REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Département du Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de Fin d'Etudes de Master

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés Pharmaceutiques

THEME

FORMULATION D'UNE CREME ANTI-AGE A BASE D'HUILE DE GRAINES DE FIGUE DE BARBARIE

Proposé et dirigé par :

Pr. BENKORTBI OTHMANE

Dr. HAMADACHE Mabrouk

Présenté par :

OUAISSA Meriem

MAZIGHI Houssam

Promotion : 2019/2020

Remerciements

Tout d'abord nous remercions Allah pour nous avoir guidés vers le chemin de la lumière et du savoir, pour nous avoir donné le courage et la volonté afin de pouvoir réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier vivement tous ceux qui nous ont aidés à élaborer ce mémoire et en particulier nos encadreurs Pr. BENKORTBI Othmane et Dr. HAMADACHE Mabrouk pour leurs aides et leurs orientations précieuses. Ce travail de fin d'études a été effectué au sein du centre de recherche et développement (C.R.D) SAIDAL (Alger), du Laboratoire d' ACG SIM à Oran, du laboratoire de contrôle et qualité IBERAL (Alger) et du laboratoire du hall technologique de l'université YAHIA FARES Médéa « ALGERIA ». À cet effet, nous remercions la direction du (C.R.D) surtout Mme BOUHANACH Pour ses conseils ; Mr OUAISSA Samir directeur technique au niveau de ACG SIM à Oran ; Mr ARROUDJ Abderrahmane analyste au niveau d'IBERAL et Mr Zouhir ingénieur de laboratoire chimie 1 au niveau du hall technologique.

Nous n'oublierons pas de remercier Dr TURKMAN Naila et Dr YOUCEF TOUMI Khadidja du département du génie des procédés.

Nous tenons également à remercier les membres du jury, pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger notre travail. Nous remercions aussi l'ensemble des enseignants du département du Génie des procédés qui ont contribué à notre formation. Que tous ceux et celles qui nous ont apporté leur soutien et qui nous ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce projet trouvent ici l'expression de notre vive et sincère reconnaissance, en particulier nos familles et nos amis.

Dédicace

Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance : A celle qui a tout donné, tout sacrifié, à la femme qui règne sur mon cœur, " Ma Mère".

A celui qui m'a toujours dirigé, guidé, aidé et encouragé afin de me voir affronter la vie avec sérénité et courage, à l'homme qui a toujours souhaité me voir à la hauteur," Mon Père".

A mes frères « Walid, Yasser, Mossaab » et ma sœur « Habiba ».

A tous les membres de ma famille grand et petit spécialement ma petite cousine « basma ».

À mes entraîneurs et à tous mes amis d'échecs

À tous mes amis proches

À mes très chers collègues et à toute la promotion 2020.

A la fin, je dédie très chaleureusement ce travail à Mon binôme OUAISSA Meriem.

Mazighi Houssam

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À la mémoire de mon grand-père paternelle qu'Allah l'accueille dans son vaste paradis.

À ma chère grand-mère maternelle « mamaninou » pour sa tendresse et son affection, que ce modeste travail soit l'expression des vœux que tu n'as cessé de formuler dans tes prières. Qu'Allah te préserve santé et longue vie.

À mes chers parents, vous n'avez jamais hésité à vous sacrifier pour ma réussite et mon bonheur. J'espère qu'un jour je serai capable de vous rendre au moins le minimum car quoique je fasse je n'arriverai jamais à vous rendre tout. Qu'Allah vous protège et vous garde.

À mon cher frère « Samir » qui n'a pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Qu'Allah t'offre la santé et le bonheur.

À mes adorables sœurs « Manel, Lina et Lidya », ma chère belle-sœur « Zahira » et mon neveu « Mouhamed Wassim », je vous aime énormément.

À mes encadreurs Pr. BENKORTBI Othmane et Dr. HAMADACHE Mabrouk à qui je dois ma réussite.

À mon collègue ARROUDJ Abderrahmane qui m'a soutenu et encouragé

À la fin, je dédie très chaleureusement ce travail à mon binôme Mazighi Houssam.

OUAISSA Meriem

ملخص:
الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو صياغة كريم مضاد للشيخوخة يعتمد على الزيت المستخرج من بذور التين الشوكي وهو شكل بسيط من المستحلب ، تم اختياره في حالتنا.
في البداية ، تم الحصول على الزيت المستخرج عن طريق النقع من أربعة زيوت مختلفة: زيت الزيتون وزيت اللوز وزيت جوز الهند ومزيج الزيوت الثلاثة.
ثانيًا ، من أجل تحسين قوام الكريم والحصول على التركيبة المثلى ، استخدمنا عامل خافض للتوتر الحيوي الطبيعي سابيندوس كعامل استحلاب وشمع العسل كعامل تثخين بتركيزات مختلفة في جميع الصيغ تم الحصول عليها وهذا من أجل إجراء دراسة مقارنة.
أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الصيغة المثلى تتكون من 34.9٪ زيت مستخلص من زيت الزيتون ، 0.1٪ شمع عسل ، 10٪ خافض للتوتر الحيوي و 55٪ كمية كافية من زيت الزيتون. ماء.
يعتمد تقييم ثبات صيغتنا بشكل أساسي على مراقبة الخصائص الحسية واتجاه المستحلب واختبار الطرد المركزي وقياس الموصلية.
الكلمات المفتاحية: بذور التين الشوكي ، مواد حيوية ، شمع العسل ، مستحلب بسيط ، كريم مضاد للشيخوخة ، استقرار.

Résumé :

L'objectif principal de cette étude consiste en la formulation d'une crème anti-âge à base d'huile extraite à partir des graines de figue de barbarie qui est une forme d'émulsion simple, choisie dans notre cas.

Dans un premier temps, l'huile extraite a été obtenue par macération dans quatre différentes huiles à avoir : l'huile d'olive, l'huile d'amande, l'huile de coco et le mélange des trois huiles.

Dans un deuxième temps, afin d'améliorer la consistance de la crème et d'obtenir la formulation optimale, nous avons utilisé un biosurfactant naturel (Sapindus) comme agent émulsifiant et la cire d'abeille comme agent épaississant à différentes concentration sur toutes les formules obtenues et ce dans le but de faire une étude comparative.

Les résultats obtenus ont montré que la formulation optimale est constituée de 34,9% d'huile obtenue à base d'huile d'olive, 0,1% de cire d'abeille, 10% du biosurfactant et 55% quantité suffisante d'eau.

L'évaluation de la stabilité de notre formule repose essentiellement sur le suivi des propriétés organoleptiques, le sens de l'émulsion, l'essai à la centrifugation et la mesure de la conductivité.

Mots clès : Graines de figue de barbarie, Biosurfactant, Cire d'abeille, Emulsion simple, Crème anti-âge, Stabilité.

Abstract :

The main objective of this study is to formulate an anti-aging cream based on oil extracted from the seeds of prickly pear, which is a simple form of emulsion, chosen in our case.

At first, the extracted oil was obtained by maceration from four different oils to have: olive oil, almond oil, coconut oil and the mixture of the three oils.

Secondly, in order to improve the consistency of the cream and obtain the optimal formulation, we used a natural biosurfactant (Sapindus) as an emulsifying agent and beeswax as a thickening agent at different concentrations on all the formulas obtained and this in order to make a comparative study.

The results obtained showed that the optimal formulation consists of 34.9% oil obtained from olive oil, 0.1% beeswax, 10% of the biosurfactant and 55% sufficient amount of water.

The evaluation of the stability of our formula is essentially based on monitoring the organoleptic properties, the direction of the emulsion, the centrifugation test and the measurement of the conductivity.

Keywords: Prickly pear seeds, Biosurfactant, Beeswax, Simple emulsion, Anti-aging cream, Stability.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Les deux types d'émulsions simples	04
Figure I.2	Les deux types d'émulsions multiples	04
Figure I.3	Comportement rhéologique des émulsions.	12
Figure 1.4	Structure schématique d'un tensioactif	16
Figure I.5	Phénomènes de sédimentation et de crémage	19
Figure I.6	Phénomène de floculation	20
Figure 1.7	Phénomène de coalescence	21
Figure I.8	Mûrissement d'Ostwald	22
Figure I.9	Mécanisme de l'inversion de phase	23
Figure I.10	Représentation schématique des différents mécanismes de stabilisation pour une émulsion H/E. a : tensioactifs, b : particules solides, c : chaînes polymériques	25
Figure I.11	Diagrammes de Winsor	28
Figure II.1	Montage d'extraction par macération	37
Figure II.2	Montage d'extraction par distillation	38
Figure II.3	Montage d'extraction par hydrodistillation	38
Figure II.4	Montage d'extraction par distillation à la vapeur d'eau saturé	39
Figure II.5	Montage d'extraction par solvants	40
Figure II.6	Montage d'extraction par dioxyde de carbone CO2 liquide supercritique	41
Figure II.7	Montage d'extraction par micro-ondes	41
Figure II.8	Structure chimique d'isoprène (C5H8)	44
Figure II.9	Exemples de structures de mono terpènes acycliques et cycliques rencontrées dans les huiles essentielles	45
Figure II.10	Exemples de structures de sesquiterpènes rencontrées dans les huiles	46
Figure II.11	Exemples de structures de composés aromatiques rencontrées dans les huiles essentielles	47
Figure III.1	Distribution granulométrique d'une crème cosmétique analysée au microscope	57
Figure III.2	Interaction entre lumière incidente et particule	58

Figure IV.1	Le figuier de barbarie : a) la plante, b) les cladodes, c) les fleurs, d) le fruit	68
Figure IV.2	Coupe transversale de la graine de la figue de barbarie	69
Figure IV.3	dessiccateur	71
Figure IV.4	étuve	71
Figure IV.5	Extracteur à siphonage de type soxhlet	73
Figure IV.6	Ouate	75
Figure IV.7	Evaporateur rotatif pour éliminer le solvant	75
Figure IV.8	Bloc de digestion	78
Figure IV.9	Montage de distillation	80
Figure IV.10	Système FibreBag	83
Figure IV.11	FibreBag et verre de séparation	83
Figure IV.12	Programme de chauffage dans le four à moufle	85
Figure IV.13	la pulpe après avoir épluché le fruit	87
Figure IV.14	les grains séchés	87
Figure IV.15	la poudre après tamisage	87
Figure IV.16	Plaque à induction électromagnétique (EMI)	89
Figure IV.17	Montage de l'Hydrodistillation assistée par chauffage à induction électromagnétique	90
Figure IV.18	Structure chimique des gouts	91
Figure IV.19	Homogénéiseur à système rotor/stator (polytron PT 3100Homogenizer)	96
Figure V.1	L'huile de figue de barbarie obtenue par macération dans l'huile d'olive	103
Figure V.2	L'huile de figue de barbarie obtenue par macération dans l'huile d'amande	103
Figure V.3	L'huile de figue de barbarie obtenue par macération dans l'huile de coco	104

Figure V.4	mélange des trois huiles après la macération de la poudre des graines de figue de barbarie	105
Figure V.5	Spectre infrarouge du Sapindus	107
Figure V.6	Variation de la tension superficielle du sapindus en fonction de sa concentration	109
Figure V.7	la crème antiride élaborée	111
Figure V.8	résultat de dilution dans l'eau distillée	112
Figure V.9	Résultat de la coloration de la crème par le bleu de méthylène	112
Figure V.10	Valeur de la conductivité de la crème élaborée	113
Figure V.11	Valeur du pH de la crème élaborée	114
Figure V.12	Centrifugation à 1600 tr/min pendant10 min	114
Figure V.13	Centrifugation à 3000 tour/minute pendant10 min	115
Figure V.14	Centrifugation à 4000 tour/minute pendant10 min	115

