

MA-540-168-1

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMONCRATIQUE ET
POPULAIRE**

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Saad Dahleb Blida 1

Faculté des sciences

Département de chimie



Mémoire de Fin D'études

Pour l'obtention du diplôme de Master en chimie

Option : Physico-chimiques des milieux dispersés et des formulations

Thème :

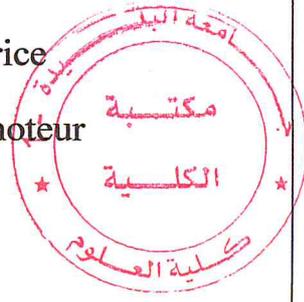
**Préparation de microcapsules de l'huile essentielle du citron : Formulation d'une
crème et caractérisation.**

Membres du jury :

M^r Y. Bal Professeur Université de Blida 1 Président

M^{me} k. Hamza Maitre assistante Université Blida 1 Examinatrice

M^r Omar Bouamrane Maitre-assistant Université Blida 1 Promoteur



Réalisée par :

- M^{elle} Tigane Safa

MA-540-168-1

L'année : 2015/2016

Remerciements

Dans un premier temps, nous tenons à remercier toute l'équipe pédagogique de l'université Saad Dahleb « Blida1 » et les intervenants professionnels responsables de la formation : Mr Bal Youcef, Mr Bouamrane pour leur l'aide et les conseils concertants notre thème.

Nous tenons à remercier Mr Moula Mustafa, directeur du laboratoire *Vague de fraîcheur* de nous avoir accueillies comme stagiaires au sein de son entreprise, ainsi que tout le personnel pour l'aide et la confiance qu'ils nous ont accordé tout au long de la période du stage.

Et Toutes personnes nous ont aidé et encouragé de prêt ou de loin à réaliser notre objectif.

Merci.



Résumé :

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la préparation des microcapsules à base d'un biopolymère qui est le Chitosane pour avoir une libération contrôlée d'huile, nous avons procédé dans un premier temps à l'extraction de l'huile essentielle du citron.

Ensuite nous avons procédé à la préparation des microcapsules de l'huile essentielle du citron obtenus par émulsion H/E.

L'analyse physicochimique révèle que l'huile essentielle est un liquide huileux homogène de couleur jaune et d'une odeur caractéristique cette dernière est d'un pH acide pH : 3.8

L'analyse infrarouge nous a révélé les structures chimiques de chaque composé de l'huile.

L'observation sous le microscope optique nous révèle une dispersion de petites particules blanches d'un diamètre petit agglomérées entre elles c'est : les microcapsules.

L'analyse infrarouge nous montre la présence des bandes caractéristiques de Chitosane et celles de l'huile dans les microcapsules

A la fin nous avons préparé deux formules cosmétiques (crème hydratante et un anti-transpirant).

L'étude de stabilité à l'étuve (à 25° et 50°C) pendant 1 mois des deux formules révèle que les produits seront stables pendant une durée de 3 ans.

L'analyse microbiologique nous révèle que les deux formules sont de bonne qualité microbiologique (absence des 3 germes : Totaux, coliformes, levures et moisissures) d'après le décret exécutif n°37 du 14 janvier 1997.

Mots clés : Huile essentielle, Chitosane, microencapsulation, libération contrôlée.

المخلص :

هذا العمل مكرس لتحضير كريات من مركب بيبوليمير حيوي كيتوزان لحصول على تحرير المادة النشطة. تطرقنا أولاً إلى استخراج زيت الليمون ثم تطرقنا ثانياً إلى إعداد حبيبات معبئة بزيت عن طريق مُسْتَحْلَبُ زَيْتٍ في الماء. زدنا عملنا بدراسة فيزياء و كيمياء ان الزيت سائل لونه اصفر متجانس رائحة مميزة و وسط حمضته يقارب : 3.8 طرق التحليل بالأشعة تحت الحمراء كَشَفَ عَنْ هوية بنيته الكيميائية.

ملاحظة تحت المجهر المكبر الصورة وجود إنتشار حبيبات بيضاء صغيرة الحجم متلاصقة و مشكاة كتلة و هي الكريات.

طرق التحليل بالأشعة تحت الحمراء المميزة للكيروزان و العنصر النشط أظهرت وجودهما في الكريات.

و في الاخير حضرنا عَيْتَيْنِ مِنْ مُسْتَحْضَرٍ تَجْمِيلِيٍّ و هو ما كريم مرطب و مضاد التعرق .

دراسة استقرار في درجة الحرارة 25 و 50 ان المستحضرين في حالة مستقرة لمدة 3 سنوات.

التحليل الميكروبيولوجي يظهر لنا ان المستحضرين من نوعية جيدة و هذا لغياب 3 أنواع من جراثيم .

الكلمات الجوهرية : كيتوزان , تحرير , الزيت , كريات

Abstract:

In this work we are interested in the preparation of microcapsules based on a biopolymer which is Chitosan to have a controlled release of the oil; we have process in the first time, the extraction of the essential oil of lemon.

Then we proceeded to the preparation of microcapsules of essential oil of lemon obtained by O / W emulsion.

The analysis reveals that the physico chemical essential oil is a homogeneous oily liquid of yellow color and a characteristic odor it is a pH acid pH: 3.8

Infrared analysis has revealed the chemical structures of each compound from the oil.

The observation under the light microscope reveals a scattering of small white particles of a small diameter agglomerated among them is: the microcapsules.

Infrared analysis shows the presence of the characteristic bands Chitosan and those of the oil in the microcapsules

At the end we prepared two cosmetic formulas (moisturizer and an antiperspirant).

The study of stability in an oven (25 ° and 50 ° C) for 1 month of two formulas shows that the products will be stable for a period of 3 years.

Microbiological analysis reveals that the two formulas are of good microbiological quality (lack of germ 3: Totals, coliforms, yeasts and molds) according to the Executive Decree No. 37 of 14 January 1997.

Keywords: Essential oil, Chitosan, microencapsulation, controlled release

Sommaire :

Introduction générale p : 1,2

Partie théorique :

Chapitre I : La transpiration et Anti-transpirantp : 3

I. Définition de la transpirationp : 3

I.1. Phénomène de la transpiration..... p : 3,4

I.1.1. Facteur qui influence la transpiration.....p : 4,5

I. Anti-transpirant et déodorantp : 6

I.1.La différence entre un déodorant et un anti-transpirantp : 6

I.1.1.Le fonctionnement d'un anti-transpirantp : 7

I.1.2.La composition d'un anti-transpirant et d'un déodorantp : 7,9

Chapitre II : Définitions d'émulsionp : 10

II-1) La compositionp :10,11

II.1.1. La nature du Tensioactifp : 12

II-2) Différent système d'émulsionp : 12, 13

II-2-1) Les types d'émulsionp : 13

II-2-2) Concepts de formulation d'émulsionp : 13

II-2-3) Caractérisation des émulsionsp: 14,15

II-2-4) L'instabilité d'émulsionp :15,16

II.2. Formulation cosmétiquep : 17

II.3. Les émulsions cosmétiquep : 17

II.3.1. Crème hydratantep : 17

II.3.2. Compositionp :17 ,18

II.3.2.1. Les différent type de crème hydratantep : 18

Chapitre III : Introduction.....p : 19

III.1. Encapsulation : définition et concept.....p : 19,20

III.1.1. L'objectif d'encapsulation.....p : 20,21

III.1.2.Procédé d'encapsulation.....	p : 21,22
III.1.3. Domaine d'application d'encapsulation.....	p : 22

Partie expérimentale :

Chapitre IV : Partie expérimentale	p : 23
IV. Introduction.....	p : 23
IV.1. Matériels utilisés	p : 23
IV.2. L'extraction d'huile	p : 31
IV.2.1. Huile essentielle du citron	p : 31
- Composition	
IV.2.2. Hydrodistillation	p : 32
IV.2.3.Décantation ou séparation des phases	p : 32 ,33
IV.3. L'encapsulation	p : 33
IV.3.1. 1 ^{er} manipulation (à l'aide du chitosane et du TPS)	p : 33.34
a) 1 ^{er} essai	
b) 2 ^{eme} essai	
IV.3.2. 2 ^{eme} manipulation (à l'aide de l'alginate).....	p : 34
c) 1 ^{er} essai	
d) 2 ^{eme} essai	
IV.3.3. 3 ^{eme} manipulation (Préparation des Macroencapsulation).....	p : 35
IV.4.Formulation	p : 35
IV.4.1. La crème hydratante	p : 35
➤ La formule	
➤ La formulation (mode opératoire).....	p : 36
IV.4.2. L'anti-transpirant	p : 36
➤ La formule	
➤ Formulation	p : 37
Chapitre V : Les contrôles effectués	p : 38
V.1.Les contrôles effectués sur l'huile essentielle du citron	p : 38
V.1.1.Les contrôles physico-chimiques.....	p : 38

• pH	
• Organoleptique	
V.1.2. Analyse Infrarouge	p : 38
V.2. Les contrôles effectués sur l'encapsulation	p : 38
V.2.1. Contrôles physico-chimiques	p : 38
➤ Organoleptique	
➤ Mesure du pH	
➤ Solubilité dans un milieu acide	
V.2.2. Analyse microscopique	p : 39
V.2.4 .Analyse Infrarouge	p : 39
V.3. Les contrôles effectués sur la crème et l'anti-transpirant.....	p : 39
V.3.1. Les contrôles physico-chimiques	p : 39
➤ Organoleptique	
➤ Mesure de pH	
➤ Mesure de viscosité	
V.3.2. Etude de stabilité	p : 39
➤ Mode opératoire : l'étuve	
➤ Mode opératoire : Centrifugation	
V.3.3. Contrôles Microbiologique	p : 40
1. L'objectif des fabricants	
➤ Mode opératoire	
1) Préparation de la dilution	
2) Dénombrement de germes totaux (DGT)	
3) Dénombrement de coliformes	
4) Dénombrement de levures et moisissures.....	p : 41
Chapitre VI : Résultats et discussions.....	p : 42
VI.1. Caractérisation de l'huile de citron obtenu	p : 42
-Physico-chimique (organoleptique et Ph).....	p : 42
- Infrarouge	p : 43
VI.2. Contrôles physico-chimiques d'encapsulation	p : 44
A. Caractérisation organoleptique	p: 44,45
B. Physicochimique	p : 46

Liste des figures :

Figure 1 : Structures des particules.....	p : 20
Figure 2 : Montage d'hydrodistillation	p : 32
Figure 3 : Séparation des phases, récupération de la phase aqueuse, l'huile Essentielle du citron (A, B, C)	p : 33
Figure 4 : l'huile essentielle du citron obtenu.	p : 42
Figure 5 : Représente le spectre IR obtenu de notre huile.....	p : 43
Figure 6 : Spectre de référence d'huile de citron.....	p : 44
Figure 7 : Précipité des microencapsules	p : 44
Figure 8: la suspension des microcapsules et déphasage « deux phases » (A, B, C)	p : 45
Figure 9 : l'image des microcapsules sous le microscope.....	p : 46
Figure 10 : Image des microcapsules sous le microscopique	p : 47
Figure 11 : Spectre du chitosane	p : 47
Figure 12 : Spectre Infrarouge de la solution d'encapsulation.....	p : 48
Figure 13 l'aspect finale de la crème hydratante et l'anti-transpirant.....	p : 49
Figure 14 : Image montre l'absence des trois germes.....	p : 50

Liste des tableaux

Tableau 1 : Matériels et verreries utilisésp : 24

Tableau 2 : Matières utilisées.....p : 25

Tableau 3:Propriétés physicochimique et bien fait de chaque ingrédient..... p : 25-31

Tableau 4 : les longueurs d'onde d'infrarougep : 41

Tableau 5 : Résultat organoleptiques d'huile essentielle du citron.....p : 45

Liste d'abréviation :

H/E : Huile / Eau

E/H: Eau / Huile

HLB: hydrophilic-lipophilic balance

TA : Tensioactif

Co-TA : Co-Tensioactif

PA : Principe actif

H : Huile

HEC : Huile Essentielle du Citron

VD : Volume de la phase dispersée

VC : Volume de la phase continue

Pb : Problème

TPS : Tripolyphosphate de sodium

TEA : Triéthanolamine

AA : Acide Acétique

Alg : Alginate

EDTA : Ethylène diamine tétra-acétique

Chi : Chitosane

IR : Infrarouge

UV : ultraviolet

CPG : Chromatographie phase gazeuse

T° : Température

[2%] : Concentration à 2 %

(*10) : Agrandissement *10

T°A : Température Ambiante

ds : Dans

pqt : pratiquement

Partie théorique

Introduction générale :

Les produits cosmétiques peuvent être regroupés en sept catégories : soins et entretien de la peau (ex : la crème hydratante, anti-transpirant) nettoyage, amélioration de l'odeur, les soins et l'entretien des cheveux, les soins et l'entretien des membranes muqueuses. [1]*

Les huiles essentielles sont des mélanges liquides complexes de composés volatils, lipophiles et odoriférants biosynthétisés par des organes vivants, les plantes [1]*.

Les huiles essentielles sont généralement extraites par plusieurs procédés : entraînement à vapeur, pressage à froid, l'extraction par solvant, l'extraction par un fluide supercritique, Hydrodistillation. [1]*

Les huiles essentielles sont principalement utilisées dans les parfums et les soins de la peau efficaces surtout contre les rides, la peau sèche et abimé, ils sont utilisées de plus en plus dans la cosmétique pour leurs multiples propriétés, ces dernières peuvent être très prometteuses et intéressantes pour les produits de cosmétiques ex : propriétés antibactériennes et antifongique qui permettent de réduire l'utilisation de conservateur dans le produit. [1]*

Cependant, les huiles essentielles ont une courte durée de vie, car ils sont volatils et réactives en présence de l'humidité, de l'oxygène, de la lumière et de la chaleur. Pour relever ces défis, la microencapsulation a été considérée comme l'une des techniques les plus efficaces. [1]*

La nanotechnologie est actuellement un domaine très important de la science, principalement en raison de sa large application dans un large éventail de sujets, y compris l'ingénierie, la médecine, la chimie et la biologie et la cosmétique. L'exploitation des bio-polymères tels que les polysaccharides en nanotechnologie suscite un intérêt de plus en plus large. [1]

Cette technique permet l'amélioration et / ou la modification des caractéristiques et des propriétés du matériau actif, ainsi que sa protection, sa stabilisation et la libération prolongée ou contrôlée. [23]

Plusieurs articles ont été publiés récemment sur la possibilité de nano-capsule des huiles essentielles. En Octobre 2013, une équipe de chercheur Brésiliens poursuivait sur cette lancée en publiant un article dans la revue scientifique « Colloïdes and surfaces » ; et ont vérifié l'utilisation de nanoparticules de gomme de cajou et l'alginate pour encapsuler l'huile d'une plante. [2]

Introduction

Dans cette optique, nous avons envisagé de préparer des micropcapsules de l'huile de citron à base de chitosan sous forme d'émulsion.

