Le comportement rhéoépaississant se traduit par une augmentation de la viscosité apparente avec l'accroissement du cisaillement (fig.5). Le rhéogramme d'un tel comportement présente une convexité de la courbure (fig.6).

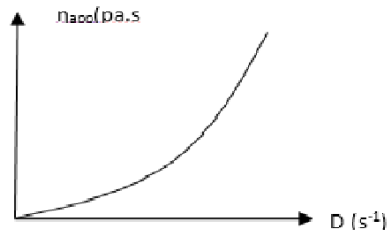


Figure. III.5. Courbe de viscosité d'un fluide rhéoépaississant

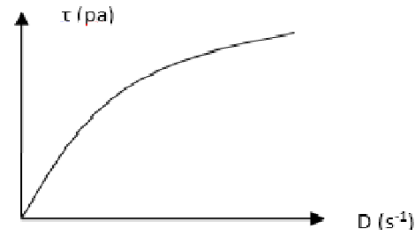


Fig. III.6. Rhéogramme d'un fluide rhéoépaississant

Ce type de comportement a été initialement mis en évidence sur des suspensions de forte teneur en solide. Parmi les fluides dilatants on peut citer les dispersions très concentrées, des solutions d'amidon ou certains polymères dits PVC (polychlorure de vinyle).

▪ **Les fluides plastique à contrainte seuil**

Ils sont caractérisés par une contrainte de cisaillement seuil τ_0 en dessous de laquelle l'écoulement n'est pas possible.

La contrainte seuil est l'une des valeurs des contraintes pour laquelle on a la fin du domaine de déformation élastique réversible et le début du domaine de déformation viscoélastique /visqueux irréversible.

2.2. Les fluides dépendants du temps

On distinguera trois catégories de fluides dépendants du temps :

- Les fluides thixotropes ;
- Les fluides rhéopexes ;
- Les fluides viscoélastiques.

Annexe B

Résultats de l'analyse sensorielle des essais 2, 3, 5 et 6

Essai 2				
moyenne= 50/100	excellent	bon	moyen	mauvais
Texture	5	5	7	3
Étalement	5	6	8	1
Douceur	4	6	7	3
pénétration	4	5	5	6