Liste des tableaux

Tableaux	titres	page
Tableau I.1	l'aspect des émulsions	06
Tableau I.2	Type d'émulsion en fonction de la concentration	08
Tableau I. 3	Exemples d'ingrédients de la phase huileuse	13
Tableau IV.1	Réactifs et appareillages utilisés	77
Tableau IV.2	Composition des huiles	88
Tableau IV.3	Présentation du biosurfactant	94
Tableau IV.4	Variation du pourcentage d'huile. [sapindus] = 10%	96
Tableau IV.5	Variation du pourcentage d'huile. [sapindus] = 20%.	96
Tableau IV.6	Variation du pourcentage d'huile. [sapindus]= 10%	96
Tableau IV.7	Variation du pourcentage d'huile. [sapindus]= 20%	97
Tableau IV.8	variation du pourcentage de la cire d'abeille et d'huile. [sapindus]= 20%	97
Tableau V.1	L'analyse chimique de la poudre sèche de pépins de la figue de barbarie	101
Tableau V.2	Propriétés physicochimiques	105
Tableau V.3	Indice de saponification des quelques huiles et corps gras [Codex Stan 210-1999]	106
Tableau V.4	Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en biosurfactant	108
Tableau V.5	formules quantitatives des essais réalisés (pourcentage de la cire d'abeille de 0.1%, sapindus 10%.)	109
Tableau V.6	formules quantitatives des essais réalisés (pourcentage de la cire d'abeille de 0.1%, sapindus 10%.)	110
Tableau V.7	formules quantitatives des essais réalisés en fonction du pourcentage du biosurfactant (pourcentage de la cire d'abeille de 0.1%)	110
Tableau V.8	formules quantitatives des essais réalisés en fonction du pourcentage de la cire d'abeille (pourcentage du sapindus 20%)	110

Liste des symboles

A : Aire inter faciale, (cm^2)

$\mathbf{A_i}$: Pourcentage de la surface des gouttelettes de la classe i, (%)

a : Constante caractéristique de l'alcool et du type de surfactif,

$\mathbf{a_i}$: Surface des gouttelettes de la classe i , (cm^2)

$\mathbf{A_N}$: Surface de l'ensemble des gouttelettes analysées , (cm^2)

b : Constante caractéristique du sel éventuellement ajouté.

D : Densité , (g/cm^3)

$\mathbf{D_1}$: Densité de la gouttelette , (g/cm^3)

$\mathbf{D_2}$: Densité de la phase continue , (g/cm^3)

$\mathbf{d_{10}}$ **:** Longueur , (cm)

$\mathbf{d_{32}}$ **:** Diamètre de Sauter , (cm)

F : Force de cisaillement, (Pas. s)

$\mathbf{f_i}$ **: F**réquence en nombre des gouttelettes dans chaque catégorie de taille

g : Accélération locale due à la gravité, (cm/s^2)

H : Hydrophile

H/E : Emulsion huile dans eau

HLB: Balance hydrophile-lipophile

HLD: Difference hydrophile lipophile

IA : Indice d'acide

IE : Indice d'ester

IS : Indice de saponification

L : Lipophile

m : Masse, (g)

N : Nombre total de gouttelettes

$\mathbf{n_i}$: Nombre de gouttelettes de la classe i

pH : potentiel d'Hydrogène

R : Rapport de Winsor, (cm)

r : Rayon de la gouttelette, (cm)

$\mathbf{S_{tot}}$ **:** Surface totale, (cm^2)

T : Température, (K)

V : Vitesse du crémage ou de sédimentation, (cm/s)

V_i : Pourcentage en volume des gouttes de la classe i, (%)

V_C : Volume de la phase continue, (cm^3)

V_D : Volume de la phase dispersée, (cm^3)

V_N : Volume total de toutes les gouttelettes, (cm^3)

V_{tot} : Volume totale, (cm^3)

v_i : Volume des gouttelettes dans la classe granulométrique i, (cm^3)

ΔP : Surpression de Laplace, (atm)

Φ : concentration de l'émulsion, (g/cm^3)

η : viscosité de la phase continue, (Poiseuil)

γ: la tension interfaciale, (mN/cm)

Liste des abréviations

ACG Sim : Algerie Corps Gras Sim

AMM : Autorisation de Mise sur le Marché

ACN : nombre d'atomes de carbone de la molécule de n-alcane

AOCS: American oil chemist s' society

E/H : émulsion eau dans huile

EMI : induction électromagnétique

EN : norme européenne

EON : nombre de groupes « oxyde d'éthylène » des surfactifs non ioniques éthoxylés

FAO : l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture

HPLC : chromatographie liquide à haut performance

ISO : organisation international de normalisation

IUPAC : union international de chimie pure et appliquée

NF : norme française

PIT ; température d'inversion de phase

TA : tensioactif

UFC : unité formant colonie

UV : ultraviolet

VMHD : Vacuum Microwave HydroDistillation

Sommaire

Introduction 01

Chapitre I : Les émulsions

I.1 Définition……03

I.2 Types d'émulsions……...03

I.2.1 Classification selon la phase dispersée…….…....03

I.2.1.1 Emulsions simples ……..……03

I.2.1.2 Emulsions multiples……...04

I.2.2 Classification selon la taille des gouttelettes…….05

I.3 Propriétés des émulsions…….……..05

I.3.1 Aspect…….……...06

I.3.2 Concentration…….…...07

I.3.3 Granulométrie……...08

I.3.4 Aire interfaciale……10

I.3.5 Rhéologie……..10

I.3.6 Texture……..11

I.4 Composition des émulsions……..13

I.4.1 Phases lipophile……13

I.4.2 Phases hydrophile…….15

I.4.3 Surfactifs……..16

I.4.3.1 Définition……...16

I.4.3.2 Classification……..16

I.4.3.3 Notion du HLB……...18

I.5 Stabilité des émulsions…….18

I.5.1 Migration réversible de la phase dispersée……19

I.5.1.1 Sédimentation et crémage……...19

I.5.1.2 Floculation…….....20

I.5.2 Migration irréversible de la phase dispersée……..…20

I.5.2.1 Coalescence……20
I.5.2.2 Murissement d'Ostwald……21
I.5.3 Inversion de phase……22
I.5.4 Molécules stabilisant les émulsions……..…23
I.6 Les tensioactifs ……...24
I.6.1 Les particules solides……24
I.6.2 Les polymères……...25
I.7 Concepts de formulation des émulsions……...25
I.7.1 Variables de composition et variables de formulation physico-chimique……25
I.7.2 Bilan Hydrophile-Lipophile (HLB) de Griffin……26
I.7.3 Température d'inversion de phase (PIT) de Shinoda……27
I.7.4 Rapport de Winsor……27
I.7.5 Différence hydrophile lipophile (HLD)……29
I.8 Techniques d'émulsification……29
Références Bibliographiques……31

Chapitre II : Les huiles essentielles

II.1 Introduction……34
II.2 Généralités sur les plantes médicinales……..35
II.2.1 Les plantes spontanées……35
II.2.2 Les plantes cultivées……...35
II.2.3 Récolte……....35
II.2.4 Séchage des plantes……....35
II.2.5 Conservation et stockage……....36
II.3 Procédés d'obtention des huiles essentielles……..36
II.3.1 La décoction……...36
II.3.2 Infusion……...36
II.3.3 Macération……..36
II.3.4 Extraction des sucs……37
II.3.4.1 Distillation……37

II.3.4.2 Hydrodistillation…….....37
II.3.4.3 Distillation mixte…….....38
II.3.4.4 Distillation à la vapeur d'eau saturé…….38
II.3.5 Extraction des huiles essentielles à l'aide de solvants volatiles…….39
II.3.6 Extraction par CO2 liquide supercritique……...39
II.3.7 Extraction par micro-ondes…….40
II.4 Propriétés des huiles essentielles……41
II.4.1 Propriétés organoleptiques……41
II.4.2 Propriétés biologiques des huiles essentielles……42
II.4.3 Propriétés antioxydantes…….....42
II.4.4 Propriétés physiques……...43
II.5 Composition chimique des huiles essentielles……...43
II.5.1 TerpénoÏdes ……43
II.5.1.1 Monoterpènes……...44
II.5.1.2 Sesquiterpènes……..45
II.5.2 Les composés aromatiques…….46
II.6 Facteurs influençant la composition des huiles essentielles……..47
II.6.1 Influence des facteurs intrinsèques…….47
II.6.1.1 Origine botanique…….47
II.6.1.2 Le cycle végétatif…….47
II.6.1.3 Les facteurs génétiques……47
II.6.2 Influence des facteurs extrinsèques……48
II.6.2.1 Lumière et température……48
II.6.2.2 Les problèmes phytosanitaires……..…48
II.7 Principales utilisations des huiles essentielles…… 49
II.7.1 En pharmacie…… 49
II.7.2 En cosmétologie……50
II.7.3 En industrie agro-alimentaire……50
II.7.4 En divers secteurs……..51

Références Bibliographiques……52

Chapitre III : Contrôle de qualités des crèmes pharmaceutiques

III.1 Définition des crèmes……54
III.2 Composition générale des crèmes……54
III.3 Contrôle de qualité des crèmes……55
III.3.1 Contrôle des matières premières……....55
III.3.2 Contrôle en cours de fabrication……55
III.3.2.1 Caractères organoleptiques……55
III.3.2.2 Caractères physico-chimiques……56
III.3.2.3 Contrôle microbiologique……...62
III.3.2.4 Contrôle du produit fini……..63
Références Bibliographiques……64

Chapitre IV : Procédure expérimentale

IV.1 Description et utilisation de graines de figue de barbarie……67
IV.1.1 Description du figuier de barbarie……67
IV.1.2 Classification……67
IV.1.3 Composition chimique et description de graines de figue de barbarie……69
IV.1. 3.1 Composition chimique……...69
IV.1. 3. 2 Description morphologique……..69
IV.1. 3. 3 Intérêt et utilisation……...70
IV.2 Caractérisation de graines de figue de barbarie……71
IV.2.1 Détermination du taux d'humidité……71
IV.2.2 Détermination de la teneur en huile (méthode de référence)……72
IV.2.3 Dosage de l'azote et calcul de la teneur en protéines brutes……76
IV.2.4 Teneur en fibre brute……82
IV.2.5 Mesure du taux des cendres……85
IV.3 Extraction de l'huile des graines de figue de barbarie……..86
IV.3.1 Matière végétale……86

IV.3.2 Préparation des extraits…….88
IV.3.2.1 Extraction par macération…….....88
IV.3.2.2 Hydrodistillation assistée par chauffage à induction électromagnétique……88
IV.3.3 Caractérisation de l'huile extraite…….90
IV.3.3.1 Les tests organoleptiques…….....90
IV.3.3.2 Détermination de la densité relative…….....91
IV.3.3.3 Détermination du pH…….91
IV.3.3.2 Détermination des indices…….92
IV.4 Caractérisation du biosurfactant……...94
IV.4.1 Caractérisation du biosurfactant par IR……....94
IV.4.2 Mesure de la concentration micellaire critique…….94
IV.5 Formulation de la crème……...95
IV.5.1 Contrôle de qualité de la crème……....97
Références bibliographiques…….99

Chapitre V : Résultats et Discussions

V.1 Caractérisation des grains de figue de barbarie……101
V.2 Extraction de l'huile des graines de figue de barbarie…….102
V.2.1 Extraction par macération……....102
V.2.2 Caractérisation de l'huile extraite……102
V.2.2.1 Les tests organoleptiques…….....102
V.2.2.2 pH, Viscosité, Densité et Indices physicochimiques……105
V.3 Le Biosurfactant (Sapindus)……...107
V.3.1 Caractérisation du biosurfactant par IR……..107
V.3.2 Mesure de la tension superficielle……..108
V.4 Formulation de la crème……....108
V.4.1 Caractère organoleptique……111
V.4.2 Sens de l'émulsion……..112
V.4.3 Contrôle de la stabilité…….....113
Conclusion……117

Introduction

Introduction

Les plantes médicinales représentent une source inépuisable de substances naturelles bioactives. En effet, les métabolites secondaires ont l'avantage d'être d'une grande diversité de structures chimiques qui fait qu'elles trouvent application dans divers domaines à savoir en médecine, pharmacie, cosmétique et agroalimentaire.