Ainsi notre mémoire est organisé en deux parties essentielles, une partie est consacrée à une synthèse bibliographique comportant trois chapitres, le 1er chapitre concerne la transpiration et l'anti-transpirant, le 2 chapitres à l'émulsion et formulation cosmétique et le 3 chapitre concerne à l'encapsulation.

La partie expérimentale consistant :

- en premier lieu, à présenter les méthodes appliquées et le matériel utilise
- en deuxième lieu, à exposer les résultats obtenus à l'issu de ce travail.

Enfin, une conclusion générale.

I. Définition de la transpiration :

La transpiration est un phénomène naturel qui permet de réguler la température corporelle au cours d'un effort musculaire ou d'une chaleur ambiante élevée et de maintenir celle-ci aux environs de 37°C. La chaleur s'évacue grâce à l'émission de sueur et à l'évaporation de l'eau à la surface de la peau.

La transpiration est générée par l'activité des glandes sudoripares qui regroupent à la fois les glandes eccrines et les glandes apocrines. Toutes ces glandes ne sont pas stimulées dans les mêmes conditions. ^[3]

La transpiration peut être psychologique, c'est-à-dire liée au stress et à de fortes émotions, ou physiologique, c'est-à-dire causée par la chaleur ou par un effort physique. ^[4] La transpiration est générée par l'activité des glandes sudoripares ^[3]

1.1. Le phénomène de transpiration:

Les aisselles ne représentent que 3 % de la surface totale de la peau et ^[3] la transpiration au niveau de ces derniers n'est que de l'ordre de 0,006 litre d'eau par jours en moyenne (une cuillère à café) ^[3]. Elles ne contiennent que 1 % des glandes sudoripares totales du corps ^[3], on distingue deux sortes de glandes sudoripares qui diffèrent par leurs fonctions et par la composition de la sueur qu'elles excrètent. ^[7]

Leur nombre est de 500 à 1000 par cm² à la naissance. Chez l'adulte, on dénombre 100 à 200 glandes sudoripares par cm² soit entre 1.6 et 5 millions sur tout notre corps ! Leur concentration et leur "activité" diminue encore chez les personnes âgées, entraînant une sécheresse de la peau.

Les glandes sudoripares peuvent sécréter 2 à 3 litres d'eau par heure. Ce débit est proportionnel en fonction de différents facteurs comme l'intensité d'un exercice physique. ^[4]

-Les glandes écrines : réparties sur l'ensemble de la surface du corps, sont particulièrement abondantes au niveau des paumes et du dos de la main, des plantes de pieds ou encore du cuir chevelu. Elles sont stimulées par la chaleur ou l'exercice physique et sécrètent un liquide composé à 99 % d'eau : la sueur. ^[3]

La composition de la sueur dépend de l'alimentation et de l'état général d'un individu. La sueur est normalement acide et son pH se situe aux environs de 4 à 6 ; elle est constituée d'eau

Chapitre I : La transpiration et l'anti-transpirant

(99 %), de sels minéraux (chlorure de sodium), de vitamine C, d'anticorps, d'urée, d'acide urique, d'ammoniac, d'acide lactique.^[4]

Le volume habituel de sueur se situe entre 500 ml et 1 litre d'eau par 24 heures. Dans un environnement sec et chaud ou lors d'exercices musculaires intenses, il peut atteindre 5 à 10 litres d'eau par jour. ^[3]

-Les glandes apocrines : elles, sont présentes notamment au niveau des aisselles mais aussi, par exemple, du conduit auditif externe ou encore des paupières ! Ces glandes sont le plus souvent annexées à un poil. Lors d'un stress ou d'une émotion, elles secrètent un produit opaque, gras et alcalin qui, lorsqu'il est décomposé à la surface de la peau par des bactéries, est à l'origine des odeurs de transpiration corporelle.

-Le sébum : sécrété par les glandes sébacées peut se mélanger à la sécrétion des glandes apocrines et participer ainsi à la production d'une odeur souvent ressentie comme désagréable. ^[3]

-Adolescence, hormones et transpiration : Alors que pendant l'enfance, la transpiration est composée principalement d'eau et ne génère vraiment que peu d'odeur, à l'adolescence, l'influence hormonale et le développement de la pilosité viennent modifier celle-ci. La stimulation des glandes apocrines et sébacées par les émotions ou le stress, associée au développement des bactéries, vont alors générer le développement d'une odeur de transpiration nouvelle et plus ou moins intense selon les individus.^[3]

1.1.1. Facteurs qui influence la transpiration :

-Pendant la grossesse, certaines femmes transpirent davantage, surtout la nuit, ce qui est source d'inconfort pour ces futures mamans. En effet, les modifications hormonales, la suractivité de la glande thyroïde et la prise de poids engendrées par la grossesse peuvent induire une activité plus importante des glandes sudoripares, provoquant une transpiration plus abondante et des bouffées de chaleur. ^[3]

-C'est avéré : certains aliments, comme l'ail, l'oignon ou les épices, augmentent la transpiration. Il faut en fait éviter tous les aliments ou liquides qui provoquent une modification de la chaleur corporelle : alcool, boissons à base de caféine, boissons trop chaudes ou trop froides. ^[8]

Chapitre I : La transpiration et l'anti-transpirant

- la transpiration devient pathologique : l'hyperhidrose : Dans certains cas, la transpiration peut être un véritable handicap au quotidien. On parle d'hyperhidrose idiopathique lorsque la production excessive de sueur est permanente et symétrique, au niveau des paumes, des plantes de pieds et des aisselles. Indépendante de la régulation de la température corporelle, elle est déclenchée et amplifiée par l'émotion ou le stress. En plus de l'inconfort dû à la sensation d'humidité s'ajoute l'odeur désagréable de cette transpiration abondante.^[3]

- les mauvaises odeurs au niveau des aisselles : Les odeurs incommodantes sont dues entre autres à la dégradation de la sueur par des bactéries vivant à la surface de la peau. C'est entre autres l'alcool contenu dans un déodorant ou un anti-transpirant qui permettra de tuer ces bactéries. Les aisselles sont un endroit peu ventilé, elles sont donc propices au développement des bactéries.^[4]

I. Anti-transpirants et déodorants :

Les anti-transpirants et les déodorants sont des produits d'hygiène personnelle conçus pour contrôler la transpiration et son odeur. Les anti-transpirants et les déodorants contiennent des ingrédients qui permettent de limiter la sueur et l'odeur de transpiration de façon sûre et efficace. Ils sont facilement accessibles sur le marché en spray (aérosol), en stick, en crème ou en bille.^[4]

Les déodorants sont apparus au milieu du siècle dernier et leur utilisation s'est largement développée aux Etats-Unis à partir des années 1950. Progressivement de nouveaux formats plus pratiques ont vu le jour : spray, stick, bille. Les anti-transpirants ont, quant à eux, fait leur apparition en France à la fin des années 1990.^[3]

1.1. La différence entre un déodorant et un anti-transpirant :

Les termes « anti-transpirant » et « déodorant » sont souvent utilisés de façon interchangeable, mais en réalité, ils correspondent à des produits différents.^[5]

Les déodorants existent en spray, en stick ou bien sous forme de bille. Ils permettent de limiter les odeurs grâce à leurs propriétés antibactériennes^[4] qui permettent de réduire le nombre de bactéries présentes au niveau des aisselles responsables des odeurs, et un parfum pour masquer les désagréments de la transpiration^[3]. Ils ne contrôlent pas le flux de sueur.^[6]

Ils agissent de différentes manières :

Chapitre I : La transpiration et l'anti-transpirant

- soit en masquant l'odeur grâce à leur composition parfumée,
- soit en absorbant la sueur grâce au talc qu'ils peuvent contenir pour que les odeurs se diffusent moins facilement.
- soit grâce à leur composition à base d'alcool qui permet de limiter la présence de bactéries sur la zone ciblée. [4]

Les anti-transpirants sont des régulateurs de transpiration et contiennent une autre substance dite astringente. Il s'agit de sels d'aluminium pour lutter contre la prolifération des bactéries [3] et qui ont une propriété de se dissoudre dans la sueur en laissant une fine pellicule de gel à la surface des glandes sudoripares afin de limiter la transpiration tout en laissant la peau respirer. [4]

1.1.1. Le fonctionnement d'un anti-transpirant :

Lorsqu'un anti-transpirant est appliqué à la surface de la peau, ses principes actifs (généralement des sels d'aluminium) sont dissous dans la sueur ou l'humidité présentes à la surface de la peau au niveau des aisselles. La substance dissoute forme un gel, créant ainsi un petit « bouchon » provisoire près de la partie supérieure de la glande sudoripare, ce qui réduit considérablement la quantité de sueur sécrétée à la surface de la peau. Le gel anti-transpirant sera éliminé lors d'un bain ou d'une douche. Des applications renouvelées d'anti-transpirant peuvent aider à réduire la transpiration et rester frais tout au long de la journée. Les anti-transpirants limitent la transpiration axillaire mais n'ont pas d'impact sur la capacité naturelle du corps à réguler sa température (thermorégulation). [6]

1.1.2. La composition des anti-transpirants et des déodorants :

Les anti-transpirants et les déodorants contiennent différents ingrédients permettant de minimiser la transpiration et de donner une sensation de fraîcheur et une odeur agréable.

- L'alcool :

L'alcool est un ingrédient présent dans certains produits à bille, aérosols et gels. Les principes actifs des anti-transpirants et des déodorants sont souvent dissous dans l'alcool grâce à sa rapidité de séchage une fois appliqué sur la peau et à la sensation immédiate de fraîcheur qu'il confère.

- Les sels d'aluminium :

Chapitre I : La transpiration et l'anti-transpirant

Les sels d'aluminium sont les principes actifs des anti-transpirants. Ils agissent en réduisant le flux de sueur provenant des glandes sudoripares et apparaissant à la surface de la peau. Les aérosols et les produits à bille contiennent la plupart du temps du chlorhydrate d'aluminium, tandis que les sticks, gels et autres produits solides sont souvent composés d'un sel d'aluminium appelé zirconium. Ces sels offrent un moyen sûr et efficace de contrôler la sueur. Le chlorure d'aluminium est un sel d'aluminium puissant utilisé pour traiter les personnes affectées par une hyperhidrose légère à modérée ou une transpiration excessive. Un effet secondaire possible est une inflammation de la peau, mais celle-ci pourra être traitée en suivant attentivement les instructions du produit et à l'aide d'un émollient pour protéger la surface de la peau.

- Les antimicrobiens :

La peau abrite des bactéries naturelles qui se nourrissent de la sueur et de ce fait, entraînent la production de mauvaises odeurs. Dans les zones fermées comme les aisselles, on trouve environ un million de bactéries par centimètre carré. En abaissant le nombre de bactéries présentes sur la peau, l'odeur de transpiration peut également être atténuée. Les agents antimicrobiens tuent les bactéries mais aussi ralentissent leur développement afin que l'odeur disparaisse le plus longtemps possible.

Les sels d'aluminium présents dans les anti-transpirants sont des agents antimicrobiens naturels qui éliminent aussi les bactéries sur votre peau. Des déodorants à haute efficacité sans sels d'aluminium existent et reposent sur l'utilisation d'agents antimicrobiens spécifiquement développés, tels que le triclosan ou le polyhexaméthylène biguanide.

L'alcool permet aussi de tuer efficacement les bactéries, ainsi, les déodorants et anti-transpirants contenant de l'alcool (ou de l'éthanol) sont capables de limiter l'odeur de transpiration en combattant les bactéries à l'origine des mauvaises odeurs.

Le savon et l'eau ne sont pas entièrement efficaces pour tuer et éliminer les bactéries présentes au niveau des aisselles. C'est pourquoi, beaucoup de gens utilisent un anti-transpirant et un déodorant quotidiennement pour réduire l'odeur de transpiration et la sueur.

- Les parfums et adoucissants de la peau :

Des parfums sont utilisés dans la plupart des déodorants et des anti-transpirants afin de masquer les odeurs de transpiration et d'apporter une sensation de fraîcheur au

Chapitre I : La transpiration et l'anti-transpirant

consommateur. Presque tous les anti-transpirants et déodorants contiennent des huiles émoullientes afin d'apaiser et d'adoucir la peau. Pour les produits à bille et les sticks, les huiles apportent également une sensation de glissement lors de l'application du produit.

Les agents hydratants utilisés dans les antitranspirants sont généralement de la glycérine ou des huiles dérivées de plantes comme l'huile de tournesol (*helianthus annuus*). La plupart des anti-transpirants contiennent aussi une huile pour empêcher le produit de sécher et de former des dépôts, ce qui minimise les résidus de produit sur la peau et les vêtements. La silice, un minéral naturel, est également utilisé dans les anti-transpirants et les déodorants pour absorber cette huile afin que la peau ne reste pas trop grasse après application.

- Les substances support :

Pour que les anti-transpirants soient efficacement appliqués sur la peau, ils doivent être maintenus dans une structure servant de support, pouvant être liquide (pour les aérosols) ou solide (pour les sticks). L'eau est utilisée comme support pour les autres ingrédients dans certains anti-transpirants, car elle apporte de la fluidité aux produits à bille et aux crèmes et facilite l'application du produit sur la peau. Pour les aérosols, les principes actifs sont contenus dans un liquide neutre permettant de bien les pulvériser sur la peau. Ce liquide (généralement du cyclométhicone) est souvent combiné à une substance minérale légèrement plus dense s'apparentant à de l'argile (le disteardimonium hectorite), qui apporte une structure à l'anti-transpirant et empêche les ingrédients les plus lourds de tomber au fond de l'aérosol.

De la même façon, les anti-transpirants et déodorants solides contiennent un agent qui apporte une structure au produit et évite que les ingrédients se séparent. Cette structure peut être obtenue par la combinaison d'ingrédients dont l'huile de ricin hydrogénée, les acides gras du glycérol (les triglycérides) et l'alcool stéarylique.

Certains anti-transpirants sont également composés d'un ingrédient appelé PEG-8 distearate, dont le rôle est de faciliter le lavage du produit dans un bain ou une douche à la fin de la journée.

- Les parabènes :

Les parabènes sont un type de conservateur entrant dans la composition de nombreux produits cosmétiques. La grande majorité des anti-transpirants et déodorants ne contient pas de parabènes car ceux-ci s'auto-préservent généralement.