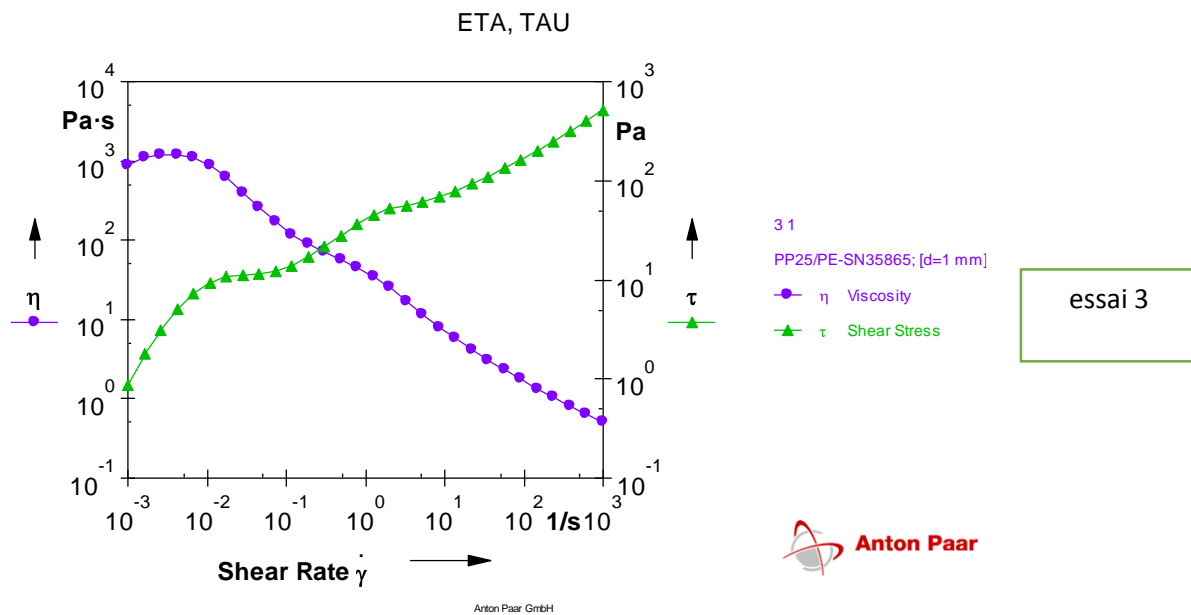
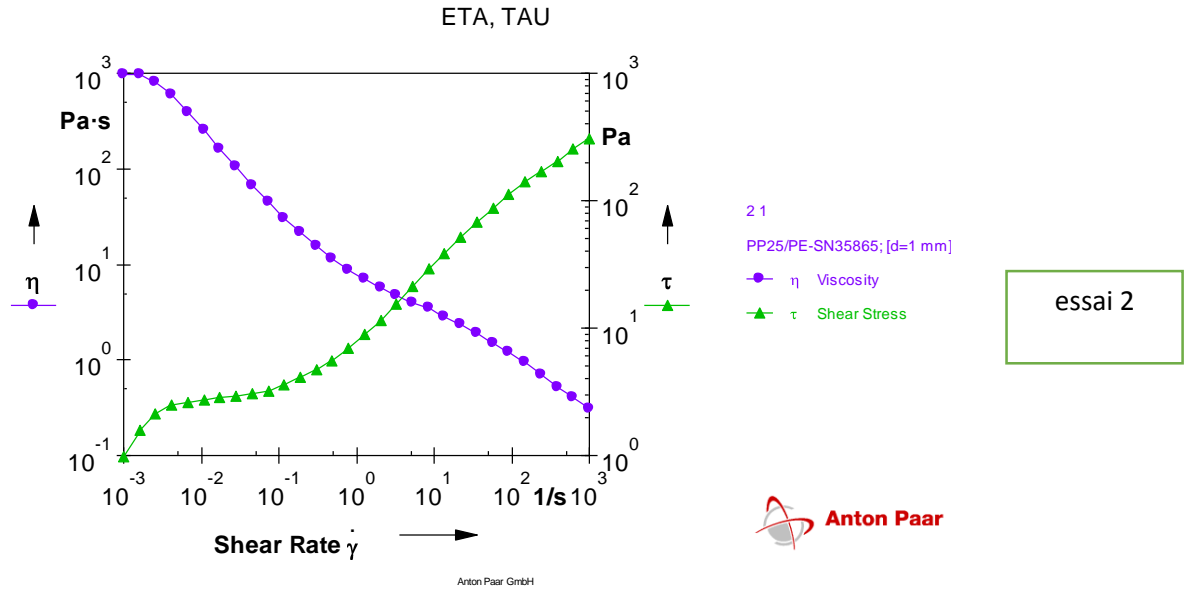
Essai 3				
moyenne= 73,75/100	excellent	bon	moyen	mauvais
Texture	8	8	3	1
Étalement	11	6	3	-
Douceur	4	9	7	-
pénétration	5	8	6	1

Essai 5				
moyenne= 81,25/100	excellent	bon	moyen	mauvais
Texture	7	9	2	2
Étalement	10	7	2	1
Douceur	5	12	3	-
pénétration	6	9	4	7