En Algérie, la culture du figuier de barbarie est réalisée pour des usages traditionnels pour lutter contre l'érosion, ou bien pour la consommation de ses fruits en frais. Malgré son abondance en Algérie, la figue de barbarie suscite peu d'intérêts, elle n'est pas valorisée et sa consommation reste saisonnière. Les graines le sont, encore moins, puisque jusqu'à présent elles sont considérées comme un déchet et donc rejetées.

Des études menées par l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) ont montré que les graines de figue de barbarie contiennent de nombreuses huiles essentielles et des acides gras insaturés très importants pour les industries pharmaceutiques et cosmétiques d'où sa particularité hydratante, émolliente, assouplissante et protectrice. Selon les mêmes études, les huiles essentielles de ces graines présentent de nombreux bienfaits pour la peau, dont le plus important est la résistance aux rides.

L'huile végétale de figue de Barbarie est un soin exceptionnel du visage. Elle révèle des bienfaits anti-radicalaires qui préviennent le vieillissement prématuré et arbore également des vertus protectrices contre les méfaits des rayons solaires. Nourrissante et restructurante, elle est fortement recommandée pour les peaux matures ainsi que les peaux réactives et fragiles.

Cette particularité a rendu les entreprises cosmétiques internationales intéressées par ce fruit, en particulier son huile essentielle, dont la commercialisation a atteint des chiffres record.

En effet la composition des cosmétiques est complexe, soumise à une réglementation stricte afin d'assurer au consommateur le maximum de sécurité. Réglementairement, les cosmétiques ne doivent pas nuire à la santé, mais selon les individus, ils peuvent induire des effets indésirables.

Actuellement, les émulsions constituent 60% des formes utilisées dans les industries pharmaceutique, agroalimentaire, les peintures, et l'industrie pétrolière. Les émulsions sont des systèmes formés par la dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre, elles contiennent ainsi une phase dispersée et une phase continue. Selon la consistance de l'émulsion, on distingue les crèmes et les laits, qui sont respectivement des préparations solides, semi-solides (pâteuses) et fluides. L'intérêt des émulsions provient de l'importance de l'aire interfaciale créée, permettant de contrôler les transferts de matière entre phases, mais aussi d'apporter des propriétés de texture recherchées.

Le but de cette pratique est de préparer une crème cosmétique qui est une forme d'émulsion aqueuse simple ayant une certaine consistance qui lui confère une bonne acceptabilité et une confortabilité d'utilisation, rendues ainsi cette forme très utilisable en cosmétique, cette crème est à base d'une huile extraite à partir de graines de figue de barbarie, un biosurfactant (sapindus) et un épaississant naturels (cire d'abeille).

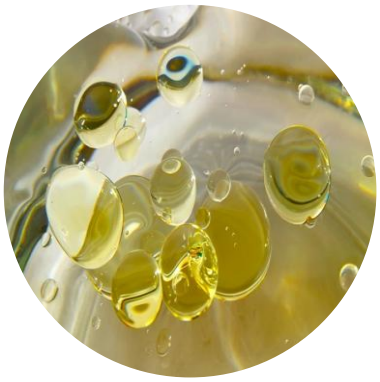
La présente étude s'inscrit dans le cadre de la valorisation des graines de figues de barbarie d'origine locale et la caractérisation physico-chimique de sa pulpe provenant de la région de Médéa et de Mouzaia.

Ce travail s'articule autour de 5 chapitres. Le premier chapitre est une revue générale sur les émulsions. Dans le second chapitre, il sera question d'une présentation des différentes méthodes d'extraction des huiles essentielles. Le troisième a été consacré au Contrôle de qualités des crèmes pharmaceutiques.

La partie expérimentale a fait l'objet des chapitres IV et V. Le quatrième chapitre a été dédié aux matériels et méthodes utilisés pour mener à bien ce travail. Le chapitre V quant à lui, a été consacré aux résultats de toutes les expériences entreprises ainsi qu'à leur discussion.

Ce travail est couronné par une conclusion qui reprend l'essentiel des objectifs atteints et les perspectives qui en découlent.

Chapitre I



Les Émulsions

Chapitre I
Les émulsions

I.1 Définition

Une émulsion est un système complexe appartenant à la famille des systèmes dispersés. Selon l'IUPAC, une émulsion est une dispersion de gouttelettes d'un liquide dans une phase continue d'un autre liquide avec lequel il est pratiquement non miscible [1]. Le liquide sous forme de gouttelettes est qualifié de phase dispersée, phase discontinue ou encore phase interne tandis que l'autre liquide est la phase dispersante, phase continue ou phase externe [2]. La zone séparant les deux liquides est appelée interface ou film interfacial. Ce système est thermodynamiquement instable mais peut présenter une stabilité cinétique, parfois considérable, en présence des composés ou des particules amphiphiles localisées à l'interface des deux phases [3].

I.2 Types d'émulsions

Il existe plusieurs types d'émulsions, classées selon la nature de la phase dispersée ou de la taille des gouttelettes.

I.2.1 Classification selon la phase dispersée

I.2.1.1 Emulsions simples

Elles sont composées d'une phase lipophile, d'une phase hydrophile et d'un émulsifiant. Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile ; on définit deux types d'émulsions :

- **Une émulsion directe (L/H):** lorsque la phase dispersante est hydrophile (H) et que la phase dispersée est lipophile (L).
- **Une émulsion inverse (H/L) :** se caractérise par une phase dispersante lipophile (L) et une phase dispersée hydrophile(H) [4].

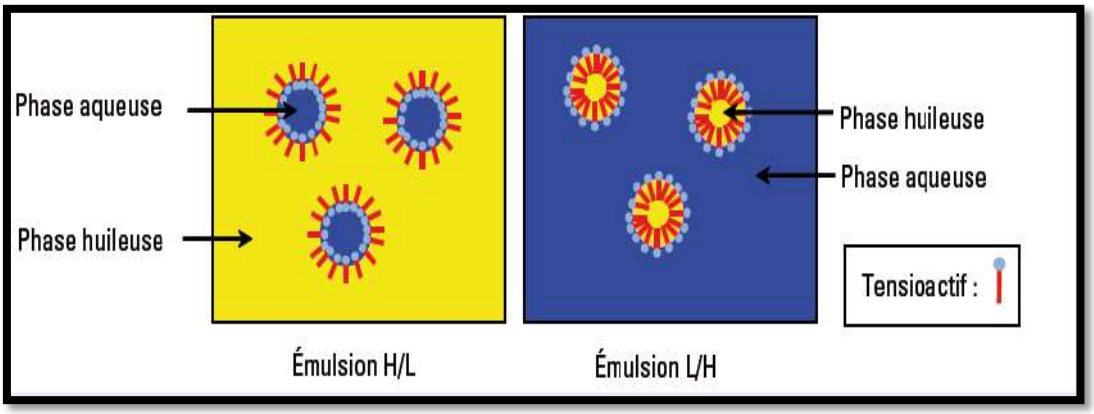


Figure I.1 : Les deux types d'émulsions simples **[1]**

I.2.1.2 Emulsions multiples

Les émulsions multiples sont composées par une phase interne, une phase intermédiaire et une phase externe. Elles se caractérisent par une première émulsion dans laquelle est présente des gouttelettes composées elles même d'une émulsion **[5]**

- la dispersion d'une émulsion H/L dans une phase aqueuse (H) donne une émulsion **H/L/H**.
- la dispersion d'une émulsion L/H dans une phase huileuse (L) donne une émulsion **L/H/L**.

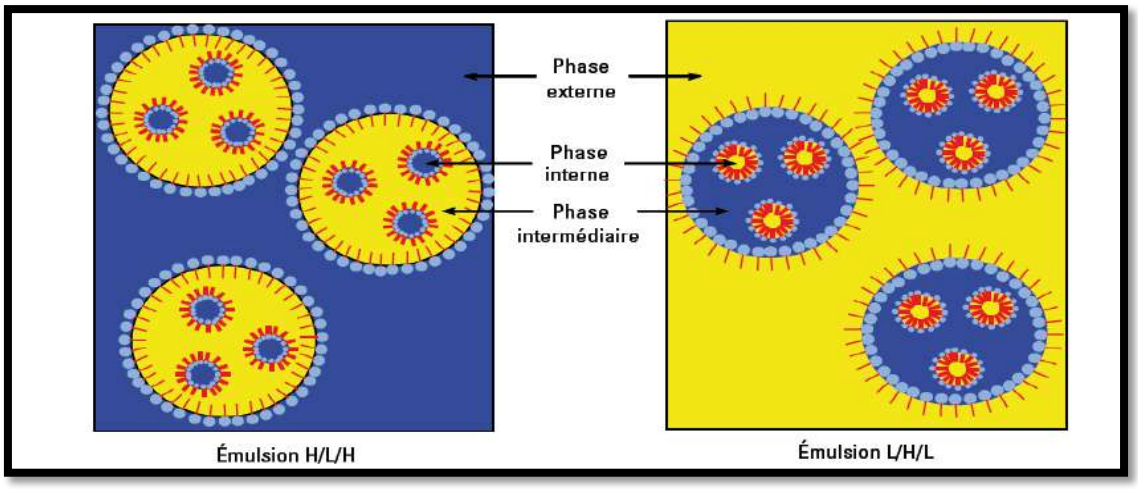


Figure I.2 : *Les deux types d'émulsions multiples [1]*

I.2.2 Classification selon la taille des gouttelettes

Les émulsions peuvent être classées en trois groupes de taille générale [6,7]:

-Macro émulsions

Leur taille varie de 0,5 à 100 μm. Ils sont thermodynamiquement instables et leur formation nécessite un apport d'énergie.

-Mini (nano) émulsions (100–1000 nm)

Les nanoémulsions sont des systèmes « métastables », c'est-à-dire hors équilibre thermodynamique. Néanmoins, grâce à leur diamètre de gouttelettes ultrabas, elles présentent une stabilité cinétique plus importante par rapport aux macroémulsions. Comme toute émulsion non concentrée en phase dispersée, les nanoémulsions ont des gouttelettes sphériques en raison de la pression de Laplace élevée [8].

-Microémulsions

Leur taille varie de 10 à 100 nm. Ce sont des systèmes transparents ou translucides, de faible viscosité. Elles sont stables thermodynamiquement, se forment spontanément et se caractérisent par une tension interfaciale entre l'huile et l'eau très basse (de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-4} mN/m) [7]

Remarque :

Une des principales raisons de la confusion entre microémulsions et nanoémulsions est due aux préfixes utilisés pour les désigner. Le terme «micro-» signifie généralement 10^{-6}, tandis que le terme « nano- » signifie généralement 10^{-9}, ce qui impliquerait que les nanoémulsions contiennent des particules plus petites que celles des microémulsions.

Dans la pratique, c'est généralement le contraire - les particules d'une microémulsion sont plus petits que ceux d'une nanoémulsion [9].

I.3 Propriétés des émulsions

Les propriétés microscopiques (répartition granulométrique, morphologie) et macroscopiques (stabilité, viscosité, conductivité) des émulsions, dépendent de trois types de variable :

- **les variables de formulation** (nature de l'émulsifiant et de l'huile, salinité, additifs plus ou moins hydrophiles, température, pression...)
- **les variables de composition** qui correspondent aux pourcentages relatifs des trois constituants principaux du système : la phase aqueuse, la phase huileuse et les émulsifiants ;

- **les variables de procédés** (ordre d'incorporation des constituants, géométrie du dispositif d'agitation, vitesse d'agitation, profil d'évolution de la température pendant la préparation de l'émulsion...) [3]

I.3.1 Aspect

L'aspect des émulsions est un caractère organoleptique dépendant de :

- La taille des gouttelettes en phase dispersée.
- La concentration de l'émulsion.
- Le rapport d'indice de réfraction entre la phase dispersée et la phase dispersante.