II. Définition d'une émulsion :

Une émulsion est la dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide. Ces deux liquides doivent être non miscibles et avoir des solubilités différentes. Le liquide sous forme de gouttelettes est appelé phase dispersée (ou discontinue), tandis que l'autre liquide est appelé phase dispersante (ou continue). Les émulsions sont considérées comme étant des systèmes dispersés. [8]

Même si elles sont thermodynamiquement instables, les émulsions peuvent donc présenter une stabilité dans le temps (stabilité cinétique) très importante. [4]

II.1. La composition :

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. [9]

-*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. [9]

-*Emulsifiants* : Il s'agit le plus souvent de petites molécules amphiphiles appelées tensioactifs, surfactifs, surfactants ou agents de surface, formant un film interfacial, ou film mince, ou membrane interfaciale, autour des globules de phase dispersée. La schématisation classique des tensioactifs met en évidence un pôle hydrophile et un pôle hydrophobe, Les parties

hydrophile et hydrophobe ont de l'affinité respectivement pour la phase hydrophile et hydrophobe de l'émulsion.^[9]

-Additifs modificateur de viscosité : Les additifs modificateurs de viscosité, appelés également agents de texture, sont des molécules qui stabilisent les émulsions en augmentant la viscosité de la phase dispersante.

Il existe des additifs modificateurs de viscosité pour les émulsions de types aqueuses (H/E) et huileuses (E/H).

-Additifs modificateur de viscosité pour les émulsions aqueuse (H/E) :

Stabilisateurs d'émulsion H/E les plus connus sont les épaississants et les gélifiants. En effet, à faible concentration ils ont la faculté d'augmenter la viscosité de la phase hydrophile.

-Additifs modificateurs de viscosité pour les émulsions huileuses (E/H) :

Les additifs modificateurs de viscosité pour les émulsions huileuses sont, en général, d'origines synthétiques telles que les silices modifiées, les argiles modifiées ou divers polymères organiques. Les agents de texture pour les émulsions huileuses sont beaucoup plus rares étant donné que la viscosité de la phase huileuse est beaucoup plus importante que celle de la phase aqueuse. Ainsi, pour modifier la viscosité de la phase huileuse, il est conseillé de jouer sur la composition de la phase lipophile de l'émulsion.

-Tensioactifs : Un tensioactif, également appelé agent de surface ou surfactant, est un composé amphiphile capable de modifier la tension superficielle entre deux surfaces. Les tensioactifs peuvent jouer plusieurs rôles dans une émulsion. En effet, ils peuvent jouer le rôle d'émulsifiant, de moussant, de mouillant ou encore de détergent en fonction de leur nature et de la phase, hydrophile ou lipophile, dans laquelle ils se trouvent,

La raison la plus importante d'un ajout d'un tensioactif c'est la stabilité de l'émulsion dans le temps. Ces derniers stabilisent l'interface entre les gouttelettes dispersées et la phase dispersante et/ou limitent la rencontre entre les gouttelettes dispersées.

L'organisation des tensioactifs dans une émulsion dépend de la concentration en tensioactif et de la température. La concentration à laquelle les micelles se forment spontanément est appelée concentration micellaire critique (CMC).

Les tensioactifs les plus utilisés ce sont les tensioactifs non ioniques car ils ne dépendent pas du pH et sont donc les plus utilisés. Ils sont classés généralement en fonction de la nature de la liaison entre la tête hydrophile et la queue hydrophobe, et donc les tensioactifs amphotères ne sont pas utilisés comme émulsifiants mais plutôt comme détergents, les tensioactifs ioniques sont rarement utilisés dans les émulsions car la charge du groupement ionique dépend du pH.

II.1.1. La nature du tensioactif :

Pour préciser la nature plutôt hydrophile ou lipophile d'un tensioactif, on utilise des concepts de formulation comme la balance hydrophile/lipophile (HLB) ou la différence hydrophile/lipophile (HLD).^[31] Le HLB des tensioactifs : l'un doit être hydrophile (HLB > 10) et l'autre doit être hydrophobe (HLB < 10).

II.2. Différentes systèmes d'émulsions :

Il existe plusieurs systèmes d'émulsions qui sont les suivant :

- Les macroémulsions ou émulsion simple : il s'agit de systèmes dispersés hors équilibre comportant deux phases liquides non miscibles. Les émulsions sont des systèmes instables du point de vue thermodynamique^[31], la taille des gouttelettes (la phase dispersée) est de 1 à 10 μm (émulsions plutôt grossières).^[10]
- Les nano/mini émulsions : ces deux termes sont utilisés pour nommer des systèmes biphasiques^[9] de taille de gouttes comprises entre 0,1 à 1 μm (émulsions plus fines, submicroniques)^[9] en raison de la taille des gouttes, les nanoémulsions sont transparentes ou translucides à l'œil.^[10]
- Les microémulsions : Le terme de micro-émulsion a été introduit en 1959 par Schulman pour décrire des émulsions transparentes.^[9] pour désigner un système monophasique dans lequel un tensioactif (Co-TA) particulièrement performant rend possible la coexistence, à l'échelle quasi moléculaire, des phases eau et huile.^[10] Les microémulsions sont parfois encore décrites comme des micelles gonflées (swollen micelles), et plutôt qu'une dispersion, la microémulsion est conçue comme une solubilisation :

- dans une microémulsion O/W les molécules lipidiques sont solubilisées dans les micelles ;

- dans une microémulsion W/O les molécules d'eau sont solubilisées dans les micelles inverses. [11]

II.2.1. Les types d'émulsions :

Il existe plusieurs types d'émulsions selon la dispersion des phases aqueuses et huileuses. Les émulsions simples sont appelées eau dans huile (E/H) quand des gouttelettes d'eau sont dispersées dans la phase huileuse, et huile dans l'eau (H/E) pour l'inverse. Les émulsions multiples sont symbolisées par h/E/H ou e/H/E ; h respectivement e indique la phase la plus interne et H respectivement E indique la plus externe. Les phases h et H ou e et E peuvent être identiques ou différentes. Les biémulsions sont des émulsions contenant deux différentes phases internes de gouttelettes, soit de même nature (mais de taille différente), soit de nature différente (quel que soit la taille). [9]

II.2.2. Concepts de formulation d'une émulsion :

La formulation des émulsions se ramène au choix des valeurs de deux types de variables : les variables de composition et les variables physico-chimiques.

On appelle variable de composition les proportions relatives des constituants principaux du système : tensioactif, eau, huile, On appelle variables de formulations physico-chimiques tous les paramètres physiques (température, pression) ou chimique (nature des constituants principaux et des additifs, proportion des additifs) susceptibles d'influer sur le système. [9]

Procédés d'émulsification :

Le choix du procédé d'émulsification est une étape importante. En effet, en fonction du choix des différents paramètres de procédés, différents types d'émulsion peuvent être obtenus à partir de la même formule (simple E/H, H/E, multiple, etc.)

Les variables de procédé susceptibles de changer sont les suivantes :

- L'ordre d'incorporation des ingrédients.
- La température.
- La vitesse et la durée d'agitation.
- La géométrie de l'agitateur.

II.2.3. Caractérisation des émulsions :

L'émulsion est caractérisée par plusieurs méthodes :

- Aspect : L'aspect des émulsions dépend de trois paramètres :
 - la taille des gouttelettes de phase dispersée ;
 - la concentration de l'émulsion ;
 - le rapport d'indice de réfraction entre phase dispersante et phase dispersée.

L'aspect des émulsions dépend de l'importance de la lumière transmise par rapport à la lumière diffusée. Plus les gouttelettes sont grosses, plus la diffusion est importante. Pour les nano émulsions, une partie de la lumière est transmise. Plus l'émulsion se rapproche de la solution (finesse des gouttelettes, dilution importante), plus elle est transparente. Pour modifier l'aspect de l'émulsion sans changer la granulométrie ni la fraction volumique de phase dispersée, il faut faire varier l'indice de réfraction de l'une des deux phases en augmentant sa concentration. ^[11] Concentration : La concentration d'une émulsion, ou concentration de la phase dispersée, se mesure par la fraction volumique de la phase dispersée, c'est-à-dire par le nombre de gouttelettes présentes dans la phase dispersante. ^[12]

$$\Phi = VD / VD + VC$$

-VD Volume de la phase dispersée

-VC Volume de la phase continue

Ce paramètre est important car il influe sur la stabilité de l'émulsion, sa fabrication et ses propriétés macroscopiques. Le tableau ci-dessous donne les valeurs seuils communément admises : ^[12]

Φ	Type d'émulsion
$< 0,02$	Émulsion diluée
$0,3 < \Phi < 0,74$	Émulsion concentrée
$> 0,74$	Émulsion très concentrée

- Granulométrie :

La granulométrie correspond à la taille des gouttelettes de la phase dispersée : distribution de taille et diamètre moyen. Si la distribution de taille des gouttelettes ou distribution granulométrique est généralement monomodale (les diamètres se distribuent en un pic unique), dans certains cas, on observe des distributions bimodales. Si la distribution est resserrée, on parle d'émulsion homogène ou monodisperse, sinon d'émulsion hétérogène ou polydisperse. ^[12] La méthode la plus simple est l'utilisation d'un microscope optique. Elle consiste à prendre une photographie représentative de l'ensemble des gouttelettes de l'émulsion à partir d'un microscope et d'analyser l'image obtenue à l'aide d'un logiciel spécialisé. On obtient ainsi une description numérique et géométrique de l'ensemble des gouttelettes présentes dans l'émulsion.

Il existe également une autre technique appelée la granulométrie laser basée sur le principe de la diffraction de la lumière. Les gouttelettes présentes dans l'émulsion diffractent la lumière émise par un faisceau laser. Cette technique est plus précise qu'une analyse au microscope. Elle permet d'observer les gouttelettes de la taille du nanomètre de microémulsions invisibles au microscope optique. ^[12]

L'analyse granulométrique laser, L'appareil permet de choisir les paramètres en ordonnée tels que : la surface, le volume, le nombre, etc. Les résultats sont obtenus sous la forme d'un histogramme correspondant l'ensemble de la distribution. ^[12]

II.2.4 L'instabilité d'une émulsion :

Au cours du temps, une émulsion évolue invariablement vers la séparation des deux phases qui la constituent; les mécanismes de déstabilisation d'une émulsion peuvent être répartis en deux catégories :

- la première regroupe les phénomènes de migration de gouttes et met en jeu des phénomènes réversibles : floculation, sédimentation et crémage.
- La seconde concerne la variation de taille des gouttes, consistant en des processus irréversibles : coalescence, mûrissement d'Ostwald ou inversion de phase.

La floculation : Quelquefois les gouttelettes formées ne restent pas indépendantes les unes des autres, mais tendent à se regrouper pour former des grappes. La floculation a pour origine une adhésivité des gouttelettes, dont l'origine est une compétition entre agitation thermique et

forces de Van der Waals La floculation ne conduit pas nécessairement à la coalescence mais elle est fréquemment le précurseur d'une rupture complète liée à la proximité des gouttelettes.^[13]

Le crémage ou la sédimentation: Le crémage ou la sédimentation des globules émulsionnés, aboutit à une perte d'homogénéité, ce phénomène est dû au champ de pesanteur^[13] et la différence de densité entre la phase dispersée et dispersante^[25] qui va entraîner les gouttelettes vers le haut ou vers le bas et former une crème ou sédiment.^[13] Si la densité de la phase dispersée est supérieure à celle de la phase dispersante, il y a un crémage, dans le cas contraire, il y a une sédimentation.^[25]

La coalescence : La floculation, la sédimentation et le crémage sont des phénomènes réversibles (une agitation faible permet la redispersion). Ce n'est pas le cas de la coalescence, qui est le phénomène de dégradation ultime des émulsions. La coalescence est l'inverse de l'étape de dispersion, elle aboutit à une rupture irréversible de l'émulsion, et à une éventuelle séparation d'une partie de la phase huileuse. La coalescence fait suite au rapprochement de deux ou plusieurs gouttelettes, puis l'amincissement suivi de la rupture du film mince de la phase continue situé entre les gouttelettes. Tous les phénomènes qui favorisent un rapprochement durable des gouttes placent le système dans une situation a priori favorable à la coalescence. Le processus se répétant, la phase dispersée se sépare, et l'on revient au système diphasique de départ.^[13]

Inversion de phases: Pour certains auteurs, l'inversion de phase est un phénomène de dégradation de l'émulsion. L'inversion de phases est un phénomène par lequel des émulsions, contenant des fractions volumiques élevées de phase dispersée, peuvent s'inverser en passant par exemple d'E/H à H/E, et qui apparaît généralement après addition de certains agents, ou par modification de la température, ce qui change la valeur de la balance hydrophile lipophile (HLB) du surfactif ou du polymère stabilisant.^[25]

Mûrissement d'Ostwald : Lorsque la solubilité entre les ingrédients des phases dispersées et dispersantes n'est pas nulle^[25], Les petites gouttelettes se vident au profit des plus grosses, et la granulométrie se modifie puisque les classes de faible taille disparaissent. Ce phénomène constitue le mûrissement d'Ostwald.^[4]

II.2. Formulation cosmétique :

La formulation est, par définition, « l'ensemble des connaissances et des opérations mises en œuvre lors du mélange de l'association ou de la mise en forme d'ingrédients souvent incompatibles entre eux de façon à réaliser un produit caractérisé par une fonction d'usage»^[14]

La fonction d'usage recherchée pour un produit cosmétique est principalement de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect et/ou de corriger les odeurs corporelles et/ou de les protéger ou les maintenir en bon état. ^[15]

II.3. Les émulsions cosmétiques :

Les émulsions dans les produits cosmétiques sont très courantes. Elles sont présentes dans :

- Les crèmes de soins : crèmes hydratantes pour les peaux grasses à très sèche, laits hydratants...
- Le maquillage : mascaras, fonds de teint, ombres à paupières...
- Les crèmes de protection : crèmes solaires, après-soleil...
- Les produits pour l'hygiène : shampooings, déodorants en stick, crèmes à raser... ^[5]

II.3.1 Crème hydratante :

Les crèmes hydratantes sont des émulsions cosmétiques contenant une phase aqueuse et une phase grasse. Elles permettent de reconstituer le film naturel hydrolipidique de la peau. Ce film recouvre la peau et se constitue de sébum et de sueur. Il permet de protéger la peau contre diverses agressions extérieures. Les crèmes hydratantes aident à prévenir la déshydratation de la peau. ^[17]

La première crème hydratante moderne est la crème Nivea inventée en 1911. Elle est stabilisée par un émulsifiant appelé eucerit. ^[18]

II.3.2. Composition :

Le film hydrolipidique qui recouvre la peau est un mélange de sébum, substance grasse, et de sueur. Une crème hydratante a une composition inspirée de celle du film hydrolipidique. C'est une émulsion constituée d'une phase grasse (comme de l'huile) et d'une phase aqueuse

(comme de l'eau). La phase aqueuse apporte de l'eau à la peau. La phase huileuse nourrit la peau et forme une couche grasse qui empêche l'eau de s'évaporer de la peau. ^[18]

L'émulsion peut être de deux types :

- une émulsion eau dans l'huile (hydrolipidique) où des gouttelettes d'eau sont éparpillées dans une phase huileuse, donne une crème grasse et protectrice. Exemples : Hydranorme de Roche-Posay, Hydrolipidique d'Uriage, etc.
- une émulsion huile dans l'eau où des gouttelettes d'huile sont éparpillées dans une phase aqueuse, donne une crème légère. La plupart des crèmes sont de ce type. ^[18]

II.3.2.1. Les différents types de crèmes hydratantes :

Il existe un grand nombre de types de crèmes cosmétiques, mais toutes sont des crèmes hydratantes, auxquelles on ajoute différents additifs selon l'effet recherché :

- crème hydratante pour le visage, crème de jour, crème de nuit
- crème teintée / crème pour massage (ex : Anilyne)
- crème pour le contour des yeux
- crème antirides ou anti-âge
- crème pour le corps, crème pour le buste, mains, pieds
- crème solaire, qui contient des filtres ultraviolets
- crème amincissante ou raffermissante, crème anticellulite

Les professionnels des cosmétiques ont ainsi segmenté le corps humain en parties nécessitant autant de crèmes spécifiques. On peut ajouter comme critères le type de peau, le sexe et l'âge, ce qui multiplie le nombre de sortes de crèmes hydratantes proposées à la vente. ^[18]

III. Introduction :

Les premières publications sur la micro-encapsulation et ses applications possibles dans le domaine pharmaceutique remontent à 1931. De 1931 à 1940, GREEN et son équipe à la NCR (USA) ont établi un processus de micro-encapsulation basé sur l'utilisation d'une enveloppe de gélatine (coacervation).