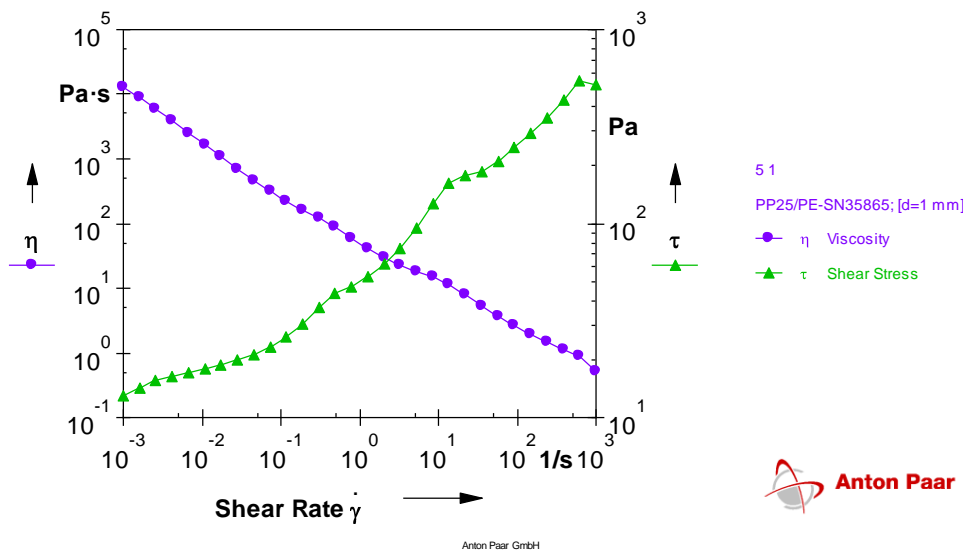
Essai 6				
moyenne= 61,25/100	excellent	bon	moyen	mauvais
Texture	5	10	2	3
Étalement	4	7	6	3
Douceur	4	9	6	1
pénétration	3	7	5	5

Annexe C

Résultats des courbes d'écoulement données par le Rhéomètre des essais 2, 3, 5 et 6 :