L'aspect des émulsions liquide-liquide dépend principalement de la taille des gouttelettes. En effet, les gouttelettes permettent une transmission plus ou moins importante de la lumière. Plus les gouttelettes sont grosses, plus la diffusion est importante et plus l'émulsion se rapproche de la couleur blanc laiteux. Au contraire, plus les gouttelettes sont fines et plus l'émulsion est transparente [10]. Avec des phases de même indice de réfraction (au moins à une température donnée) ou avec des nano dispersions d'huile (nano émulsions) on arrive à des milieux transparents ou translucides [11].

Le Tableau I.1 montre l'aspect des émulsions en fonction de la taille des globules **:**

Tableau I.1 : *Aspect des émulsions [1]*

DIAMÈTRE (µm)		
10^2	Émulsions grossières (macro-émulsions)	Gouttes visibles
10		Blanc laiteux
1	Émulsions fines (mini-émulsions)	Opalescent (blanc bleuté)
10^{-1}	Micro-émulsions	Translucide
10^{-2}		

I.3.2 Concentration

Le terme de « concentration de l'émulsion » se rapporte à la concentration de la phase dispersée. Cette concentration est mesurée par la fraction volumique de phase dispersée ou taux de rétention.

$$\Phi = \frac{V_D}{V_D + V_C} \qquad \text{(I.1)}$$

$\mathbf{V_D}$: Volume de la phase dispersée

$\mathbf{V_C}$: Volume de la phase continue.

Ce paramètre est important car il influe sur la stabilité de l'émulsion, sa fabrication et ses propriétés macroscopiques. Il permet la distinction entre émulsions diluées et concentrées qui renvoie aux interactions entre gouttelettes de la phase dispersée. Les émulsions diluées sont celles pour lesquelles les gouttelettes de la phase dispersée sont suffisamment éloignées pour qu'il n'y ait pas d'interactions entre elles.

Elles sont définies pour un taux de rétention très faible (Φ< 0,02) où les interactions répulsives ou attractives entre gouttelettes sont nulles.

Les émulsions sont dites concentrées si la phase dispersée représente plus de 30 % de l'ensemble en volume. Un taux de rétention de 0,3 peut être retenu comme valeur seuil [1]. Elles ont des propriétés rhéologiques particulières et les globules de phase dispersée ne sont plus sphériques mais facettés. Les raisonnements et calculs considérant des gouttelettes sphériques ne peuvent donc se tenir que pour Φ< 0,3.

Les émulsions intermédiaires sont comprises entre les émulsions diluées (pour lesquelles les interactions entre gouttes dispersées sont négligeables) et les émulsions concentrées.

Les émulsions très concentrées sont des émulsions dont la fraction volumique de la phase dispersée Φ est supérieure à la fraction volumique d'empilement maximum. En théorie la valeur maximale de Φ est de 0,74 correspondant à l'empilement maximal de gouttes (chaque goutte est alors entourée de 12 gouttes), *au*-delà de cette fraction volumique (Φ >*0,74*) les gouttes du liquide dispersé se compriment et se présentent sous la forme de polyèdres. Elles sont alors séparées que par un mince film de phase continue [12].

Le tableau 2 donne les valeurs seuils communément admises :

Tableau I.2 :*Type d'émulsion en fonction de la concentration*

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

I.3.3 Granulométrie

La granulométrie est l'étude de la taille des gouttelettes de la phase dispersée. Elle permet de déterminer les différentes tailles de gouttelettes ainsi que leur diamètre moyen [10].

Une distribution étroite des tailles de gouttelettes est dite homogène ou monodispersée. Au contraire, une distribution large est dite hétérogène ou polydispersée. De plus, si les diamètres de la distribution de taille des gouttelettes se distribuent en un pic unique, la distribution est dite monomodale. Une distribution plurimodale correspond à une distribution dont les diamètres sont répartis en plusieurs tailles. Ceci est le cas pour la majorité des émulsions cosmétiques [1].

Les systèmes sont rarement constitués de gouttelettes d'une seule et même taille mais sont composés d'une population de différentes tailles. La variation de taille d'une population est représentée sous la forme d'une distribution de taille granulométrique en tant que table ou graphique. Il y a trois types de distribution possibles selon le mode de distribution entre chaque classe (en nombre, en surface ou en volume) [13].

- **Distribution granulométrique en nombre**

C'est la fréquence en nombre (f_i) des gouttelettes dans chaque catégorie de taille :

$$f_i = \frac{n_i}{N} \qquad \text{(I.2)}$$

n_i : Nombre de gouttelettes de la classe i
N : Nombre total de gouttelettes

- **Distribution granulométrique en surface (ou aire)**

On calcule pour chaque classe granulométrique le pourcentage de la surface des gouttelettes de la classe considérée par rapport à l'aire de l'ensemble des gouttelettes de toutes les classes :

$$A_i = \frac{a_i}{A_N} \qquad \text{(I.3)}$$

A_i : Pourcentage de la surface des gouttelettes de la classe i
a_i : Surface des gouttelettes de la classe i
A_N: Surface de l'ensemble des gouttelettes analysées

La surface (a_i) de l'ensemble des gouttelettes de cette classe est obtenue en multipliant la surface d'une goutte ($4\pi r_i^2 = 4\pi (d_i/2)^2$) par le nombre de gouttes de la classe considérée (n_i) :

$$a_i = n_i \times 4 \times \pi \times r_i^2 = n_i \times 4 \times \pi \times \left(\frac{d_i}{2}\right)^2 \quad \text{(I.4)}$$

- **Distribution granulométrique en volumique**

Le pourcentage en volume (Vi) des gouttes de la classe i correspond au rapport :

$$V_i = \frac{v_i}{V_N} \quad \text{(I.5)}$$

v_i : Volume des gouttelettes dans la classe granulométrique i
V_N : Volume total de toutes les gouttelettes.

Le volume (v_i) de l'ensemble des gouttes d'une classe i s'exprime par :

$$v_i = n_i \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_i^3 = n_i \times \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{d_i}{2}\right)^3 \quad \text{(I.6)}$$

L'organisation des gouttelettes les unes par rapport aux autres, leur taille, leur nombre, leur déformabilité ou encore leur hétérogénéité est également traduite par la compacité de leur empilement [14]. L'une des notions importantes pour définir la granulométrie de l'émulsion est le diamètre moyen. Nous pouvons définir ce diamètre moyen différemment en fonction de ce que nous voulons faire ressortir.

- Le « nombre-longueur » noté d_{10} correspond à la moyenne arithmétique des diamètres des particules. C'est le diamètre moyen de la distribution en nombre.

- Le « diamètre de Sauter » noté d_{32} correspond au diamètre moyen de la distribution en surface. Il est proportionnel au rapport entre le volume total (V_{tot}) des particules (considérées sphériques) et leur surface totale (S_{tot}).

$$d_{32} = \frac{6V_{tot}}{S_{tot}} = \frac{\sum_i n_i . d_i^3}{\sum_i n_i . d_i^2} \quad \text{(I.7)}$$

- Le diamètre moyen en volume noté d_{43} est le plus sensible à la présence des grosses particules. Le suivi de ce paramètre permet de mettre en évidence les phénomènes de floculation ou de crémage. Il permet donc de vérifier la stabilité de l'émulsion.

L'autre paramètre important est la largeur de la distribution. Il correspond à l'écart-type

$\sqrt{V} = \sqrt{\sum_i (V_i - \bar{V})^2}$ de la distribution exprimée en volume de gouttes et nous renseigne sur la dispersion de la taille des gouttelettes. Le caractère monodispersé ou polydispersé de la population est évalué en rapportant l'écart-type au diamètre moyen. Si le rapport $\sqrt{(V/d}$) est inférieur à 10%, l'émulsionest considérée comme monodispersée. Ce paramètre influe notamment sur les propriétés rhéologiques de la préparation [15].

L'étude de la microstructure des émulsions permet de déterminer la structure, l'organisationainsi que la taille des gouttelettes. Cependant, ces paramètres dépendent également des propriétés à l'interface phase grasse/phase aqueuse [4].

I.3.4 Aire interfaciale

L'aire interfaciale (A) correspond à l'aire des particules calculée à partir du diamètre de Sauter :

$$A = \pi . d_{32}^2 \qquad \text{(I.8)}$$

Une aire interfaciale spécifique (a) correspond à l'aire interfaciale rapportée à une unité de volume.

$$a = \frac{6\Phi}{d_{32}} \qquad \text{(I.9)}$$

Cette grandeur permet de déterminer la quantité d'émulsifiant et l'énergie à fournir pour l'émulsification. Plus l'aire interfaciale est grande, plus le procédé a été efficace.

I.3.5 Rhéologie

La rhéologie est la science de l'écoulement et de la déformation de la matière sous l'action de contraintes. Entre le fluide newtonien (fluide idéal dont la viscosité ne dépend pas du cisaillement) et le solide élastique (solide qui se déforme sous sollicitation, qui reprend sa forme initiale en l'absence de contrainte, mais qui ne s'écoule pas) se situent les fluides viscoélastiques. Les émulsions font partie des fluides au comportement intermédiaire : les fluides viscoélastiques.

La dispersion des particules ainsi que les interactions entre elles, sous forme de forces attractives ou répulsives, expliquent leur caractère non newtonien [16]. La viscosité de la préparation détermine son conditionnement, son utilisation et certains caractères organoleptiques. La rhéologie est déterminée par la composition et la structure de l'émulsion.

La viscosité dynamique du système est étudiée en imposant une contrainte de cisaillement. En faisant varier la contrainte, nous obtenons des rhéogrammes permettant de caractériser le fluide. Si la viscosité ne dépend pas de la contrainte, le fluide est Newtonien, si sa viscosité augmente avec la contrainte il est rhéoépaississant et si elle diminue avec la contrainte il est rhéofluidifiant. Il existe d'autres cas plus complexes comme les fluides à seuil (se comportant comme des solides élastiques en dessous d'un seuil de contrainte pouvant induire l'écoulement) ou les fluides thixotropes (dont la viscosité dépend de « l'histoire » du fluide).

La viscosité d'une émulsion dépend à la fois des paramètres propres à sa composition :

- sa concentration ;
- sa granulométrie (les émulsions fines et monodispersées sont plus visqueuses) ;
- sa viscosité de la phase continue ;
- sa tension interfaciale ;
- sa viscosité de la phase dispersée ;

Et des paramètres extérieurs :

- la température ;
- l'historique de cisaillement (notamment dans le cas des fluides thixotropes).

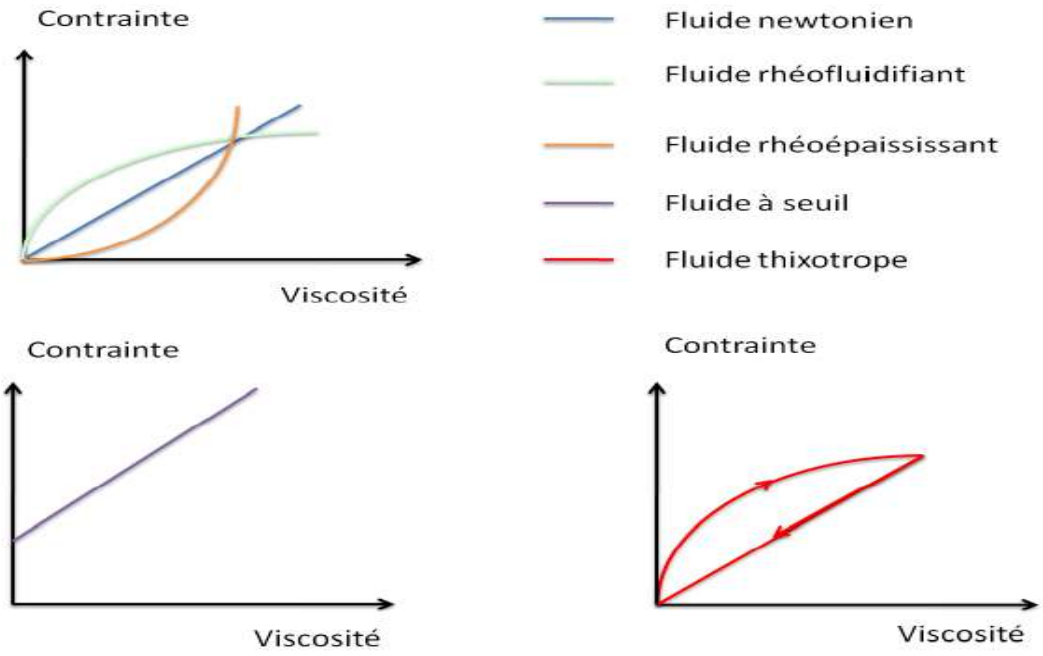


Figure I. 3 : *Comportement rhéologique des émulsions [16].*

I.3.6 Texture

Une émulsion peut être fluide, crémeuse ou même gélifiée, donnant toute une gamme de textures qui expliquent l'intérêt que portent à ces systèmes des domaines industriels tels que la cosmétique, la pharmacologie et l'agroalimentaire [9]. La notion de texture est généralement employée pour les solides. Cependant, les émulsions ont un comportement intermédiaire entre le fluide et le solide. L'étude de texture se rapporte donc à l'étude de l'ensemble des propriétés mécaniques (à l'exception de la viscosité).