Depuis lors, l'industrie pharmaceutique a développé plusieurs autres matériaux de revêtement et beaucoup d'autres méthodes d'encapsulation.

Dans les 30 années, plusieurs brevets ont été enregistrés au sujet de l'encapsulation des PA, médicinaux et non médicinaux, comme des antibiotiques, vitamines, et ainsi de suite.

D'autres industries ont été intéressées, et le sont toujours, par cette technique : l'industrie alimentaire, l'industrie photographique, l'industrie des engrais, l'industrie de pesticides, etc. En outre, l'industrie chimique avait développé de nouveaux polymères avec des applications potentielles dans la microencapsulation (Chang et Prakach, 2001).^[19]

III.1. Encapsulation : définition et concepts :

L'encapsulation fait référence aux technologies permettant de formuler un (ou plusieurs) actif(s) au sein de particules individualisées présentant une géométrie et des propriétés spécifiques.

- *Terminologie* : encapsulation, microencapsulation ou nanoencapsulation :

- Le terme «encapsulation» ne définit pas une gamme de taille particulière / donnée.
- Le terme « microencapsulation» fait référence à des particules de tailles comprises entre 1 μm et 1 mm.
- Le terme « nanoencapsulation» est utilisé pour les particules de tailles nanométriques, mais est parfois utilisé pour des objets de 1 ou quelques μm .

- *Structures des particules* :

- Structure matricielle : dispersion du (ou des) actif(s) au sein du matériau support (billes, microparticules, microsphères).
- Structure réservoir (cœur / membrane) : l'actif (pur ou non) est confiné dans un cœur par une ou plusieurs membranes (microparticules, microcapsules).

- Les deux structures peuvent être combinées : cœur matriciel / membrane, ou cœur / membrane matricielle (un actif dans le cœur et un autre dans la membrane) etc...^[20]

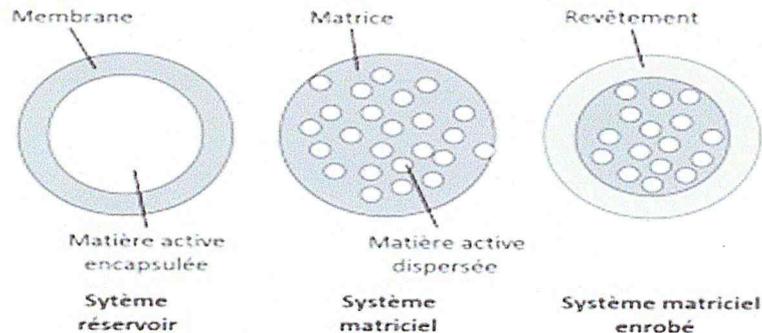


Figure 1 : structures des particules

- *Composés actifs* :
 - Etat physique : solide, liquide ou gaz.
 - Hydrophile ou hydrophobe.
 - Granulométrie (poudre, particule) : jusqu'à quelques mm.
 - Teneur en actif dans les particules finales : jusqu'à 900 mg par g.^[22]
- *Matériaux pour l'encapsulation* :
 - Biopolymères (origine végétale, animale ou bactérienne) : alginates, pectines, chitosanes, carraghénanes, gomme Arabique, dérivés cellulosiques, amidons, gélatines, protéines de lait, gomme de gellane...
 - Cires et matières grasses (origine végétale ou animale) : cire de carnauba, cire de candelilla, stéarines, acide stéarique, shellac.
 - Tensio-actifs : lecithines, Spans®, Tweens®...
 - Polymères synthétiques : PVA, PEG, PLGA, polyurée, isocyanates, polycaprolactone, polyamides, polyuréthanes, mélamine formaldéhyde.^[21]

III.1.1. L'objectif d'encapsulation :

Encapsulation d'un principe actif nous permet :

1. La protection du contenu vis-à-vis :

- D'une autre molécule (Pb d'incompatibilité)

- De l'environnement extérieur (lumière, pH, ...)

2. Une manipulation plus facile :

- Dans le cas des formes poudres.

3. Masquage du goût ou libération du goût :

- Dissolution et libération dans l'estomac (ou plus loin)

4. Effet retard :

- Diminution de la cinétique de dissolution

5. Libération contrôlée ou retardée :

- En fonction du pH, de la température

- Par contrainte mécanique. ^[22]

III.1.2. Procédés d'encapsulation :

Les procédés de microencapsulation sont variés, et il est nécessaire de les classer pour faire un choix approprié lorsque l'on doit résoudre un problème de formulation dans ce domaine. Plusieurs classifications existent, toutes aussi valables les unes que les autres.

Une classification intéressante peut aussi s'opérer en tenant compte du principe de la microencapsulation, qui permet ainsi de répartir les procédés industriels en trois groupes :

- ❖ procédés physico-chimiques.
- ❖ procédés mécaniques.
- ❖ procédés chimiques.

Procédés physico-chimiques :

La coacervation est un principe physico-chimique qui implique la diminution de solubilité d'un polymère dans un solvant par l'addition de quantités importantes de différents composés comme de l'alcool, un autre polymère plus soluble. Les molécules du polymère se désolvent et coalescent puis forment des gouttelettes, appelées gouttelettes de coacervat. ^[23]

Si cette coacervation se fait dans un milieu à deux phases, les gouttelettes de coacervat se regroupent alors à l'interface des deux phases et forment une membrane. ^[23]

On distingue deux types de coacervation :

- Coacervation simple: est déclenchée par l'addition d'un alcool ou de sulfate de sodium
- Coacervation complexe
- Évaporation Extraction de solvant
- Gélification thermique ^[23]

Procèdes mécaniques:

- Fluide supercritique
- Extrusion
- Gélification de gouttes
- Congélation de gouttes
- Lit d'air fluidisé
- Nébulisation ^[23]

Procèdes chimiques :

- Polycondensation interfaciale
- Polymérisation. ^[23]

III.1.3. Domaines d'application d'encapsulation :

- La cosmétique
- Pharmaceutique
- L'agroalimentaire
- La détergences. ^[24]

Partie expérimentale

IV.1. Introduction :

Les huiles essentielles sont des mélanges liquides complexes de composés volatils, lipophiles et odoriférants, les huiles essentielles ont une courte durée de vie, car ils sont volatils et réactives en présence de l'humidité, de l'oxygène, de la lumière et de la chaleur.^[37]

Ils sont généralement extraits par plusieurs procédés : entraînement à vapeur, pressage à froid, l'extraction par solvant, l'extraction par un fluide supercritique, Hydrodistillation.

L'hydrodistillation est la distillation d'un mélange hétérogène d'eau et d'un liquide organique, non miscible à l'eau qui permet d'extraire à température assez basse (< 100°C) l'huile essentielle.^[39]

La microencapsulation est un procédé consistant à enfermer des particules micrométriques dans une coquille de polymère, qui à son tour isole et les protège de l'environnement extérieur. Le produit obtenu par ce procédé est appelé les microparticules qui différencient par leur morphologie et leur structure interne.

Le polymère utilisé dans cette partie est :

- Le Chitosane en tant que polymère naturel est disponible, il présente un ensemble d'avantages : biocompatible et biodégradable
- Dans cette approche, nous avons envisagé d'utiliser les avantages relatifs à ce polymère pour préparer des microcapsules d'huile essentielle du citron.

Le travail entrepris dans cette étude est consacré dans un premier temps à l'extraction de l'huile essentielle du citron, sa mise en forme de nanoencapsules à base de chitosane et sa formulation pour usage cosmétique.

IV.2. Matériels et verreries utilisés : pour les trois manipulations (extraction de l'huile, encapsulation, formulation : crème, anti-transpirant).

Tableau 1 : matériels et verriers utilisés :

Matériels utilisés		
Extraction	Encapsulation	Formulation
Le montage	Infra-rouge IR: JASCO FTIR4100	2 plaques chauffantes
hydrodistillation	Ultra son (Falc LBS2 10l)	agitatrice (Smjders)
Ampoule à décanter	Plaque chauffante agitatrice (Smjders)	Etuve (Mommert)
Pierre ponce	pH mètre	Thermomètre
Balance	Microscope (W10x , motic ST 30 series)	Viscosimètre (Brook field DV)
Thermomètre		pH mètre
Pissette d'eau	Centrifugeuse (Ortoalresa)	Balance (ohaus)
Erlenmeyer	Evaporateur rotatif (Heidolph)	Béchers
Bécher	Seringue	
	Bécher	Barreau magnétique
	Fiole jaugée	

Tableau 2 : Matières utilisées

Matières utilisées pour chacune une de nos réalisations (extraction, encapsulation, formulation : crème, anti-transpirant)

Ingrédients		
Extraction	Encapsulation	Formulation
Le fruit citron (vert) écorce L'eau distillée	Huile essentielle du citron Chitosane Acide acétique Triphosphosphate de sodium Formaldehyde Tween 80 chlorure de calcium Alginate	La crème : Eau distillée / Glycérine Carpobol / Allantoïne EDTA/ Extrait de bleuet Extrait d'avoine / Solution d'encapsulation Emulgade B1/ Huile d'amande douce Huile d'argan/ Beurre de karité Lanette O/ TEA Vitamine E/ Solution d'encapsulation Anti-transpirant : Emulgade NLB / Cetiol CC Eau déminéralisé/ Vitamine E Solution d'encapsulation

IV.2.1 Tableau 3 : Propriétés physicochimique et les bienfaits de chaque ingrédient :

Les propriétés des ingrédients pour chaque manipulation (extraction, encapsulation, formulation)

Ingrédients	Propretés physicochimiques	Les bienfaits
<p>Chitosan</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Nom chimique selon la nomenclature</i> : UICPA : β 1,4 poly D glucosamine • <i>Nom de la substance active</i> : Chitosan 	<p>-Solubilité : insoluble dans l'eau, peu soluble à insoluble dans les solvants organiques, stable en milieu neutre, se décompose en milieu acide (soluble à pH <6,5)</p> <p>-Biopolymère ; biocompatible ; biodégradable</p>	<p>- Agent auxiliaire dans : l'industrie de la papeterie et la teinturerie, -En agro-alimentaire et dans l'industrie photographique jusqu'à la médecine - Pas de toxicité</p>
<p>Aide acétique</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Nom UICPA</i> : acid acétique • <i>Autre Nom</i> : <p>Acide éthanoïque</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Famille</i> : acide carboxylique 	<p>- T° de fusion : 16,64°C -T° ébullition : 117,9°C -Solubilité : Miscible</p>	<p>Utilisé comme : Un solvant -Agent de nettoyage</p>
<p>Tripolyphosphate de sodium</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Symbole du produit</i> : STPP • <i>Nom IUPAC</i> : Pentasodium Triphosphate. • <i>Synonyme</i> : Sodium Triphosphate. 	<p>- Densité : 2,52 g/cm³ - T de fusion : 622 °C -Solubilité dans l'eau: 14 g pour 100 g d'eau -pH : 9 à 10</p>	<p>-Principalement utilisé dans les poudres détergentes, les tablettes lave-vaisselles. -Un agent de nettoyage</p>
<p>Alginate</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Nom UICPA</i> : Acide(2R,3S,4R,5R,6S)-6-[(2R,3R,4R,5R,6S)-2-carboxy-4,5-dihydroxy-6-méthoxyoxan-3-yl]oxy- 	<p>- Solubilité : soluble dans les hydroxydes alcalins, ppt insoluble. ds l'éthanol (95 %) et les autres solvants</p>	<p>- Epaississants -Gélifiants -Emulsifiants et stabilisants. - Des billes d'alginate peuvent également être</p>

<p>4,5-dihydroxy-3-méthoxyoxane-2-carboxylique</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Synonymes</i> : acide alginique 	<p>organiques.</p>	<p>utilisées en médecine pour encapsule des médicaments ou des substances biologiques fragiles (enzymes, microorganismes, cellules animales ou humaines).</p>
<p>Formaldéhyde</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Nom UICPA</i> : méthanal • <i>Synonymes</i> : Aldéhyde formique Formol • <i>Famille</i> : Des aldéhydes 	<p>- T° fusion : -92 °C -T° ébullition : -19,5 °C2 ; 98 °C (solution à 37 %) -Solubilité : 400 g•L-1 (eau, 20 °C) ; soluble dans l'alcool, l'éther diéthylique, l'acétone, le benzène.</p>	<p>-Pour produire des polymères et des produits chimiques (plus de 50 % du total des usages du méthanal). -Utiliser comme désinfectant, antiseptique et additif antibactérien (industries pharmaceutiques et cosmétiques)</p>
<p>Extrait de bluet :</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Noms botaniques</i> : Vaccinium myrtillus • <i>Nom INCI</i> : Butylène glycol et Centaurea cyanus 	<p>-pH : 5,0 - 7,0 -Soluble dans l'eau</p>	<p>-Hydratant, anti-oxydantes, anti-irritantes.</p>
<p>Chlorure de calcium</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Nom UICPA</i> : chlorure de calcium • <i>Synonymes</i> : dichlorure de calcium 	<p>-T° fusion : 772 °C (anhydre) -T° Densité : 2,15 g/cm³ -T ébullition : 1 935 °C -Solubilité : dans l'eau à 20 °C, librement sol. dans l'éthanol (95 %) ; insoluble : dans l'éther diéthylique.</p>	<p>-Du fait de son caractère très hygroscopique, il peut être utilisé pour sécher l'air. -Absorption d'humidité. -Bain de durcissement dans l'encapsulation.</p>
<p>Glycérine</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Nom UICPA</i> : 	<p>-T° fusion : 18,2 °C -T° ébullition : 290 °C</p>	<p>-Humectant -Hydratant</p>