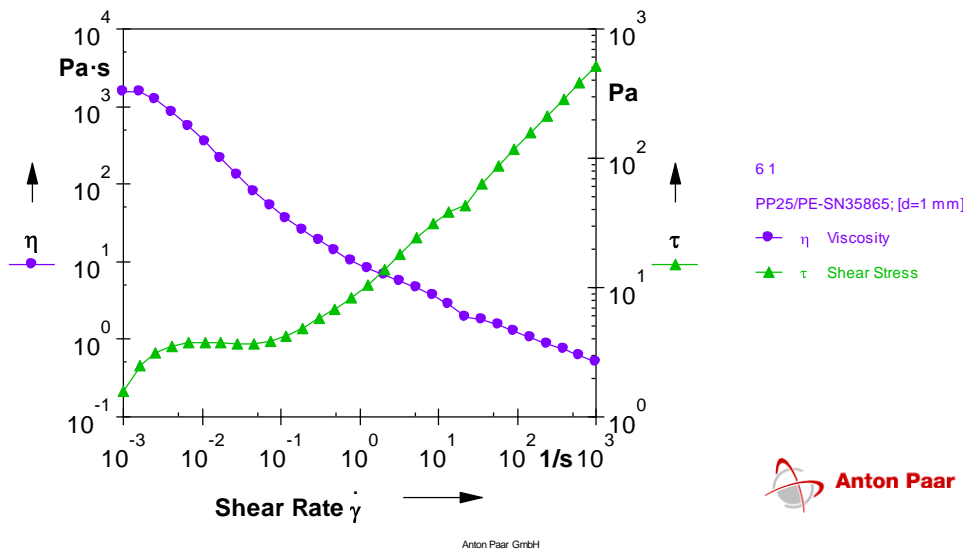
ETA, TAU



essai 5



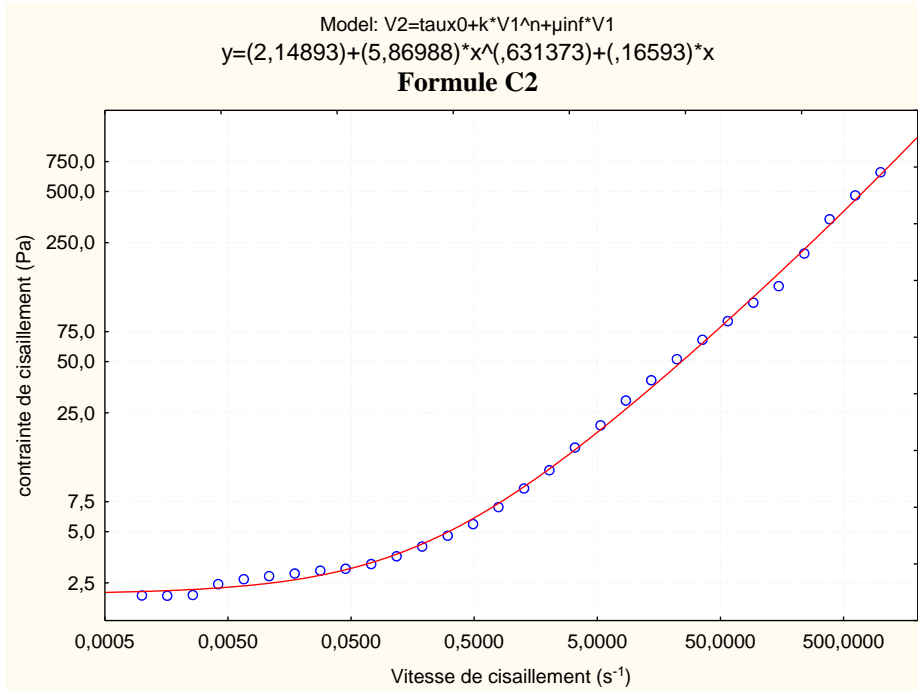
ETA, TAU



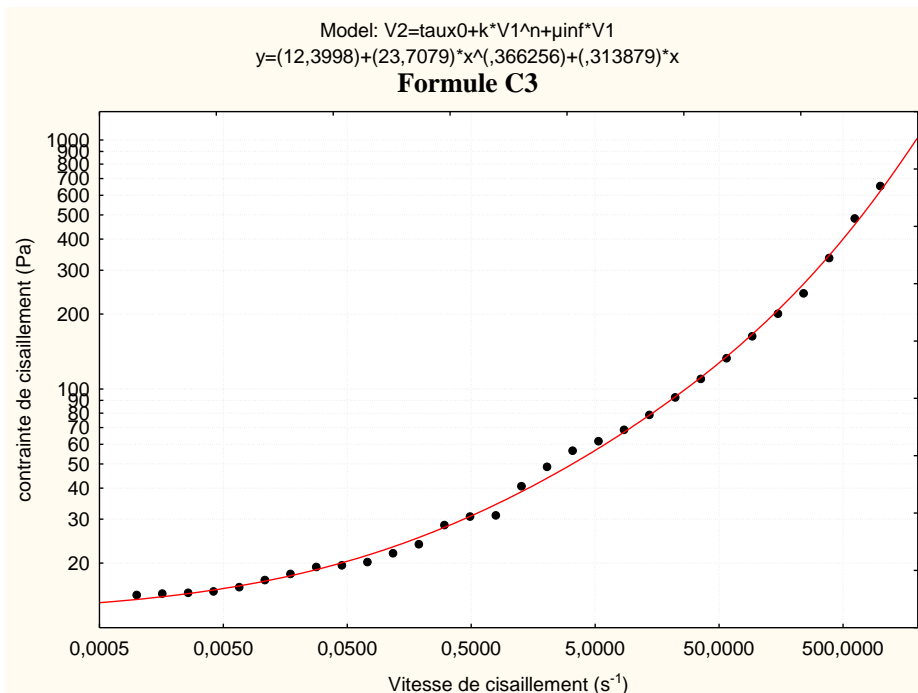
essai 6



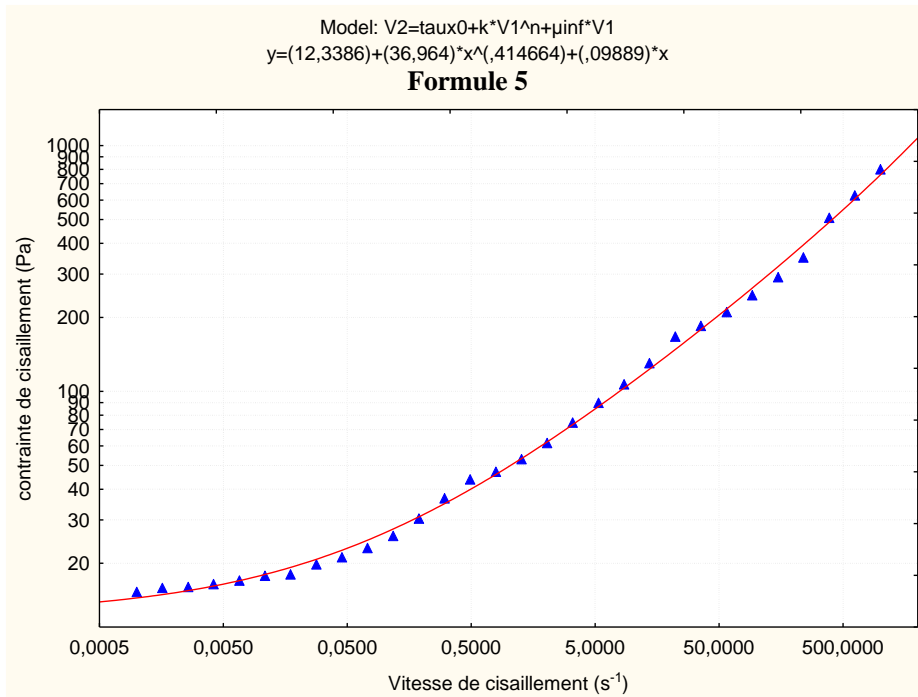