Ces études permettent de définir les caractéristiques sensorielles de la formule. La texture, au niveau sensoriel, est définie comme étant l'ensemble des propriétés rhéologiques, mécaniques et de microstructure (géométrique et de surface) perçues par les mécanorécepteurs tactiles et éventuellement auditifs et visuels [17]. Elle décrit l'état du produit selon ses qualités physiques et physico-chimiques au travers de la perception sensorielle [18].

La texture est une notion complexe et multidimensionnelle. En effet, le terme de texture peut s'appliquer aussi bien à la perception visuelle du produit avant l'application, la perception du produit sur les doigts lors du prélèvement ou de l'étalement, ou encore de la perception de la peau sous les doigts une fois l'application effectuée. C'est pourquoi, l'évaluation de la texture d'un produit cosmétique peut être divisée en 4 étapes qui correspondent à l'ensemble des propriétés visuelles, tactiles, kinesthésiques et sensorielles perçues au fur et à mesure de la manipulation [19]:

- L'apparence (pour le produit avant toute manipulation),
- Le pick-up (au moment où le produit est prélevé),
- L'application ou la pénétration (durant l'application),
- L'apparence résiduelle et la sensation au toucher (après l'étalement).

Les différents aspects qui permettent de définir globalement la texture peuvent ainsi être décrits plus précisément, selon leur phase d'évaluation respective. Les propriétés mécaniques de texture du produit, telles que sa viscosité, sa dureté, sa cohésion, son élasticité et son adhérence, sont ainsi logiquement étudiées en quantifiant la réaction du produit lorsqu'il est soumis à une contrainte, i.e. pendant les étapes du pick-up et de l'application du produit sur la peau. Au contraire, les propriétés géométriques, qui dépendent de la forme, de l'arrangement et dimensions des particules dans le produit, ainsi que les propriétés de surfaces, liées au type d'émulsion, au

ratio phase aqueuse/phase grasse et à la concentration en émulsifiants employés dans le produit, pourront être perçues et seront analysées à chaque phase de l'évaluation.

La texture est ainsi caractérisée par des propriétés mécaniques, géométriques aussi bien que de surface à travers l'analyse sensorielle.

I.4 Composition des émulsions

Pour formuler une émulsion il faut une phase hydrophile et une phase lipophile. Ces deux phases étant naturellement non miscibles, on utilise un tensioactif afin de lier ces deux phases. Le tensioactif est le constituant clé, sans lui, il est impossible de former une émulsion.

I.4.1 Phases lipophile

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 [4].

Le tableau I.3 donne quelques exemples d'ingrédients de la phase huileuse.

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

ORIGINE	CIRES	GRAISSES	HUILES
Animale	Cire d'abeille Blanc de baleine	Lanoline	Huile de baleine, de foie de requin
Végétale	Cire de Carnauba	Beurre de cacao Beurre de karité	Huile d'arachide, d'olive, d'amande, de soja…
Minérale	Paraffine	Vaseline	Vaseline Paraffine
Synthétique	Esters gras	Esters gras	Esters et alcools gras Huiles de silicone

Les ingrédients de la phase grasse

La phase lipophile, huileuse peut se composer de différents éléments liposolubles (solubles dans l'huile) comme :

- **Les cires** qui sont des corps gras solides à température ordinaire et qui fusionnent (deviennent liquides) en générale au-dessus de 50°C.

- **Cires animales** comme la cire d'abeille, le blanc de baleine.

- **Cires végétales** comme le carnauba issu du palmier brésilien.
- **Cires minérales** comme la paraffine issue de la séparation de produits pétrolifères, l'ozokérite, ou autres cires fossiles.
- **Cires synthétiques** comme les esters gras solides [11].

  - **Les graisses** qui sont semi-solides à T° ordinaire, elles ont un point de fusion plus faible.

- **Graisses animales** comme la lanoline issue de la laine de mouton, le suif de bœuf, l'axonge de porc, le jaune d'œuf.
- **Graisses végétales** comme le beurre de cacao ou de karité.
- **Graisse minérales** comme la vaseline blanche.
- **Graisses synthétiques** comme les esters gras, palmitate d'isopropyl.

  - **Les huiles** qui sont liquides à T° ordinaire.

- **Huiles animales** comme l'huile de foie de requin, l'huile de vison, l'huile de tortue.
- **Huiles végétales** comme celles d'arachide, d'olive, d'amande douce, de germe de blé, de maïs, de soja, d'avocat…
- **Huiles minérales** comme celle de vaseline, de paraffine.
- **Huiles synthétiques** comme les esters d'acide gras (myristate d'isopropyl), les alcools gras (alcool oléique).

  - **Les composants liposolubles** que l'on incorpore aux émulsions, qui sont des principes actifs, comme :

- la carotène,
- les insaponifiables de soja, de luzerne, d'avocat,
- les vitamines liposolubles (A, D, E, K, F).
- les parfums,
- les antioxydants,
- certains conservateurs antimicrobiens,
- certains émulsifiants.

I.4.2 Phases hydrophile

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 gout, de la texture, de l'aspect, maintien de l'humidité, etc.).

Les ingrédients de la phase hydrophile ou aqueuse :

L'eau sert de solvant, on y trouve de nombreux éléments hydrosolubles (solubles dans l'eau) comme :

- **Les humectants** qui empêchent l'évaporation de l'eau et donc la déshydratation. Ils augmentent le mouillage, c'est-à-dire le contact entre émulsion et la surface où on l'applique.

- Le glycerol.
- Les polyalcools.
  - **Les conservateurs**, tels que les antimicrobiens hydrosolubles.
- Les conservateurs
- Les antioxydants
  - **Des principes actifs** hydrosolubles comme :
- Les vitamines,
- Les agents hydratants: hydrolats…,
- Les extraits végétaux,
- Les extraits biologiques.
- Certains émulsionnants ou émulsifiants, comme les tensio-actifs ou les esters.
  - ***Des colorants.***

Les additifs utilises 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 [10].

I.4.3 Surfactifs

I.4.3.1 Définition

Les surfactifs (agents de surface ou tensio-actifs) sont des corps amphiphiles caractérisés par la présence dans leur molécule de deux parties : l'une hydrophile ou polaire et l'autre lipophile ou apolaire. En présence de deux phases liquides non miscibles, l'une aqueuse, l'autre huileuse, ils viennent se placer à l'interface où ils s'orientent de telle sorte que la partie hydrophile se trouve dans l'eau et la partie lipophile dans l'huile [20].

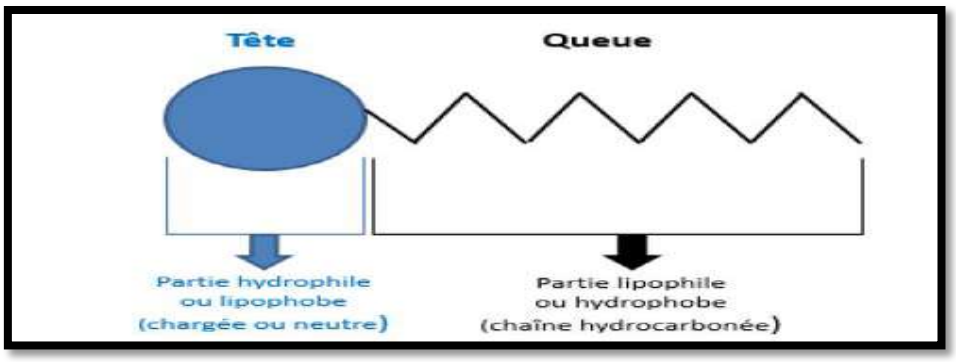


Figure 1. 4 : *Structure schématique d'un tensioactif [22].*

I.4.3.2 Classification

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction :

1. de la nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère).
2. de la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C_8-C_{10}), détergents (C_{12}-C_{16}), émulsionnants ou adoucissants (C_{18}-C_{22}).
3. de leur origine, naturelle ou synthétique [23]

A. Les tensioactifs anioniques

Ils comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse en l'occurrence carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate. Ces agents tensioactifs sont les plus utilisés industriellement. Les tensioactifs anioniques sont généralement utilisés pour augmenter la durée de

vie des mousses, ou comme détergent, ce qui explique leur présence dans de nombreux produits cosmétiques tels que les shampooings et les dentifrices ainsi que dans la plupart des détergents à vaisselle [24].

B. Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques possèdent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse, ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire. Ils sont largement utilisés en tant qu'agents de conditionnement dans les produits de soins pour cheveux et textiles. Les tensioactifs cationiques forment des complexes insolubles dans l'eau avec les anioniques [24].

C. Les tensioactifs amphotères

Les tensioactifs amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique, l'autre cationique. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant en favorisant l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Ils peuvent être à la fois des agents détergents (comme les anioniques) et bactéricides (comme les cationiques) [25].

D. Les tensioactifs non ioniques

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine [23].

E. Les tensioactifs naturels

Un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles. Cette source peut être d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Aucun procédé de synthèse organique ne doit être réalisé .

I.4.3.3 Notion du HLB

La balance hydrophile–lipophile d'un surfactif ou HLB est un système de classification des surfactifs mis au point par Griffin. La valeur du HLB d'un surfactif est une fonction directe de l'importance de la partie hydrophile dans sa molécule. Elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est prédominante. Elle est faible si la molécule est plus lipophile qu'hydrophile.

Plusieurs méthodes de calcul existent dans la littérature, la plus courante consiste à prendre en compte le rapport de la masse moléculaire de la partie hydrophile sur la masse moléculaire de la partie hydrophobe [25] :

$$\mathrm{HLB} = 20 \times \frac{\mathrm{Masse moléculaire de la partie hydrophile}}{\mathrm{Masse moléculaire de la partie hydrphobe}} \quad \text{(I.10)}$$

La limite du HLB réside dans son mode de calcul. Il ne prend en compte que la structure chimique du tensioactif sans tenir compte des interactions moléculaire.

I.5 Stabilité des émulsions

Une émulsion est un système métastable, ce sont des systèmes thermodynamiquement instables mais potentiellement cinétiquement stables sur une échelle de temps modérée. Ainsi, afin de tendre vers le minimum d'énergie libre du système, des phénomènes de déstabilisation de phases apparaissent, de nature réversible ou irréversible.

La stabilité d'une formulation revêt plusieurs aspects : physiques, chimiques et microbiologiques. Pour être stable physiquement, l'émulsion ne doit pas montrer de démixtion, qui peut être provoquée soit par de la coalescence, soit par un phénomène de crémage/sédimentation. La stabilité physique inclut aussi une invariance du comportement rhéologique et de la granulométrie.

La stabilité chimique repose sur le fait qu'aucun des composants de l'émulsion ne doit participer à une réaction chimique pouvant soit modifier de manière grave la stabilité physique, soit perturber les propriétés applicatives (aspect, couleur, odeur, efficacité). Enfin, la formulation, pour être stable microbiologiquement, ne doit pas être un milieu de culture pour levures, moisissures, et germes bactériens [26].