<p>propane-1, 2,3-triol ou 1, 2,3-propanetriol</p> <ul style="list-style-type: none"> • Synonymes : <p>Glycérol Trihydroxypropane</p>	<p>(se décompose au-delà de 171 °C)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Solubilité : Miscible avec l'eau, l'alcool. Soluble dans d'acétate d'éthyle, d'éther diéthylique. Insoluble ds le benzène, le chloroforme. 	<ul style="list-style-type: none"> -Adoucissant -Emollient
<p>Beurre de karité</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nom botanique : <p>Butyrospermum parkii</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Apparence : épais jaunâtre, Solide, cireux à température ambiante, huileux au-delà de 34°C. Odeur : légère naturelle. -T° de fusion : 35°c 	<ul style="list-style-type: none"> -Protecteur -Emollient -Anti-inflammatoire -Facilite la cicatrisation -Hydratant, nourrissant -Contient la vitamine A, E, acides gras et, des alcools terpéniques.
<p>Huile d'amande douce</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nom botanique : <p>Prunus dulcis</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Densité à 15°C : 0.911à 0.917 -Viscosité à 20°c : 66 à 76 	<ul style="list-style-type: none"> -Nourrissant - Adoucissante. - Fortifiante -Apaisant /Tonifiante
<p>Tween 80</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nom IUPAC : <p>Polyoxyéthyléné (20) sorbitan monooléate</p> <ul style="list-style-type: none"> • Synonymes : <p>Polyoxyéthylènesorbitanne monooléate, Polysorbate</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Densité : 1/6 à 1/9 g / ml, liquide huileux T d'ébullition : > 100°C -Densité : (25 °C) 1.07 g/cm3. 	<ul style="list-style-type: none"> - un tensioactif non ionique - Un agent solubilisant -Agent émulsifiant et dispersant. - humectant - Agent de viscosité - Antistatique
<p>Huile d'argan</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nom botanique : Argania spinosa 	<ul style="list-style-type: none"> - Densité : 0.91-0.93 -Acides gras insaturés 	<ul style="list-style-type: none"> -Nourrissantes, -Protectrices, -Adoucissantes -Assouplissantes
<p>Carbopol</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Solubilité : très 	<ul style="list-style-type: none"> -Agent gélifiant,

<ul style="list-style-type: none"> • Noms commerciaux: Carbopol (polymère) • INCI Nom : Carbomer 	<p>hydrophile ; gonfle énormément dans l'eau, l'alcool et les solvants polaires.</p> <p>-Dose d'utilisation : 0,3 à 1 % dans les gels ; 0,2 à 0,6 % dans les crèmes ; 0,1 à 0,5 % en lotions.</p>	<p>stabilisateur de suspensions et d'émulsions</p>
<p>Allantoïne</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nom INCI : Allantoin • Synonymes : 5-UREIDOHYDANTOIN 5-UREIDOIMIDAZOLIDINE-2,4-DIONE 	<p>-T °de fusion : 228 -238 °C</p> <p>-Solubilité : peu soluble dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool.</p>	<p>-Cicatrisante et réparatrice : stimule le renouvellement de la peau.</p> <p>-Apaisant et anti-irritant</p> <p>-Hydratante</p> <p>-Adoucissante</p> <p>Epaisissant efficace dans la gamme de pH 5à10.</p>
<p>EDTA (Éthylène Diamine Tétracétique)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nom UICPA : acide 2,2',2'',2'''-(éthane-1,2-diyl dinitrilo) tétraacétique <p>acide 2-[2-[bis(carboxyméthyl)amino]éthyl (carboxyméthyl)amino]acétique</p>	<p>-Formule brute : C₁₀H₁₆N₂O₈</p> <p>-T° fusion : 245 °C</p>	<p>-Utilise comme stabilisant vis-à-vis de la dégradation par les bactéries (fermentation).</p> <p>-Agents séquestrant</p>
<p>TEA (triéthanolamine) ou (trolamine)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Synonymes : 2,2',2-nitrioltriéthanol, trihydroxytriéthylamine 	<p>-T° fusion : 21,6 °c</p> <p>-T° ébullition : 335,4°C</p>	<p>-Régulateur de pH : utilise pour stabiliser et / ou ajuster le pH d'un produit cosmétique</p> <p>-Agent émulsifiant</p> <p>-Tensioactif</p> <p>-Agent masquant</p>
<p>Lanette O</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nom INCI : 	<p>-Point de fusion : 47°C à 54 °C.</p>	<p>- Co-émulsifiant : permet de stabiliser les émulsions.</p>

<p>Alcool cétéarylique</p>	<p>- Dosage : Entre 2% à 10% du poids total de la préparation cosmétique que vous préparez. À incorporer en phase huileuse ou alcoolique.</p>	<p>- Agent de consistance - Agent de texture - Emollient</p>
<p>Emulgine B1 • <i>Nom INCI :</i> Ceteareth-12</p>	<p>- Solubilité : soluble dans la phase grasseuse (huileuse).</p>	<p>-Emulsifiant non-ionique pour les émulsions huile-en-l'eau.</p>
<p>Vitamine E • <i>Nom INCI :</i> Tocopherols</p>	<p>- La vitamine E : est une substance organique liposoluble.</p>	<p>- Antioxydant : - Anti-âge. - Activité anti-inflammatoire - Aide à maintenir l'élasticité et l'hydratation de la peau en renforçant le film hydrolipidique cutané.</p>
<p>Extrait d'avoine • <i>Nom scientifique :</i> Avena sativa</p>	<p>-Apparence : liquide beige à marron clair. -Odeur : odeur douce caractéristique de l'avoine.</p>	<p>- Accélère la cicatrisation et la régénération de la peau. - Émollient, -l'hydratant -Adoucissant -Apaisant -Réparateur : Aide à améliorer et maintenir l'élasticité de la peau et à prévenir le vieillissement cutané.</p>
<p>Emulgade NLB • <i>Nom INCI :</i> Steareth-2 (and) Ceteareth-12 (and)</p>	<p>-Apparence : granules blanc, cire incolore -Odeur : odeur</p>	<p>-Emulsifiant : Base de crème auto émulsifiante pour concepts de</p>

Stearyl Alcohol (and) Cetareth-20 (and) Distearyl Ether.	caractéristique -Dosage : 2 - 5 %	déodorants/antiperspirants roll-on
Cetiol CC • <i>Nom INCI:</i> Dicaprylyl Carbonate	-Apparence : liquide (limpide) incolore huileux, de faible polarité avec un faible poids moléculaire -Odeur : inodore	-Emollient -Particulièrement appropriés pour les formulations antisolaires en raison de ses capacités de solubilisation les filtres UV cristalline et des propriétés de dispersion des pigments.

V.3 .L'extraction d'huile :

L'extraction est un procédé de séparation en chimie. Le procédé est utilisé pour extraire un ou plusieurs composés d'un mélange initial ; L'extraction d'HEC est faite par l'hydrodistillation

Le but de l'extraction de l'huile essentielle du citron c'est le P.A qui contient

« La limonène ».

IV.3.1 .Huile essentielle du citron :

- Nom commun : Citron Jaune, Citrus Limon
- Nom latin : Citrus limonum
- Famille botanique : Rutacées
- Partie distillée : l'écorce du fruit
- Chémotype: Limonène, beta pinène, gamma terpinène (peut légèrement varier en fonction de la récolte).^[28]

Composition:

Dans la biochimie aromatique de cette essence de citron entrent les composés suivants :

- limonène ~ 66 % et pouvant aller jusqu'à 80 %.
- bêta-pinène ~ 12 % ;
- γ-terpinène ~ 9 % ;
- Furocoumarines : bergaptène, psoralènes-aldéhydes : 3 %.

- sabinène, myrcène, gèranial de l'ordre de 1 à 2 %.
- terpinolène, néral, linalol, moins de 1 %. [27]

IV.3.2 .Hydrodistillation :

Préparer les citrons les Laver soigneusement, les éplucher en évitant de prendre la partie interne blanche de la peau. Introduire l'écorce dans le ballon et le remplir à moitié d'eau distillée avec quelque pierre de ponce.

Réaliser le montage et le vérifier afin d'adapter la tête de distillation avec le thermomètre et le réfrigérant droit, ensuite faire circuler l'eau froide dans le réfrigérant à eau, puis, à l'aide du chauffe-ballon, porter le mélange à ébullition ce qui entraîne la formulation d'une vapeur cette vapeur entraîne avec elle les composés les plus volatiles qui passent par le réfrigèrent, ce dernier les condensent, des gouttelettes tombent dans l'erenmeyer ou la formation du distillat. Une fois l'extraction fini recueillir le distillat obtenu dans un erlenmeyer.

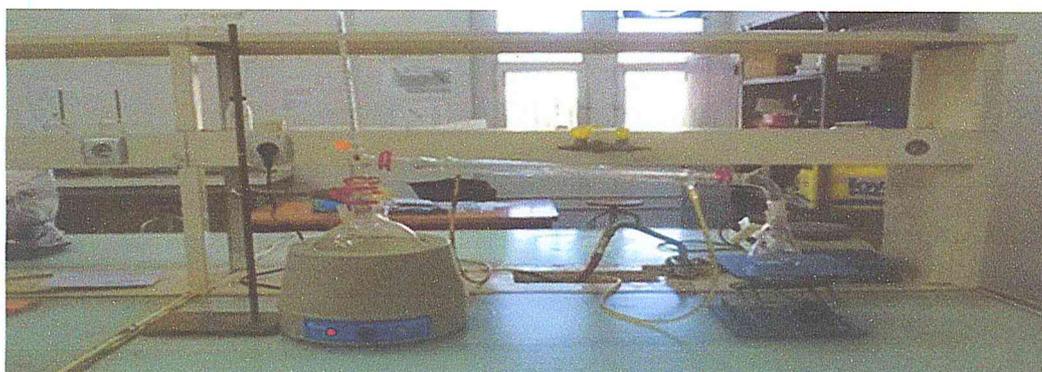


Figure 2 : Montage d'hydrodistillation

IV.3.3. Décantation ou séparation des phases :

Une fois le distillat recueilli dans l'erenmeyer nous ajoutons le solvant « le dichlorométhane » pour séparer l'huile de l'eau puis nous versons le distillat dans l'ampoule à décanter et nous devons vérifier que le robinet est bien fermé puis nous bouchons l'ampoule (avec un bouchon), nous agitons vigoureusement, en renversant l'ampoule (une main enserre le col, le bouchon bloqué dans la paume, l'autre main tient le tube près du robinet). Nous dégazons en ouvrant le bouchon, et nous répétons l'opération 2 à 3 fois pour être sûre que tout le gaz s'est dégagé. Nous Laissons reposer en enlevant le bouchon et nous remarquons l'apparition des deux phases, la phase aqueuse se trouve en bas, la phase organique (huile) en haut, nous

récupérons la phase aqueuse et nous la jetons, ensuite nous récupérons dans un petit erlenmeyer la phase organique qui est l'huile.

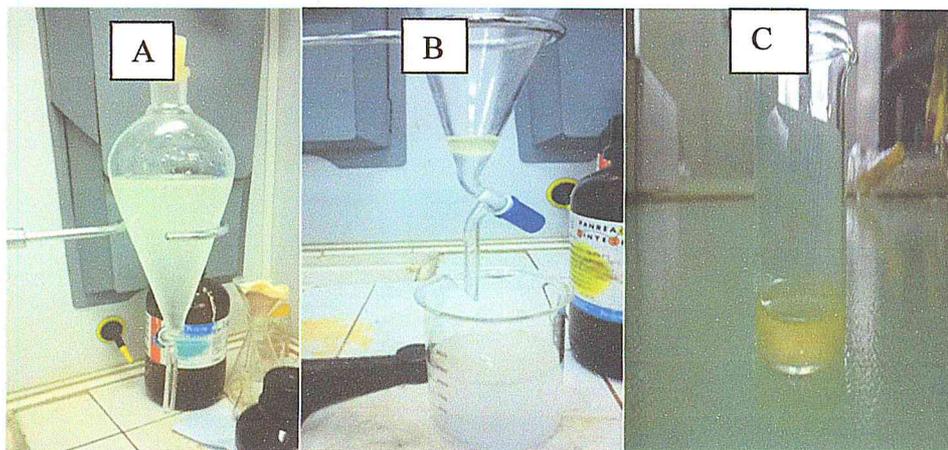


Figure 3 : (A) séparation des phases, (B) récupération de la phase aqueuse et huileuse. (C) l'HEC

Remarque : 500g d'écorce ont permis d'obtenir environ 5ml d'huile essentielle de citron.

Cette quantité peut varier selon le type de citron, leur maturité et leur provenance.

IV.4. l'encapsulation :

IV.4.Préparation des microcapsules :

Pour la préparation des microcapsules dans notre travail nous avons utilisé deux procédés d'encapsulation : L'émulsion H/E et la gélification.

IV.4.1. 1^{ères} manipulations: (encapsulation à l'aide du chitosane et du TPS) :

➤ Préparation des Solutions :

1. Solution du chitosane à 2% dans l'acide Acétique
2. Solution de tripolyphosphate de sodium à 6% dans l'eau distillée.

a) 1^{er} essai : Préparation des microcapsules sous forme d'émulsion H/E:

1. Mettre une quantité de TPS dans un bêcher rempli d'eau sous agitation magnétique.
2. Dans un autre bêcher mélanger une quantité de la solution du chitosane avec l'huile puis agiter manuellement.