Résultats des courbes d'écoulement après la modélisation par le logiciel STATISTICA avec le modèle de casson généralisé des essais 2, 3, 5 et 6 :



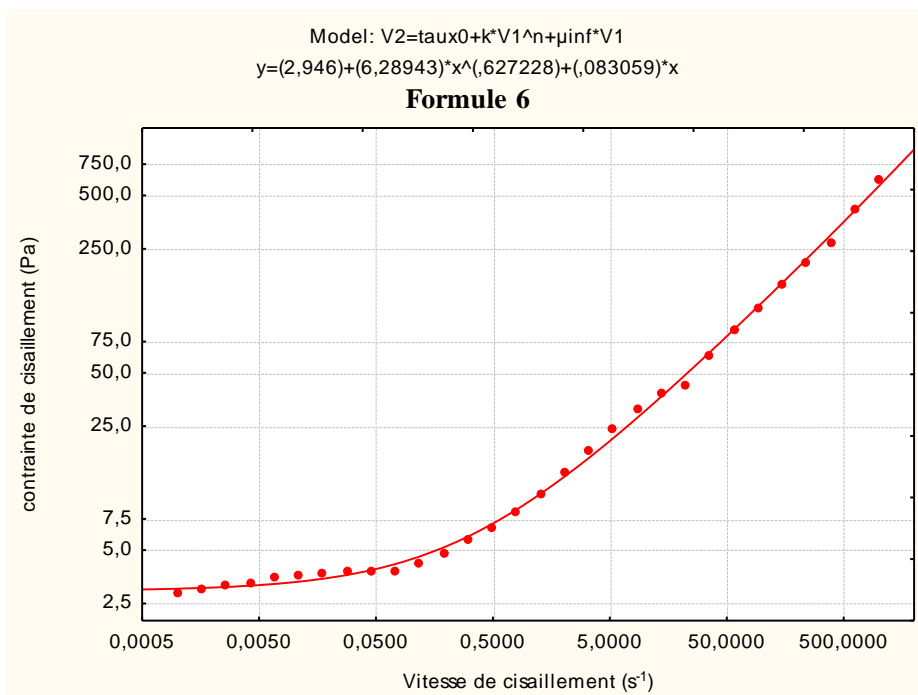
essai 2



essai 3



essai 5



essai 6