Types de déstabilisation : [27]

- les mécanismes de migration de gouttes (floculation, crémage et sédimentation),
- les mécanismes de variation de taille de gouttes (murissement d´Ostwald et coalescence),
- les mécanismes d´inversion de phase.

I.5.1 Migration réversible de la phase dispersée

I.5.1.1 Sédimentation et crémage

La sédimentation et le crémage résultent de la différence de densité5 entre la phase continue et la phase dispersée. On parle de crémage lorsque les gouttelettes d'huile dispersées

remontent à la surface (cas des émulsions H/E) et de sédimentation lorsque les gouttelettes d'eau chutent dans le fond du contenant (cas des émulsions E/H). Ces phénomènes sont réversibles, puisqu'il suffit d'agiter l'émulsion pour revenir à un système dispersé. Il est possible de volontairement provoquer le crémage par centrifugation et de l'évaluer par une observation macroscopique de l'échantillon [28].

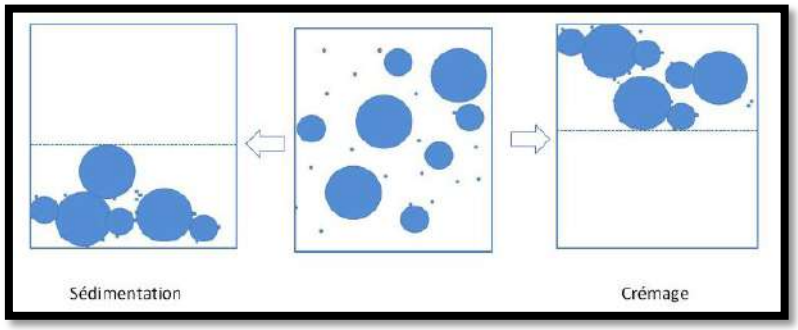


Figure I.5 : *Phénomènes de sédimentation et de crémage [17]*

La vitesse de crémage ou de sédimentation est donnée par la loi de Stokes :

$$V = \frac{2r^2\, g(D_1 - D_2)}{9\eta} \qquad \text{(I.11)}$$

Avec :
r = rayon de la gouttelette (m)
D_1= densité de la gouttelette
D_2 = densité de la phase continue
η = viscosité de la phase continue (Pa.s = Pl)
g = accélération locale due à la gravité (9,81 $m.s^{-2}$)

De l'étude de cette formule, on déduit qu'une émulsion est d'autant plus stable que :

- le rayon **r**des globules est plus faible, d'où l'intérêt de faire des émulsions aussi fines que possible ;
- la différence de densité $\mathbf{D_1 - D_2}$ entre les deux liquides est faible.
- ✓ la viscosité **η** de la phase dispersante est élevée d'où l'intérêt d'ajouter à la phase dispersante des produits qui augmentent sa viscosité.

L'importance de **g** est mise à profit dans les essais de stabilité où le crémage et la sédimentation sont accélérés par centrifugation.

I.5.1.2 Floculation

La floculation correspond à l'agrégation des gouttelettes entres elles. Celle-ci est principalement due aux mouvements browniens, aux interactions d'attraction de type Van der Waals, qui dépendent de la composition moléculaire des deux phases, et aussi aux interactions électrostatiques, qui dépendent des charges portées par les molécules à l'interfaces entre les deux phases (émulsifiants, polymères, etc.). Ce phénomène est également réversible.

La floculation est observable par microscopie optique et estimée via des techniques de granulométrie ou des mesures du potentiel zêta [28].

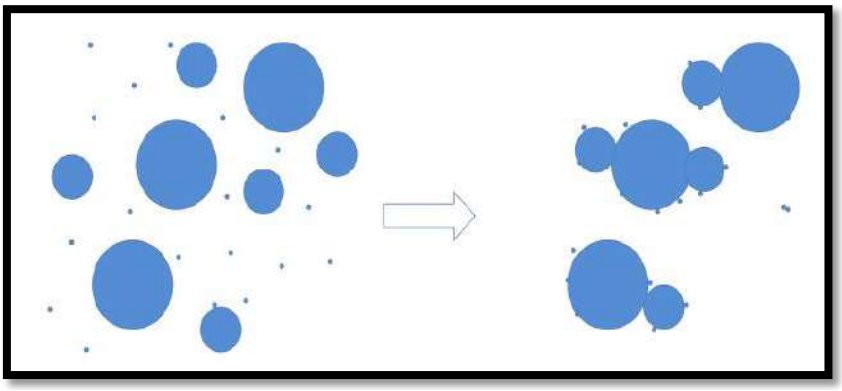


Figure I.6 :*Phénomène de flocculation[29]*

I.5.2 Migration irréversible de la phase dispersée

I.5.2.1 Coalescence

La coalescence résulte de la rupture du film interfacial au contact des phases continue et dispersée suite au phénomène de floculation. Il y a alors fusion des petites gouttelettes entre elles qui en forment de plus grosses. Ce processus se traduit par une diminution du nombre de gouttelettes de petites tailles et une augmentation du nombre de celles de plus grandes tailles jusqu'à démixtion complète. Ce mécanisme est irréversible et énergétiquement favorable car il conduit à une réduction de la surface de l'interface. Par observation au microscope optique, cela se traduit par une polydispersité croissante de la taille des gouttelettes [28].

Pour éviter ce phénomène, il faut :

- prévenir la floculation,
- renforcer la résistance du film par le choix du tensioactif.

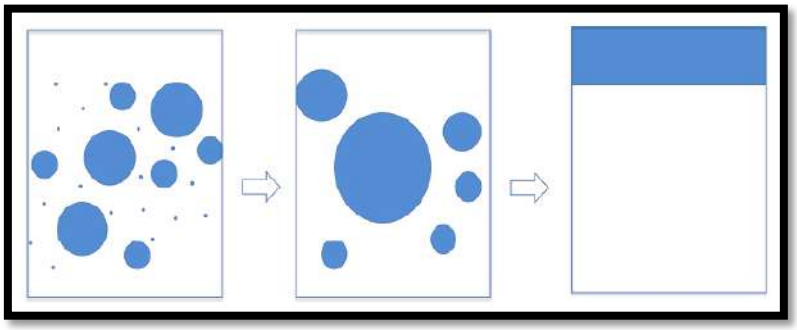


Figure 1.7 :*Phénomène de coalescence [28].*

I.5.2.2 Murissement d'Ostwald

Le murissement d'Ostwald, ou la diffusion moléculaire, est principalement la conséquence de la plus ou moins forte solubilité de la phase discontinue dans la phase continue. En effet, la taille des gouttelettes n'étant pas homogène suite au processus d'émulsification, un flux de matière des petites vers les grosses gouttelettes diffuse au travers de la phase continue, et les gouttelettes de petites tailles disparaissent au profit des gouttelettes de grandes tailles. Par observation au microscope optique, cela se manifeste par une homogénéisation de la taille des gouttelettes et une polydispersité de taille décroissante. Ce phénomène irréversible est dû à la fois à la différence de taille (et donc de surface) des gouttelettes et à la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur des gouttelettes.

Il s'agit d'un phénomène observable dans les macroémulsions mais également dans le cas des nanoémulsions. En effet la taille des gouttelettes étant petite, les mouvements browniens préviennent le crémage ou la sédimentation, en revanche la petite taille des gouttelettes augmente leur diffusion dans la phase continue et peut conduire au mûrissement d'Ostwald [30].

Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène irréversible de diffusion de molécules de la phase dispersée au sein de la phase continue. Il est déclenché par la différence de pression entre les gouttelettes. La surpression de Laplace (ΔP) est supérieure dans les gouttes de petit rayon (R), ce qui induit un flux de matière tendant à vider les petites gouttes au profit des plus grosses. Ce phénomène est conditionné par la solubilité de la phase discontinue dans la phase continue et par la polydispersité des tailles des gouttes de la phase dispersée.

Ce phénomène a pour conséquence la diminution du rayon des petites gouttes jusqu'à leur disparition complète et conduit ainsi à l'augmentation de celui des plus grosses, modifiant considérablement la granulométrie [31].

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \qquad (I.12)$$

Avec :
γ :la tension interfaciale
ΔP : la surpression de Laplace
R : le rayon

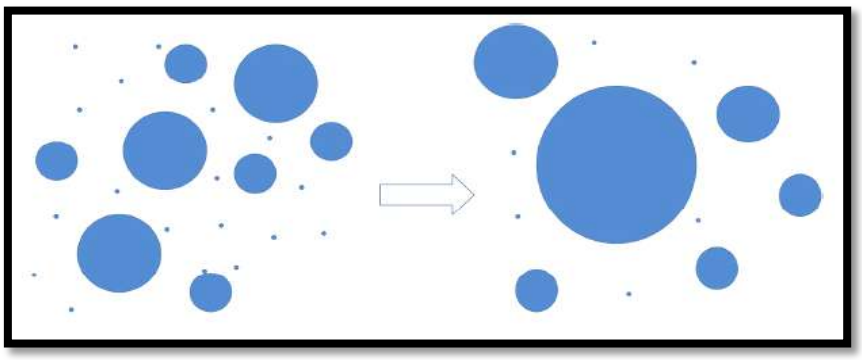


Figure I.8 : *Mûrissement d'Ostwald* [30].

Ce phénomène peut être évité par :

- monodispersion de la population de gouttelettes,
- diminution de la solubilité en ajoutant du sel dans une émulsion E/H ou un soluté apolaire de masse molaire élevée pour une émulsion H/E,
- tensioactifs faisant barrière à la diffusion de molécules de la phase dispersée.

I.5.3 Inversion de phase

Survenant par suite d'une modification chimique du tensioactif ou d'une augmentation inconsidérée de la phase interne ou de la température, elle se traduit par la transformation brusque ou progressive d'une émulsion H/E en une émulsion E/H et inversement : on dit que l'émulsion a tourné [32].

Le mécanisme de l'inversion de phase est schématisé ci-dessous en prenant comme exemple l'inversion d'une émulsion H/E. Dans un premier temps, les globules d'huile floculent et emprisonnent une certaine quantité d'eau à l'intérieur d'un film interfacial. Dans un second temps, les globules d'huile subissent le phénomène de la coalescence et l'huile devient la phase continue [33].

I.5.4 Molécules stabilisant les émulsions

Lors de l'élaboration d'une émulsion, on retrouve de nombreuses surfaces de séparation entre les différentes phases, appelées **interfaces**. Celles-ci se caractérisent par des propriétés physico-chimiques caractéristiques.

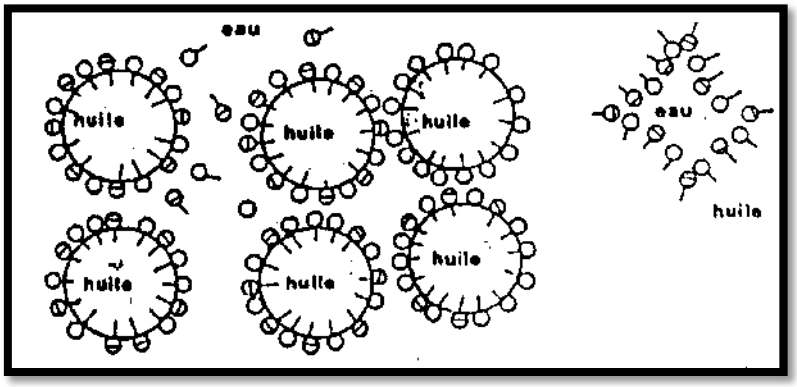


Figure I.9 : *Mécanisme de l'inversion de phase* [34]**.**

En effet, cet espace est dans un état énergétiquement différent due à la présence d'une tension interfaciale (notée γ_{int}). Celle-ci s'explique par une réorganisation des molécules au niveau de la zone de contact induisant de nouvelles interactions. Cette force correspond à l'énergie qu'il faut apporter pour attirer les molécules vers l'interface. On peut déterminer sa valeur en faisant le rapport entre la variation d'énergie libre **dF** et la variation de surface notée **dS** [9].

$$\gamma_{int} = \frac{dF}{dS} \qquad \text{(I.13)}$$

Cette force doit être la plus réduite possible afin d'assurer la stabilité temporelle de l'émulsion. Les molécules tendent ainsi à réduire la surface séparant les deux phases ce qui se traduit par l'apparition de gouttelettes de forme sphériques assurant un rapport volume/surface optimal. Un des objectifs majeurs lors de la formulation d'une émulsion stable est donc de réduire la tension interfaciale. Cela est possible en ajoutant des molécules capables d'abaisser cette barrière énergétique.