3. A l'aide d'une seringue on verse goutte à goutte la solution du chitosane mélangée avec l'huile sur la solution TPS.
4. Laisser sous agitation magnétique pendant 15 min.
5. Les 15 min passées on ajoute le Tween 80 pour stabiliser l'émulsion, on obtient un aspect homogène.
6. Laisser l'émulsion sous repos pendant 48 h, puis centrifuger à 4200 RPM pendant 20 min.
7. Obtention de deux phases, une aqueuse l'autre sous forme de précipité
8. A l'aide d'une pipette, on enlève la phase aqueuse puis on récupère le précipité.
9. Laisser le précipité sécher dans une boîte pétrie (à l'air libre).

b) 2^{ème} essai : par gélation :

1. Mettre une quantité de Chitosane avec l'huile dans un bêcher sous sonication.
2. A l'aide d'une seringue verser goutte à goutte la solution du TPS sur la solution du chi +H et laisser 30 min sous sonication.
3. Après le 30 min on ajoute 1% de formaldéhyde et laisser encore 10min sous sonication.
4. Repos 48h, puis mettre sous centrifugation à 4200 RPM pendant 30min.
5. les 30 min passées, on obtient deux phases, phase aqueuse et organique avec des suspensions sous forme de particules.

IV.4.2. 2^{ème} manipulation : (encapsulation à l'aide de l'Alginate :

➤ Préparation des solutions :

1. solution d'Alginate à 2% dans de l'eau distillée.
2. solution de chlorure de calcium 2% dans l'eau distillée.

c) 1^{er} essai :

1. Dans un bêcher verser une quantité de la solution de chlorure de calcium.
2. Dans un autre bêcher mélanger une quantité de la solution d'Alg avec l'huile.
3. A l'aide d'une seringue versé goutte à goutte la solution d'Alg +H sur la solution de chlorure de calcium sous agitation magnétique pendant 15 min
4. Obtention d'un mélange (solution) hétérogène avec des suspensions sous forme de particules blanches très fines.

d) 2^{ème} essai :

1. Préparer la solution d'Alg 30mg dans 100ml d'eau, 0.3mg/1ml (ph=5 à 5.5), on prend 40ml de cette solution.
2. Prendre 1% du tween 80 c'est à dire 0.05g et le rajouter sur la solution d'alginate et laisser sous sonication pendant 15 min.
3. Nous ajoutons l'HEC goutte à goutte à l'aide d'une seringue, et laisser 15 min encore sous sonication.
4. Nous rajoutons 4ml de chlorure de calcium (67mg dans 100ml d'eau), goutte à goutte de c=0.67mg/ml, laisser le mélange sous agitation magnétique 30min.
5. Nous ajoutons 4ml de chi de c : 0.3mg/ml ; goutte à goutte avec un pH : 4,7 ; les 4ml épuisés nous laissons le mélange sous agitation magnétique pendant 30min.
6. Nous laissons le mélange au repos pendant 24h.
7. Après les 24h, nous éliminons le solvant avec l'évaporateur rotatif pendant 20min à 40°C.
8. Après les 20min passé au rotatif nous obtenons un mélange blanchâtre, homogène aucun précipité ni déphasage.

IV.4.3. 3^{ème} manipulation : Préparation des macrocapsules :

- Nous préparons une solution d'alginate à 2%
- Nous mélangeons une quantité d'huile (citron) et Tween 80 (1%) avec la solution d'alginate. (Mélange1)
- Dans un bécher verser une quantité importante de chlorure de calcium de [2%].
- A l'aide d'une seringue verser goutte à goutte le mélange 1 sur le chlorure de calcium.
- Obtention de macrocapsules de couleur blanchâtre.
- Récupération et rinçage avec d'eau distillée.

IV.5. Formulation :

Pour la préparation des deux formules la crème et l'anti-transpirant nous avons procédé à une émulsion H/E.

IV.5.1. Crème hydratante :

- La formule :

Phase (A) hydrophile:

- Eau distillée / Glycérine
- Carbopol / Allantoine
- EDTA/ Extrait de bleuet
- Extrait d'avoine/ Solution d'encapsulation

Phase (B) hydrophobe:

- Emulgine B1/ Huile d'amande douce
- Huile d'argan/ Beurre de karité
- Lanette O/ TEA
- Vitamine E/ Solution d'encapsulation

➤ La formulation (mode opératoire) :

Les ingrédients donnés dans la formule de la phase A et B sont pesés, quand l'eau est chauffée à une T de 65° à 70°C nous incorporons les ingrédients de la phase A un par un sous une agitation rigoureuse et ce jusqu'à l'obtention d'une phase homogène et blanchâtre, quand à la phase B faire dissoudre l'emulgine sous chauffage et agiter à une T 65° à 70°C une fois la dissolution est totale nous incorporons le reste des ingrédients de la phase B un par un jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. A une T identique des deux phases, nous verserons la phase B sur la phase A, une fois les deux phases mélangées laisser sous chauffage pendant 10min pour une bonne émulsification. Laisser le mélange refroidir sous agitation lorsque la T de 35° à 40°C est atteint nous ajoutons le TEA tout en gardant l'agitation pendant 10min.

Le résultat est l'obtention d'une crème homogène et blanchâtre.

IV.5.2. L'anti-transpirant :

➤ La formule :

L'anti-transpirant ne contient qu'une seule phase

- Emulgrade NLB
- Cetiol cc
- Eau déminéralisée.
- Solution d'encapsulation
- Vitamine E

➤ La formulation :

Chauffer l'eau à 70°C, une fois l'eau chaude nous ajoutons l'émulgrade NLB jusqu'à dissolution totale sous agitation, puis nous arrêtons le chauffage et laissons refroidir.

Une fois le mélange refroidit nous ajoutons le cetiol CC sous agitation et nous incorporons le reste des ingrédients sous une agitation moyenne jusqu'à l'obtention d'un mélange blanc et homogène d'un aspect liquide et peu visqueux, nous laissons le mélange 48H pour l'obtention de l'aspect final de l'anti-transpirant.

Contrôles effectués

V. Les contrôles effectués :

V.1. Les contrôles effectués sur l'huile essentielle du citron :

Nous avons réalisé plusieurs analyses sur l'huile

V.1.1. Contrôles physico-chimique :

- Organoleptiques : Aspect, couleur, odeur.
- Mesure du pH : le pH est mesuré par un pH-mètre et dans les conditions normales.

V.1.2. Analyse Infra-rouge :

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption.

- La quantité utilisée pour effectuer l'infrarouge est une goutte d'huile.

Tableau 4 : les Longueur d'onde d'infrarouge ^[38]

Désignation	Longueur d'onde
Infrarouge proche	700 nm – 1 400 nm (0,7 µm –1,4µm)
Infrarouge moyen	1 400 nm – 3 000 nm (1,4 µm –3µm)
Infrarouge lointain	3 000 nm – 1 mm (3 µm – 1 000 µm)

V. 2. Contrôles effectués pour l'encapsulation :

Nous avons réalisé plusieurs analyses qui sont les suivant :

V.2.1. contrôle physico-chimique :

- Organoleptiques : Aspect, couleur, Odeur
- Mesure du pH, le pH est mesure dans les conditions normales en utilisant un pH-mètre.
- Solubilité dans un milieu acide.

V.2.2. Analyse Microscopique :

La microscopie est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. [31]

V.2.3. Analyse Infrarouge :

Nous avons effectué l'analyse infrarouge pour la solution d'encapsulation et aussi pour chaque composé séparé.

-Analyse Infrarouge pour la solution du chitosane (à 2% dans l'acide acétique).

V.3. Les contrôles effectués sur la crème et l'anti-transpirant :

Nous avons effectué plusieurs analyses afin d'assurer la qualité des produits :

V.3.1. Contrôle physico-chimique : pour les deux formules (la crème et l'anti-transpirant).

- Organoleptiques : Aspect, Couleur, état, odeur
- Mesure du pH pour les deux formules: la mesure a été faite dans les conditions normales.
- Mesure de la viscosité (la crème et l'anti-transpirant), avec un viscosimètre.

V.3.2. Etude de stabilité :

L'étude de stabilité est faite pour les deux formules, La stabilité réalisée dans cette étape est de type accéléré, elle est effectuée en vue d'obtenir des renseignements sur nos produits dans les différentes conditions de température. Les études de stabilité sont réalisées en temps réel à $22,5^{\circ}\text{C} \pm 2,5^{\circ}\text{C}$ ou à température ambiante dûment justifiée et contrôlée et/ou en conditions justifiées de vieillissement accéléré. [44]

Les conditions de vieillissement accéléré retenues pour les essais, sont représentatives de la durée de conservation en temps réel [44]

Un autre type de stabilité est réalisé grâce à la centrifugation, cette dernière nous permet de voir si nos produits présentent un déphasage ou un précipité.

➤ Mode opératoire : L'étuve (vieillissement accéléré)

La stabilité a été réalisée à l'aide de l'étuve, en laissant à l'intérieur nos produits pendant une semaine à 1 mois aux températures de 25°C et de 50°C .

➤ Mode opératoire : Centrifugation

La stabilité a été réalisée à l'aide d'une centrifugation et à une rotation de 4200 RPM pendant 30min pour les deux formules, l'étape est répétée deux fois.

V.3.3. Contrôles microbiologiques :

Les contrôles microbiologiques ont été réalisés sur les deux formules la crème hydratante et l'anti-transpirant.

Les analyses microbiologiques réalisées en laboratoire sont des indicateurs clés dans l'évaluation de la sécurité des produits cosmétiques.

Pour assurer l'innocuité et la conservation des caractères organoleptiques du produit.

1. Les objectifs du fabricant :

- La qualité microbiologique.
- Niveau de contamination microbienne (bactéries, levures et moisissures) acceptable.
- Absence de microorganismes spécifiés ou gênants.
- Etablir le niveau de protection antimicrobienne requis afin de réduire au minimum le risque pour l'utilisation.

❖ Mode opératoire :

1) Préparation de la dilution :

- 10g de produit (crème, anti-transpirant) +90ml du diluant « dey engley »

2) Dénombrement de germes totaux (DGT) :

- Prendre 1ml de la dilution dans une boîte de pétri.
- Ajouter 20ml de la « gélose PCA » préalablement fondue.
- Laisser solidifier sur la paillasse.
- Incuber la boîte renversée dans l'étuve à 35°C.
- Lecture après 18h

3) Dénombrement de coliformes :

- Prendre 1ml de la dilution dans une boîte de pétri.
- Ajouter 20ml de « VRLB » préalablement fondue.
- Laisser solidifier sur la paillasse.

Chapitre V : les contrôles effectués

- Incuber la boîte renversée dans l'étuve à 35°C.
 - Lecture après 48h.
- 4) Dénombrement de levures et moisissures :
- Prendre 1ml de la dilution dans une boîte de pétri.
 - Ajouter 20ml de « Sabouraud » préalablement fondue.
 - Laisser solidifier sur la paillasse.
 - Incuber la boîte renversée dans l'étuve à 35°C.
 - Lecture après 5 jours.

Résultats et discussions

VI. Résultats et discussions :

VI.1. Caractérisation de l'huile de citron obtenue :

L'extraction de l'huile essentielle du citron par hydrodistillation nous a permis d'obtenir environ 5 ml.



Figure 4 : l'huile essentielle du citron obtenu

Les caractéristiques organoleptiques relatives à l'huile de citron obtenue sont rassemblées dans le tableau suivant :

A. Tableau 5 : Résultats organoleptique d'huile essentielle du citron

Paramètres recherchés	Résultats
Aspect	Liquide huileux homogène
Couleur	Jaunâtre
Odeur	Caractéristique (forte odeur du citron)
pH	3.8

D'après le tableau 5, l'huile essentielle obtenue est un liquide huileux homogène d'une couleur jaunâtre et une odeur forte, caractéristique du fruit de citron, les caractères organoleptiques restent importants. Par exemple l'examen olfactif qui précède ou suit toute analyse est indispensable car, si l'odeur de l'huile essentielle n'est pas satisfaisante, il importe

peu que les constantes physico-chimiques soient correctes : le produit est à rejeter, ces caractéristiques sont semblables à ceux trouvées par référence bibliographique. [40] [41]

B. Analyse Infrarouge :

L'analyse nous permet de confirmer la composition de notre huile plus précisément l'absorbance de notre principe actif qui « limonène ».

L'analyse réalisée FTIR a conduit à obtenir le spectre présenté ci-dessous :

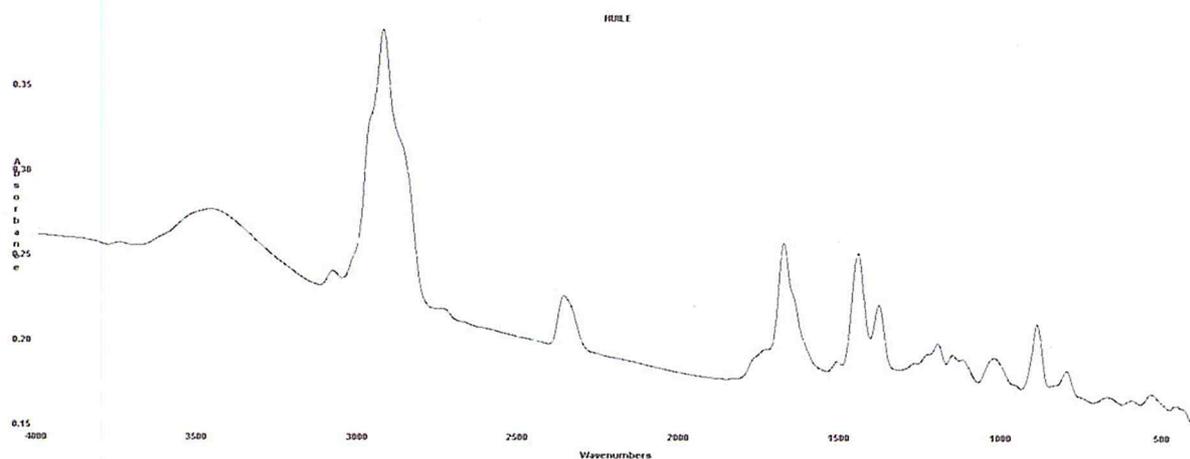


Figure 5 : Représente le spectre IR obtenu de notre l'huile.