Un émulsionnant ou émulsifiant peut agir sur la stabilité d'une émulsion de trois façons :

- ✓ soit en diminuant la tension interfaciale, c'est le cas des surfactifs dont les molécules viennent former un film à l'interface, une extrémité de chaque molécule se plaçant dans l'eau et l'autre dans l'huile ;

- ✓ soit en augmentant la viscosité de la préparation : cas des gommes par exemple ;
- ✓ soit aussi en agissant à la fois sur la tension interfaciale et sur la viscosité : c'est ce qui se produit lorsqu'on met un surfactif non ionique en gros excès dans une émulsion *L/H*. Une partie agit à l'interface et l'autre augmente la viscosité de la phase aqueuse dispersante.

I.6 Les tensioactifs

Les tensioactifs (Figure 9a) sont employés dans les émulsions soit seuls, soit en mélange pour ajuster le HLB. Les surfactifs stabilisent et en même temps orientent le sens des émulsions. D'une façon générale, la phase dispersante continue est celle pour laquelle l'émulsionnant a le plus d'affinité.

Ces molécules se placent à l'interface entre les phases de l'émulsion. Du côté hydrophile de l'interface, le tensioactif établit des liaisons hydrogènes et des liaisons ioniques avec la phase aqueuse. Du côté lipophile, la molécule établit des liaisons de Van der Waals et des interactions hydrophobes avec la phase grasse. Cette disposition permet de diminuer la tension interfaciale du système, ce qui favorise l'émulsification (diminution de l'énergie à apporter) et stabilise l'émulsion [15].

I.6.1 Les particules solides

Les particules solides (Figure 9b) peuvent, dans certains cas, stabiliser des émulsions qui sont alors appelées émulsions de Pickering.Ces particules sont de dimension colloïdale (inférieure à quelques centaines de nanomètres). Le mécanisme de stabilisation vient de leur adsorption interfaciale (sans abaissement de la tension interfaciale) et des interactions interparticulaires. Les particules doivent être mouillées par les deux phases de l'émulsion. La présence des particules solides à la surface des gouttes assure une stabilisation stérique empêchant leur coalescence.

I.6.2 Les polymères

Les polymères (Figure 9c) sont des macromolécules capables de s'adsorber à l'interface entre les deux liquides afin de diminuer la tension interfaciale et permettre une stabilisation des gouttelettes. L'adsorption est possible de par la présence de régions hydrophobes au sein de leur structure. Ils peuvent être naturels tels que les protéines et certaines gommes ou bien synthétiques comme la polyvinylpyrrolidone et l'acide polyacrylique. Il existe également des polymères capables de stabiliser les émulsions sans s'adsorber à l'interface. Ils agissent alors par

augmentation de la viscosité de la phase continue aqueuse .Cette viscosité ralentit ensuite le rapprochement des gouttelettes d'huile les unes par rapport aux autres [32].

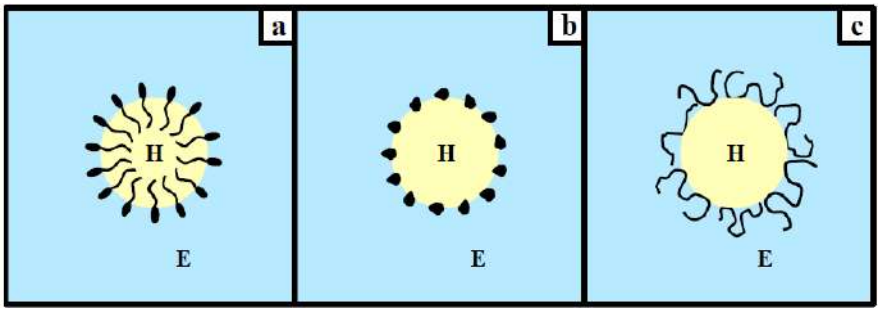


Figure I.10: *Représentation schématique des différents mécanismes de stabilisation pour une émulsion H/E. a : tensioactifs, b : particules solides, c : chaînes polymériques* [32].

I.7 Concepts de formulation des émulsions

I.7.1 Variables de composition et variables de formulation physico-chimique

La formulation des systèmes eau-huile-surfactif se ramène au choix des valeurs de deux types de variables : les variables de composition et les variables de formulation physico-chimique.

- ✓ On appelle variables de **composition** les proportions relatives des constituants principaux du système : le surfactif, l'eau et l'huile. Lorsque ceux-ci sont purs, les propriétés du mélange peuvent être représentées dans un diagramme ternaire eau/huile/surfactif ou exprimées en fonction de deux variables indépendantes : le rapport volumique eau/huile et la concentration en surfactif.

  Dans la pratique, il y a beaucoup plus de composés et donc plus de variables de composition indépendantes. Pour étudier de tels systèmes, on est amené à rassembler les constituants en trois pseudo-constituants (composés hydrophiles, lipophiles et surfactifs) supposés se comporter de façon analogue à des constituants purs équivalents.
- ✓ Les variables dites de **formulation physico-chimique** incluent tous les autres paramètres, physiques (température, pression) ou chimiques (nature des constituants principaux et des additifs, proportion des additifs) susceptibles d'influer sur le système.

Celui-ci contient au moins trois composés : la phase aqueuse, la phase huileuse et le(s) surfactif(s). Il faut plus d'une variable pour décrire chacun d'entre eux. Le surfactif est, par exemple, défini par la nature chimique de son groupe hydrophile et la longueur de sa chaîne

lipophile. En ce qui concerne la phase aqueuse, elle contient généralement un ou plusieurs électrolytes dont le type et la concentration doivent être précisés. Quant à la phase huileuse, c'est souvent le composé le plus difficile à décrire sur le plan chimique, car il faut indiquer la longueur du squelette carboné, la présence éventuelle de groupes fonctionnels et les isoméries de position.

Le problème est encore plus complexe dans le cas des huiles industrielles (coupes pétrolières, pétrole brut, huiles essentielles, huiles végétales...) car elles sont constituées d'un mélange de dizaines, voire de centaines, de composés [35].

Enfin, beaucoup de microémulsions contiennent une autre famille d'additifs, les cosurfactifs (alcools et autres amphiphiles à chaîne courte, typiquement de C3 à C6) qui se répartissent de façon complexe entre la phase aqueuse, la phase huileuse et la zone interfaciale. Ils ont pour fonction d'éviter la formation de gels en s'insérant entre les molécules de surfactifs susceptibles de former des cristaux liquides.

I.7.2 Bilan Hydrophile-Lipophile (HLB) de Griffin

La première expression numérique du concept de formulation des systèmes eau-huile-surfactif est le HLB, proposé il y a 50 ans par Griffin pour rendre compte de l'équilibre entre les deux tendances (hydrophile et lipophile) des surfactifs [36].

La méthode HLB tient également compte de la nature de l'huile à travers la notion de « HLB requis » qui correspond au HLB du mélange de surfactifs conduisant à l'émulsion la plus stable avec l'huile considérée.

Du fait de son extrême simplicité, le HLB reste encore très utilisé en dépit de son imprécision, de l'ordre de 2 unités, et de ses nombreuses limitations. En effet, le HLB correspond essentiellement à une propriété du surfactif, alors que les propriétés des systèmes eau-huile-surfactif, à l'équilibre ou en émulsion, dépendent aussi d'autres variables comme la nature et la concentration des électrolytes, la présence d'alcools, la température, ainsi que de la composition même du système.

On peut dire qu'en définitive le HLB reste utile pour comparer l'hydrophilie de surfactifs non ioniques d'une même famille utilisés dans des conditions strictement identiques de formulation (température, nature et proportions des constituants). Dans les autres cas, il est conseillé de l'utiliser plutôt comme guide qualitatif que comme grandeur quantitative précise.

I.7.3 Température d'inversion de phase (PIT) de Shinoda

Les solutions aqueuses de surfactifs non ioniques sont sensibles à la température, car leurs groupes hydrophiles polyéthoxylés se désolvatent progressivement au cours du chauffage. Au-dessus d'une certaine température, appelée point de trouble, le surfactif n'est plus soluble dans l'eau et se sépare sous forme d'une phase distincte. En présence d'une phase huileuse, le surfactif désolvaté migre dans cette phase. La température à laquelle intervient ce changement d'affinité est en général celle à laquelle l'émulsion s'inverse, raison pour laquelle elle a été appelée **température d'inversion de phase** par Shinoda en 1969 [35].

Le PIT diffère du point de trouble car il dépend de la nature de la phase huileuse. Par rapport au HLB qui dépend essentiellement du surfactif seul, le PIT possède l'avantage d'être mesurable précisément et de prendre en compte le surfactif dans son environnement physico-chimique [37]. Le PIT peut donc être considéré comme la première mesure expérimentale précise d'un paramètre de formulation qui tient compte à la fois du surfactif, de la phase aqueuse et de l'huile. Cette méthode est toutefois limitée aux surfactifs non ioniques pour lesquels l'inversion de phase intervient dans la zone de température où l'eau est liquide.

I.7.4 Rapport de Winsor

Pour caractériser le comportement d'un amphiphile, Winsor a proposé la notion d'énergie d'interaction du surfactif avec l'eau et l'huile ; ainsi, il a établi un rapport qualitatif entre le type de système observé et l'affinité relative du surfactif pour les phases eau et huile.

Pour modéliser ce concept, Winsor a introduit le rapport "R" des énergies d'interaction par unité d'aire interfaciale, entre l'amphiphile et l'huile d'une part, l'amphiphile et l'eau d'autre part [38].

$$R = A_{SH} / A_{SE} \qquad (I.14)$$

Avec
A : interactions moléculaires par unité d'aire interfaciale.
E, H, S : indices se référant respectivement à l'Eau, à l'Huile et au Surfactif.

- ✓ Si R est inférieur à 1, l'interaction moléculaire du surfactant se fait préférentiellement avec la phase eau. La majorité des molécules de surfactant se situe dans cette phase. Nous obtenons un diagramme de Winsor de type I.

✓ Si R est supérieur à 1, l'interaction moléculaire du surfactant se fait préférentiellement avec la phase huile. La majorité des molécules de surfactant se situe dans cette phase. Nous obtenons un diagramme de Winsor de type II.

✓ Si R est égal à 1, l'interaction moléculaire est équilibrée entre la phase eau et la phase huile. Il existe alors une zone triphasique constituée d'une micorémulsion comportant la majorité du surfactant, une phase eau et une phase huile presque pures. Nous obtenons un diagramme de Winsor de type III.