D'après le spectre IR de notre huile on peut observer une bande très faible située à 3500 cm^{-1} correspondant au groupement O-H des alcools qui correspond aux : hexanol, octanol, nonanol, décanol, 3-hexène-1-ol, n-heptanol, une autre une bande à 1681,8 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations de liaisons C=O cétones non conjuguées α , β insaturés et aromatiques. On remarque aussi que notre HE présente une bande aux environs de 1643 cm^{-1} correspond au mode vibration C=C des carbonyles et une autre bande détecté vers 1450 cm^{-1} correspond au mode de vibration de la liaison de CH₃. A la fin la bande de 2964 cm^{-1} et 2950 cm^{-1} correspond au mode de vibration C-H des alcanes et cycloalcanes : limonène jusqu'à 80% et alpha et gamma terpinènes (0,7% et 2,9-14%), paracymène (0,3-1,1%), alpha et beta phellandrènes (0,2% et 0,8%), terpinolène (0,6%-1,2%). [41] [42] On compare notre spectre avec un spectre de référence « figure 6 » Nous pouvons dire que notre huile renferme les principaux composés de l'huile essentielle du citron tel que : la limonène, bêta-pinène, γ -terpinène, Furocoumarines, Aldéhydes : hexanal, heptanal, octanal, nonanal, géraniol.

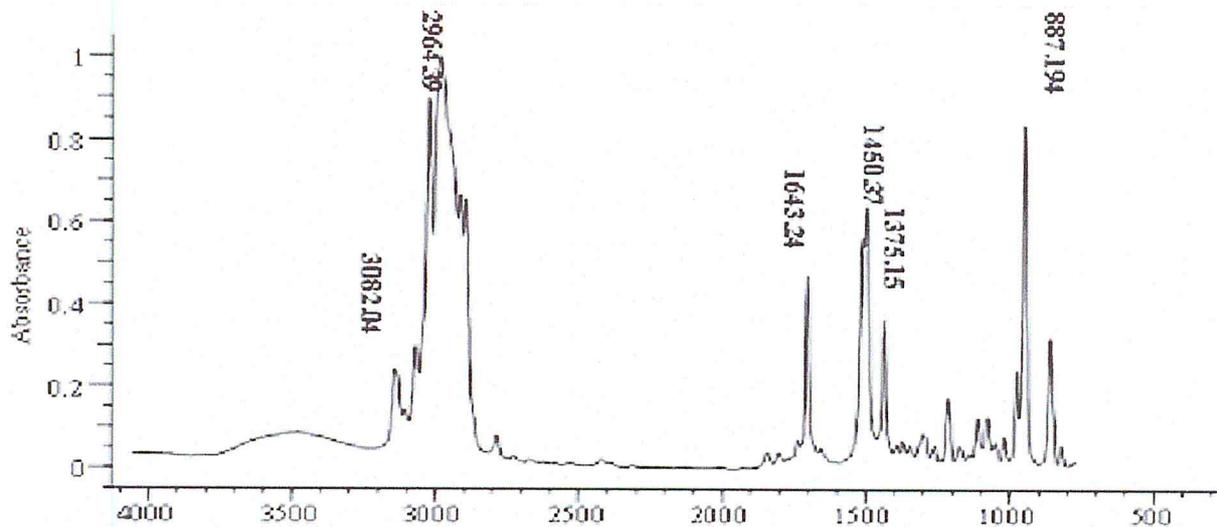


Figure 6 : spectre de référence d'huile de citron [54]

VI.2. Contrôles physico-chimiques d'encapsulation :

- Caractérisation organoleptiques :

➤ Le 1^{er} essai de la 1^{ère} manipulation nous avons révélé les observations suivantes :

- Aspect visuel :

-l'observation à l'œil nu montre que la solution d'encapsulation est d'un aspect hétérogène présence d'un précipité de couleur jaune très claire et une odeur caractéristique.

- Le précipité est le résultat d'encapsulation de l'huile par le polymère « chitosane ».

- le précipité c'est les microcapsules de forme sphérique et de taille petite environ de μm .

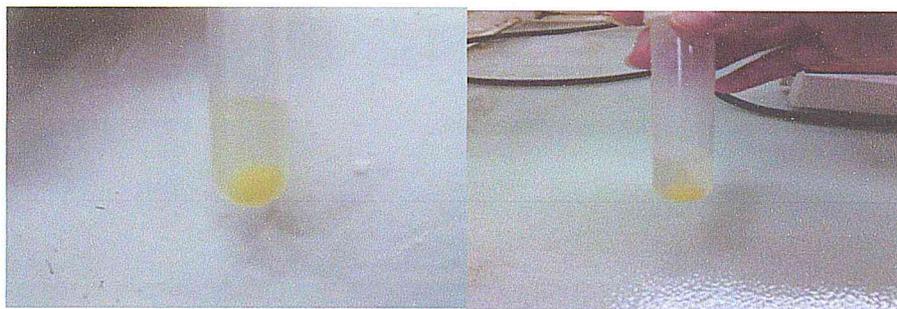


Figure 7 : précipité des microcapsules.

➤ Le 2^{ème} essai de la 1^{ère} manipulation : révèle les observations suivantes :

L'observation à l'œil nu montre que la solution d'encapsulation est hétérogène déphasage (deux phases) et aussi une suspension sous forme de particule présente dans la phase huileuse qui se trouve en haut.

- Les suspensions sont de couleur jaune et de taille différente d'une forme sphérique avec une odeur très caractéristique.

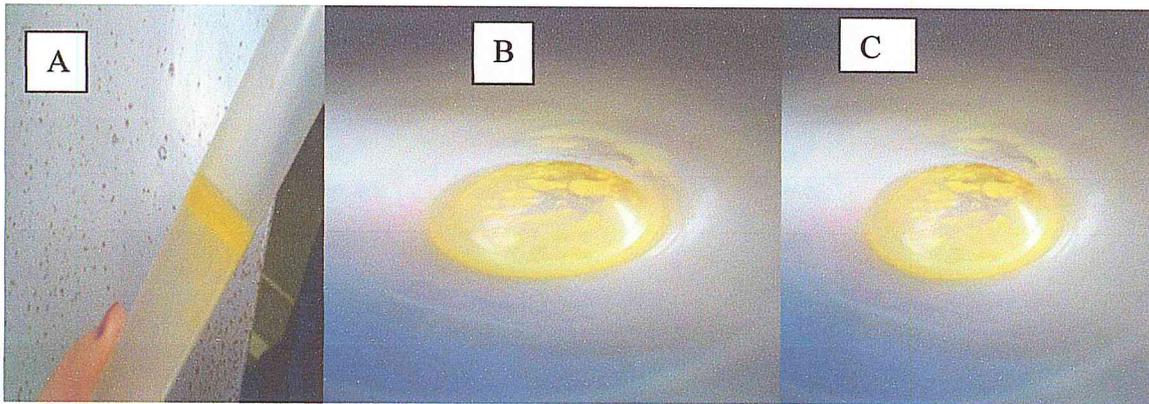


Figure 8 : (A) et (B) la suspension des microcapsules, (C) déphasage « deux phases ».

- Le 1^{er} essai de la 2^{ème} manipulation nous avons observé les remarques suivantes :
 - La solution est homogène blanchâtre avec une odeur caractéristique très agréable.
 - Aucun précipité ni déphasage présent, on conclut que l'essai d'encapsulation n'est pas réussi.
- Le 2^{ème} essai de la 2^{ème} manipulation :
 - La solution est hétérogène présence de suspension de très très petite particule de couleur blanche et d'odeur caractéristique.
 - La quantité des particules étant très très petite nous n'avons pas pu les récupérer vu qu'ils se sentent collé à la paroi du ballon (ballon du montage évaporateur rotatif).
- Le 3^{ème} essai :
 - Une solution hétérogène suspension de macro-particules de couleur jaune très claire et une odeur faible de citron.
 - Nous avons remarqué que l'odeur augmente au fil du temps.

B. physico-chimiques :

- La mesure du pH de tous les essais était dans les conditions normales et a une T° ambiante. Le pH est acide pour tous les essais. pH : 4.3 à 5.
- Solubilité dans un milieu acide :

La solubilité était réalisée juste pour les macro-capsules :

- L'acide choisit est l'acide acétique d'un pH : 5 dans lequel on met une quantité de macro-capsules quelques instants après un changement de morphologie se produit, d'une forme ronde et bombée à une forme plate et cylindrique, d'une couleur jaune claire à une couleur blanche.
- Dans le bain de durcissement les macro-capsules étaient dispersés une fois met dans l'acide acétique les macro-capsules se focalisent.
- On conclut qu'il n'a y a pas de solubilité.

C. Analyse microscopique :

L'analyse était effectuée sur 2 essais qui sont les suivants :

- Le 1^{er} essai de la 1^{ère} manipulation :
 - Sous le microscope on a observé une présence de particules blanches de diamètre très petites environ le μm , de forme sphérique collées entre elles, agglomérer et dispersée. on peut estimer qu'il s'agit de microparticules.

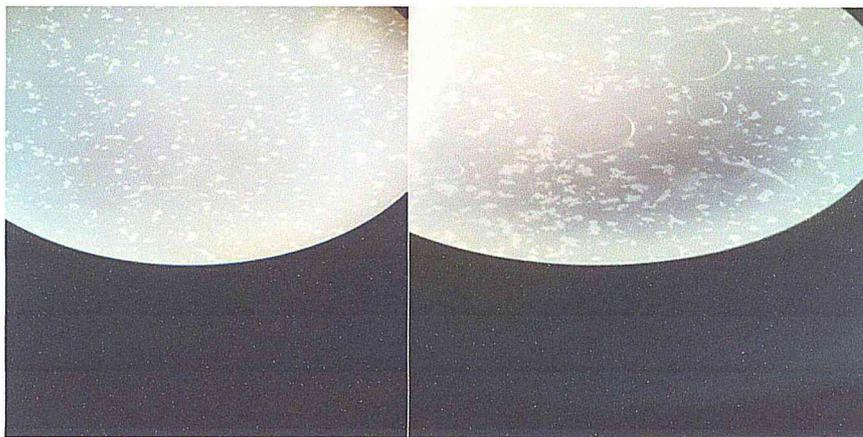


Figure 9 : l'image des microcapsules sous le microscope.

- Le 2^{ème} essai de la 2^{ème} manipulation :
 - Nous avons observé une faible dispersion et des petites particules blanches de taille différentes et éloignés les unes des autres.

- Les particules observées on peut estimer qu'il s'agit de microparticules. (l'image est agrandie *10).

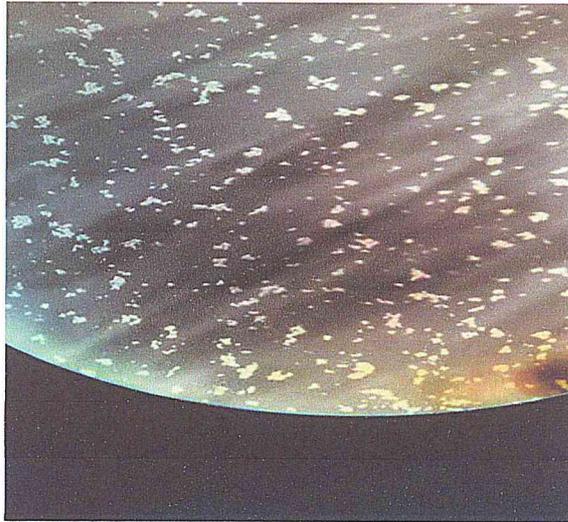


Figure 10: Image des microcapsules sous le microscope.

D. Résultat d'Infrarouge :

- le spectre du chitosane :

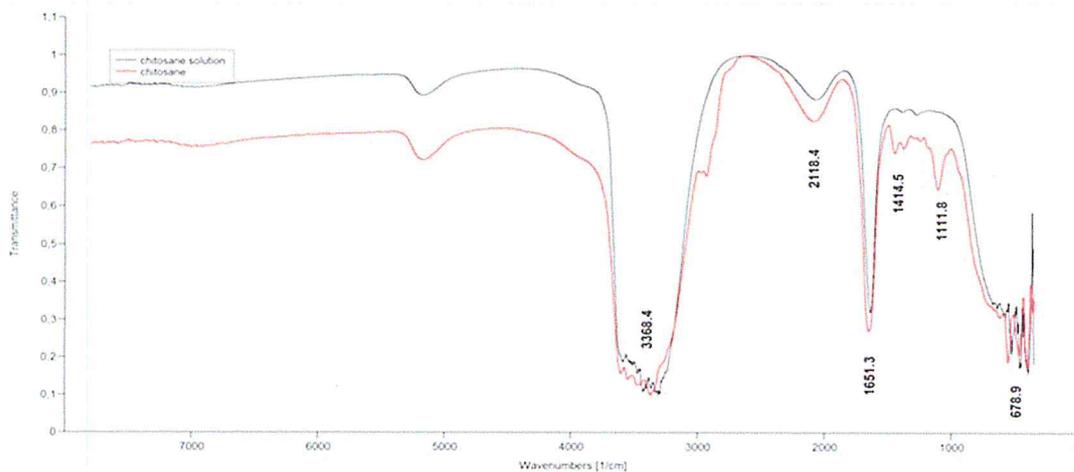


Figure 11 : Spectre du chitosane

- En comparant nos résultats avec les travaux^[35] nous avons trouvé que la bande vers 3368.4cm-1 correspond au mode de vibration de la liaison –OH et NH ,la bande vers 2118.4 cm-1 correspond au mode de vibration de la liaison –CH2 qui a été affecté au mode vibrationnel de la liaison –CH de pyranose en autre la bande vers 1651.3cm-1 correspond au

mode de vibration de la liaison C=O , la bande égale à 1111.8cm^{-1} peut être attribuée au mode de vibration de la liaison C-OH enfin la bande de vibration vers 678.6cm^{-1} correspond au mode de vibration de la liaison N-H .

- Spectre de la solution d'encapsulation :

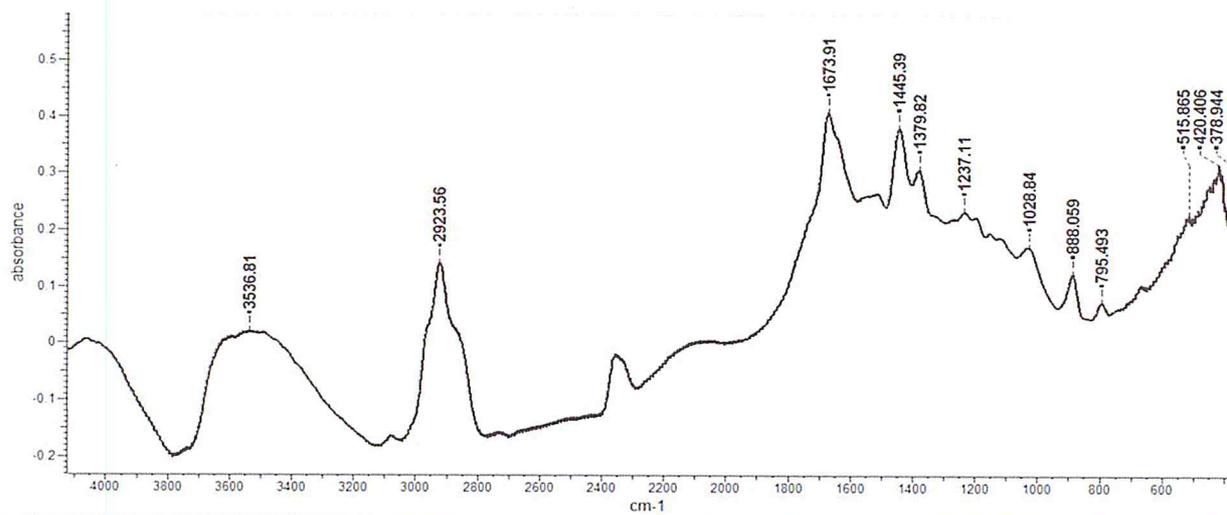


Figure 12 : Spectre Infrarouge de la solution d'encapsulation.

En comparant nos résultats avec [36] nous avons trouvé que les bandes d'absorption vers 3536.8cm^{-1} , 2923.56cm^{-1} , 1445.39cm^{-1} , $1028,84\text{cm}^{-1}$ correspondent respectivement au mode de $-\text{OH}$, CH_2 , CH-OH , et C-O de cellulose pure Chung et al., 2004 ,les pics vers 888.059cm^{-1} et 1028.84cm^{-1} peuvent être attribués au mode de vibration de C-O de groupement C-OH , les pics vers 1379.82cm^{-1} et 1445.39cm^{-1} correspondent au mode de vibration CH_3 et C-H dans le plan suggérant la formation des débris d'hydrocarbure due à la présence de la limonène (Zheng et al., 2010). La bande vers 1679.91cm^{-1} peut être attribuée au mode de vibration de groupement carbonyle C=O des amides secondaires du chitosane (Yan et al., 2013). Le pic vers 888.059cm^{-1} est caractéristique de saccharide (structure de chitosane) (Wan et al., 2006).

VI.3. Contrôles effectué sur la crème et l'anti-transpirant :

A. Caractérisation organoleptiques :

- Les deux produits (la crème et l'anti-transpirant) présente un aspect homogène de couleur blanche et une odeur caractéristique.
- La seule différence c'est que la crème est très visqueuse par contraire l'anti-transpirant est un liquide visqueux.

Chapitre VI : Résultats et discussions

- L'observation qu'on a pu aussi constater c'est que l'odeur des deux formules augmente au fil du temps, l'odeur est légère après 48h nous constatons que l'odeur est de plus en plus forte ce qui explique que notre huile se diffuse (la libération se fait au fil du temps) on peut confirmer par la recherche suivante : « Pour les huiles essentielles encapsulées, les expériences in vitro ont démontré que la libération de 45 à 95% de l'huile s'effectuait en 30 à 50h ». [2]



Figure 13 : l'aspect finale de la crème hydratante et l'anti-transpirant

B. Physicochimique :

- Mesure du pH :
 - La crème, pH : 7 (neutre)
 - L'anti-transpirant, pH : 5 (acide).
- Mesure de la viscosité : à T°A :
 - La crème :
 - 1er essai : 1413mpa cp (mobile 3, vitesse 60 tour/min)
 - 2eme essai : 3716mpa cp (92,9% mobile 2, vitesse 10 tour/min)
 - L'anti-transpirant : 3460 mpa cp ; la viscosité de notre produit est proche à l'anti-transpirant d'après les travaux [34]

C. Résultat de stabilité :

- L'étuve : vieillissement accéléré :

Les deux produits présentent une stabilité ; les paramètres organoleptiques restent les mêmes à T° : 25°C et 50°C pendant une semaine et un mois. Les produits stables pendant un mois donnent une estimation de stabilité de 3 ans.

- La centrifugation :

Chapitre VI : Résultats et discussions

Les deux produits sont stables à une rotation de 4200RPM pendant 30 min et ne présente aucun déphasage (deux phases). Une stabilité totale des deux produits.

D. Résultat microbiologiques :

D'après les résultats des tests de validation de la crème et l'anti-transpirant, ils ont révélés que ces produits sont conforme et de bonne qualité microbiologique (absence des trois types de germes) selon les normes algériennes exigées par les réglementations de cosmétique.



Figure 14 : l'image montre l'absence des trois germes.



Conclusion

Conclusion générale :

Ce travail a été réalisé dans le but de contribuer à la préparation des microcapsules contenant de l'huile essentielle du citron à base du Chitosane en utilisant le triphosphosphate de sodium comme agent réticulant et l'émulsion (huile / eau) comme un procédé d'encapsulation.

L'huile essentielle du citron extraite par hydrodistillation, a été soumise à des analyses « IR, contrôles physico-chimiques »

Les microcapsules ont été aussi soumises à des analyses (IR, microscope).

Les microcapsules ont été introduites dans deux formules cosmétiques : crème hydratante et un anti-transpirant, sur ces dernières des analyses ont été effectuées (physico-chimique, étude de stabilité, microbiologique).

A la fin de cette étude nous avons pu dégager les principaux résultats suivants :

L'extraction nous a permis d'obtenir 5 ml d'huile essentielle du citron et les résultats physico-chimiques révèlent que l'huile essentielle est un liquide huileux homogène de couleur jaune et d'une odeur caractéristique cette dernière est d'un pH acide pH : 3.8

Le résultat de l'infrarouge nous a révélé les structures chimiques de chaque composé de l'huile, Le spectre infra rouge a révélé la présence d'un pic correspondant à la liaisons C-H (bande d'absorption 2850-3100 cm^{-1}), celle-ci peut être attribuée au composé limonène de l'huile de citron.

L'observation sous le microscope optique nous révèle une dispersion de petites particules blanches de forme sphérique d'un diamètre petit aux environs de μm agglomérées entre elles c'est : les microcapsules.

L'analyse infrarouge nous montre la présence de bandes caractéristiques de Chitosane et celles de l'huile dans les microcapsules part la présence des pics relatifs au chitosan, particulièrement, les bandes d'absorption 1650 cm^{-1} et 3450 cm^{-1} qui peut être attribuées respectivement aux liaisons d'amine primaire et hydroxyle, ceci peut conduire à dire que l'encapsulation de l'huile a eu lieu.

Afin de tester la faisabilité de l'huile encapsulée, on a réalisé une formulation de la crème et anti-transpirant. Les caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques relatives à la crème et l'anti-transpirant ont confirmé la qualité appropriée.

Nous estimons que cette étude reste toutefois loin d'être achevée et laisse des perspectives certaines pour que des travaux supplémentaires puissent être envisagés afin d'arriver à traiter les différents aspects relatifs au comportement des particules d'huile obtenues.

Référence:

[1]* BN Estevinho et L. Santos, International Journal of Science Cosmetic , Application des huiles essentielles microencapsulées dans les produits de soins de santé cosmétiques et personnels , Version en ligne Enregistrer 25 MAY 2015 , Volume 38, Numéro 2 Pages 109-216 un examen (pages 109-119),

[1] São Paulo, J. Braz, Journal of the Brazilian Chemical Society, ARTICLE: Lippia sidoides encapsulation d'huile essentielle par Angico gomme / nanoparticules de chitosane, Print version ISSN 0103-5053. Chem. Soc. vol.21 no.12 Décembre 2010 ,

[2] DeOliviera, EF, et al (2014).Alginate/Cashew gum nanoparticules for essential oil encapsulation. Colloids and Surfaces B : Biointerfaces. 113 :146 -151.

[3]<http://www.dermocosmetologie.fr/wp-content/uploads/2011/05/Brochure-antitranspirant-2011.pdf>

[4] http://www.parlonscosmetiques.com/dossiers/deodorants_antitranspirants

[5] Unilever. Facts about Sweating / Patient.co.uk. Excessive sweating

[6] <http://www.antiperspirantsinfo.com/fr/antiperspirants-and-deodorants/>

[7] Jean Revuz, Traité EMC : cosmétologie et dermatologie esthétique, Elsevier Masson, 2009

[8] <http://www.aufeminin.com/conseils-transpiration.html>

[9] Françoise Guillet, dirigée par Joël Cnkaert, l'émulsion, Olivier Doumeix biochimie – Génie biologique.

[10] Nadine Pierat, Thèse : Préparation d'émulsion par inversion de phase induite par agitation. Le 13 juillet 2010.

[11] Joël Cnokaert, Olivier Doumeix, Professeur agrégé de Biochimie – Génie biologique « les émulsions».

[12] Professeur Olivier Doumeix, Joël Cnkaert , Françoise Guillet ,« les émulsions » Biochimie -Génie biologique 2010.

[13] Mr TR Mohamed, Thèse « Utilisation des techniques des émulsions Hydrocarbure /Eau, Université M'hamed BOUGARA boumerdes . Le 18.05.2009.

[14] Anne –Marie Pensé –l'héritier , Conception des produits cosmétiques : La formulation , Coordonnatrice éditions.Lavoisier .Fr 2014 Paris

[15] F.Rivoal et M.Vidal , titre d'article Les cosmétiques ou produits d'hygiène corporelle, 1993 le rapprochement des législations des états membres relative aux produits cosmétiques. Directive Européenne n°93-35 du 14 juin.

[16] M.-L. Dupasquier, A. Nazari, F. Fontaine-Vive, X. Fernandez, J. Golebiowski, « Formulation cosmétique, les émulsions » Université de Nice Sophia Antipolis.

[17] Dr Daniel Gloaguen , Anne Coppola-Xaillé, Dr Caroline Le Marchand-Duros, Santé Médecine - Le journal des femmes, est en conformité avec le HONcode, 12 Jun 2013 - Jun 2015.

[18] Nadia Raison-Peyron, « Progrès en Dermato-Allergologie » : Montpellier 2011, John Libbey Eurotext, 29 septembre 2011 (ISBN 9782742008063, lire en ligne [archive]), p. 218.

[19] Yahia NAFTI, l'article : Contribution à l'étude de la cinétique de libération d'un principe actif: oxacilline sodique encapsulé en vue de déterminer les conditions de conservation. Université ZIANE Achour de Djelfa- 2008

[20] Capsulæ / Technologies d'encapsulation - © Capsulae , Innovative microencapsulation ; Introduction aux Technologies d'encapsulations/ Contact@capsulae.com

[21] Capsulæ / Technologies d'encapsulation - © Capsulae , Innovative microencapsulation ; Introduction aux Technologies d'encapsulations

[22] P.Venkatesan, R.Manavalan and K.Valliappan, Journal of pharmaceutical "Sciences and Research", article: MICROENCAPSULATION: A VITAL TECHNIQUE IN NOVEL DRUG DELIVERY SYSTEM (J. Pharm. Sci. & Res). Vol.1(4), 2009, p : 26-35.

[23] Belouadeh Chahinaz, thèse : «Contribution à l'élaboration des matériaux à changement de phase par microencapsulation Application au textile », UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, année : 16/06/2012.

[24] Professeur Ball Youcef, Cours d'encapsulation, du master « physicochimie des milieux dispersés et des formulations » l'année 2014/2015.

[25] M.-L. Dupasquier, A. Nazari, F. Fontaine-Vive, X. Fernandez, J. Golebiowski, « FORMULATION COSMÉTIQUE, LES ÉMULSIONS ». Université de Nice Sophia Antipolis

[26] Fernando Léal-Calderon, Véronique Schmitt et Jérôme Bibette, Emulsion Science : Basic Principle, Springer, 2007 ; pages 227.

[27] Docteur Jean-Pierre Willem, Les huiles essentielles, médecine d'avenir, Éditions du Dauphin, 2002, p. 252-253. Et

VERZERA A; DUGO P. ; MONDELLO L ; TROZZI A. ; COTRONEO A. Editeur: Chiriotti, Pinerolo , Titre du document « Extraction technology and lemon oil composition » 2009.

[28] Thierry Folliard,(naturopathe éducateur de santé, diplômé en aromathérapie), Article : l'huile essentielle du citron , Doctissimo santé , 04 février 2016.

[29] W.S. Lau, Infrared characterization for microelectronics, World Scientific, 1999

[31] https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_%C3%A9lectronique_%C3%A0_balayage

[32] Zoubida Chemat-Djenni , Mohamed A. Ferhat , Valérie Tomao , Farid Chemat, Journal of essential oil-bearing plants ; Article : "Carotenoid Extraction from Tomato Using a Green Solvent Resulting from Orange Processing Waste" 18 December 2009.

[33] HAJJI & S.ZAYDOUN. U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques. / M9 / Cours de Spectroscopie Infrarouge/ A. EL.

[34] <http://www.seppic.com/file/galleryelement/pj/8b/7c/7f/b1/fiche-eu07156a-doux-deodorant-24-h-roll-on-peaux-sensibles-1149947550175240177.pdf;jsessionid=KtAwU1ELLIXU1tqGERX3iw>

[35] Binary Blend, R. Ramya, P.N. Sudha, Dr.J.Mahalakshmi, Tamilnadu, India. Assistant professor, Preparation and Characterization of Chitosan, [International Journal of Scientific and Research Publications], Department of Chemistry, Manonmaniam Sundaranar University, Tirunelveli, Tamilnadu, India Volume 2, October 2012,

[36] Rev Bras Farmacogn, Original article Properties and controlled release of chitosan microencapsulated limonene oil, Revista Brasileira de Farmacognosia Brazilian journal of pharmacognosy .2014

[37] Stéphanie Monnatte Lassus, aromatologue (Recherche et rédaction), Joëlle Le Guehenec, présidente de l'école française d'aromathérapie (EFAI), l'huile essentielle du citron, octobre 2014.

[38] Pierre BARCHEWITZ, Armand HADNI, Pierre PINSON, « INFRAROUGE », Encyclopædia Universalis, 2016.

[39] Fiches de TP de chimie : « Fiche 8 : Hydrodistillation » Version 1.2. du 18/06/2009.

[40] Valnet J. Aromathérapie, Traitement des Maladies par des Plantes, Maloine S.A. Editeur Paris 1984.

[41] Chanegriha N., Foudil-cherif Y., Baaliouamer A., Meklati B.Y., 1998, Rivista Italiana. E.P.P.O., 25-11-16.

[42] Labo guide pratique de chimie méthodes d'analyse, 1984, ed, Française: Labo.ed. Deltaet Spes S.A., CH-1026 Denges, 4, 197-214.

[43] Yahiaoui, PFE, Dpt : Génie Chimique. ENP. 1992.

[44] Annexe II « PRODUITS DE PROTECTION SOLAIRE : STABILITÉ » DIRECTION DE L'EVALUATION DE LA PUBLICITE DES PRODUITS COSMETIQUES, ET BIOCIDES, Vendargues le 4 avril 2007.