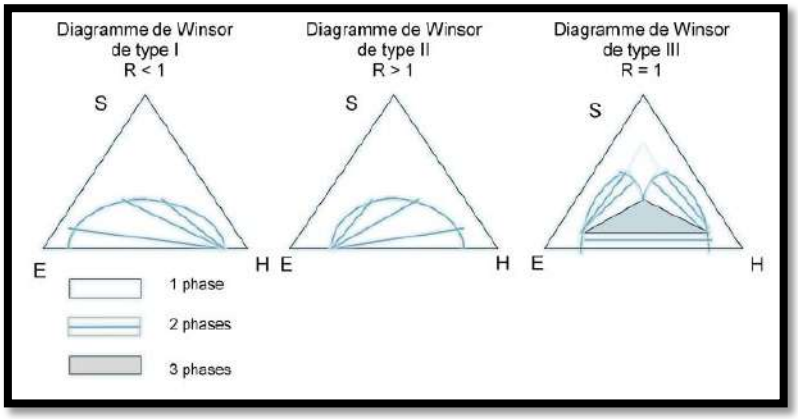


Figure I.11 :*Diagrammes de Winsor [38]*

L'intérêt principal des travaux de Winsor fut de montrer que le comportement de phase et les nombreuses propriétés qui en découlent dépendent non pas des valeurs des différentes variables de formulation, et donc de la valeur particulière des différentes interactions A_{SH} et A_{SE}, mais de la valeur du rapport R, c'est-à-dire d'un bilan d'interactions entre le surfactif à l'interface et son environnement physico-chimique. Ce résultat est très important à la fois du point de vue fondamental et pratique, car il signifie que la formulation physico-chimique peut être représentée au moyen d'une seule variable généralisée R. Malheureusement, la valeur du rapport R ne peut être, ni estimée précisément par le calcul, ni déterminée expérimentalement.

I.7.5 Différence hydrophile lipophile (HLD)

De nombreuses expériences ont permis d'étudier l'influence des différentes variables de formulation sur lesquelles on pouvait jouer pour aboutir à la formulation optimale. En comparant leurs effets respectifs, il a été possible d'établir des équivalences numériques entre ces variables pour divers types de surfactifs, d'huiles et de phases aqueuses.Une relation quantitative a été

définie, conceptuellement similaire au rapport R de Winsor mais exprimée comme une somme algébrique de différentes contributions (Surfactif, Température, Salinité, Structure moléculaire de l'huile, Alcool).

La formulation optimale correspond à une formulation toute particulière pour laquelle :

- le rapport R de Winsor est égal à l'unité car le surfactif possède la même affinité pour l'eau que pour l'huile ;
- la solubilisation simultanée de l'eau et de l'huile est maximale pour une quantité donnée de surfactif ;
- les tensions interfaciales microémulsion/eau et microémulsion/huile sont toutes deux ultrabasses.

I.8 Techniques d'émulsification

L'emplacement de l'émulsifiant, la méthode d'incorporation des phases, les taux d'addition, la température de chaque phase et la vitesse de refroidissement après mélange des phases peuvent affecter considérablement la taille moyenne des gouttelettes, la distribution des tailles, la viscosité et la stabilité de l'émulsion finale [39].

En général, quatre méthodes d'émulsification peuvent être distinguées :

1. Ajout de la phase interne à la phase externe, tout en soumettant le système au cisaillement ou à la rupture.
2. Technique d'inversion de phase : La phase externe est ajoutée à la phase interne.

Par exemple, si une émulsion H / E doit être préparée, la phase aqueuse est ajoutée à la phase huileuse. Tout d'abord, une émulsion sans eau est formée. Au point dit d'inversion, l'ajout de plus d'eau entraîne l'inversion du système d'émulsion et la formation d'une émulsion H / E. La technique d'inversion de phase permet généralement la formation de petites gouttelettes avec seulement une action mécanique minimale et la chaleur qui l'accompagne.

3. Mélanger les deux phases lors d'un chauffage séparé de chaque phase. Cette méthode est fréquemment utilisée pour la préparation de crèmes.
4. Ajout alterné des deux phases (en petites portions) à l'agent émulsifiant. Cette technique est particulièrement adaptée à la préparation d'émulsions alimentaires.

Références Bibliographiques

[1] R. Brummer, Rheology Essentials of osmetic and food emulsions", spiner laboratory, 2009.

[2] P. Dubuisson. Influence de la phase grasse et des polymères naturels sur les paramètres physico-chimiques en lien avec la perception tactile de l'émulsion. Thèse de doctorat, Préparée au sein de l'Université du Havre (ED508), 2016.

[3] Techniques de l'Ingénieur, Génie des Procédés J2, Chapter 158, 1-16,2006,

[4] A. Le Hir, J.C . Chaumeil, D. Brossard. Pharmacie galénique Bonnes pratiques de fabrication des médicaments. 9ème édition, 2002.

[5] L. Caullet, A.D. Santos, G. Knipper, M. Rusalen.Les émulsions alimentaires et cosmétiques, Projet Professionnel 2018.

[6] T. Seak, H. Leong, S. Manickam, J.O. Gregory, M. Wu Li. Ultrasonic Production of Nano-emulsions for Bioactive Delivery in Drug and Food Applications, 2018.

[7] V. Rataj. Formulation des microémulsions, Propriétés et exemples d'application de formulation en chimie. JIREC 2015.

[8] A. ALI. Nanoémulsions d'intérêt pharmaceutiques stabilisées par la β-lactoglobuline. thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay, (2016).

[9] D. Julian, Mc. Clement. Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, différences, and similarities. Soft Matter. 2012.

[10] F. Léal-Calderon, V. Schmitt, J. Bibette. , Emulsion Science: Basic Principle, Springer, 2007.

[11] M. khodja. Les fluides de forages : étude des performances et considérations environnementales », thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg – France, 2008.

[12] V. Babak, M. Stébé. Highly concentrated emulsions: physicochemical principles of formulation, Journal of Dispersion Science and Technology, 2002.

[13] M. Tourbin. Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : Application aux processus d'agrégation et de rupture. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.

[14]C. Rondon, Etude des mécanismes de libération d'actif nanodispersé - Application au traitement de puits. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1, 2010.

[15] F. Stauffer. La préparation d'émulsions doubles par un système Microfluidique ». Thèse de doctorat. Université de Lorraine, 2014.

[16] T.O. De oliveira. Etude physico-chimique des émulsions industrielles en relation avec l'application. Thèse de doctorat. Université des sciences et technologies de lille, 1997.

[17] A.S. Szczesniak. Classification of Textural Characteristics. Journal of Food Science, 1963.

[18] J.F. Tranchant, T. Pouget. Maîtrise de la texture : de la physico-chimie au procédé. Cah. Formul. 12, 127–136, 2005.

[19] G.V. Civille, C.A. Dus. Evaluating tactile properties of skincare products: a descriptive analysis technique. Cosmet. Toilet. 106, 83–88, 1991.

[20] O. Doumeix. Opérations unitaires en génie biologique : Les émulsions, Volume 1, 2011.

[21] J. Legrand. Emulsions alimentaires et foisonnement. Paris : Hermes science publ Lavoisier.Chapitre 1.4 : Ingrédients et additifs dans la formulation des émulsions et des mousses, 2013. [22] http://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/3-2.html, 2018

[23] C. Rondel. Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives. université de toulouse, 2009.

[24] T.F. Tadros. Applied Surfactants. Weinheim: WILEY-VCH Verla GmbH & Co. KGaA, 2005.

[25] H. Benkhedja. Extraction de point de trouble de substances organiques et d'électrolytes à l'aide de mélangeurs- décanteurs », thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2015.

[26] P. Brochette. Emulsification : Elaboration et étude des émulsions. Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés J2150 : 1-18, 1999.

[27] T. Emir. De la particule au procédé : modélisation de la production d'émulsion de Pickering, thèse de doctorat, Université de Montréal, 2014.

[28] D. Desplan. Caracterisation rheologique multi-echelle des emulsions cosmetiques pour leur stabilité et leur conservation. thèse de doctorat, Université decergy-pontoise 2018.

[29] J.L. Salager, R. Anton, J.M. Anderez, J.M. Aubry. Formulation des microémulsions par la méthode du HLD.Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés 2001.

[30] E. Jouanny. Stabilisation d'émulsions d'intérêt pharmaceutique par des protéines et des polysaccharides : exemples de la β-lactoglobuline, de la gomme arabique et de la gomme xanthane. Université Paris-sud 11, 2011.

[31] S. Fanny. La préparation d'émulsions doubles par un système microfluidique; thèse de doctorat d'état en pharmacie, Université de lorraine, 2014.

[32]P. Becher. Encyclopedia of emulsion technology. M. Dekker, New York, 4 1996).

[33] R. Denine, F. Ghanassi, H. Boudendouna, M. Nouas, S. Dgeraba . Cours de pharmacie galénique ; Université d'Alger ; département de pharmacie Faculté de médecine, 2002.

[34] R. Denine. Cours de pharmacie galénique .Office des publications universitaires, 2008.

[35] K. Shinoda, H. Kunieda. Phase properties of emulsions : PIT and HLB. Dans Encyclopedia of emulsion technology. Becher (P) (éd.). vol. 1, M. Dekker, NewYork, 1983.

[36] S. Caubet. Procédés basse énergie pour la production d'émulsions très concentrées huile dans eau : caractérisation, intensification et applications. Physique [physics]. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2010.

[37] K. Holmberg. Natural surfactants. Current Opinion in Colloid & Interface Science. 6(2):148-159, 200.1

[38] R. Antón-Salager. Contribution a l'étude du comportement de phase des systèmes : mélanges de surfactifs-eau-huile, thèse de doctorat. Université de PAU, France, 1992.

[39] Modern pharmaceutics,Volume 1, Basic Principles and Systems / edited by Alexander T. Florence, Juergen Siepmann. —5th ed. Informa Healthcare USA, Inc. Page 395, 2009.

Chapitre II

Les huiles essentielles



Chapitre II
Les huiles essentielles

II.1 Introduction

Depuis l'Antiquité, les plantes étaient considérées comme la principale source de traitement de diverses maladies, où elles ont été utilisées sous plusieurs formes, dont les plus importantes étaient les huiles essentielles. Les huiles essentielles, appelées aussi essences, sont des mélanges de substances aromatiques produites par de nombreuses plantes et présentes sous forme de minuscules gouttelettes dans les feuilles, la peau des fruits, la résine, les branches, les bois.

Elles sont présentées en petites quantités par rapport à la masse du végétal : elles sont odorantes et très volatiles, c'est-à-dire qu'elles s'évaporent rapidement dans l'air. [1] Il est important de distinguer entre les huiles essentielles, les huiles fixes (huile d'olive...) et les graisses contenues dans les végétaux. En effet :

- Seules les huiles essentielles sont volatiles, ce qui les différencie des huiles fixes et des graisses.
- Elles se distinguent des huiles fixes par leurs compositions chimiques et leurs caractéristiques physiques.
- Elles sont fréquemment associées à d'autres substances comme les gommes et les résines.
- D'ailleurs elles tendent elles-mêmes à se résinifier par exposition à l'air. [1]

Les premières traces d'utilisation des huiles essentielles en tant que telles nous viennent d'Egypte, entre 3000 et 2000 ans avant JC [2]. En effet, à cette période il semble qu'une forme rudimentaire de distillation soit employée pour extraire la substance des plantes aromatiques. Vers 1700 avant JC, le papyrus Edwin Smith, attribué à Imhotep, indique des recettes se rapprochant de l'aromathérapie moderne [3]. Ce sont les Perses qui sont considérés comme les inventeurs de la distillation, technique qui a été perfectionnée par les Arabes, qui l'employaient plutôt à des fins de parfumerie que thérapeutiques.

Les Musulmans reprirent cette technique et l'adaptèrent à des fins médicales. Ibn Sina, dit Avicenne, le « troisième maître », fait un large usage des huiles essentielles au cours des X ème et XIème siècles, et il contribue à répandre cette thérapeutique grâce à l'un de ses plus fameux ouvrages, le Canon de médecine. [4]

II.2 Généralités sur les plantes médicinales

Depuis les temps anciens, en particulier dans les pays pauvres, les plantes ont toujours été considérées comme la principale source de divers traitements, ce qui nous a permis de transmettre les anciens concepts de guérison aux « plantes médicinales ».Ces derniers peuvent être classés en deux grandes catégories :

II.2.1 Les plantes spontanées

Ce sont des plantes difficiles ou impossibles de les cultiver. Elles représentent encore, d'après certaines firmes importatrices, 60 à 70% des drogues du marché Européen. Quant à la valeur médicinale des plantes spontanées, elles se montrent très inégales puis qu'elles varient suivant l'origine, le terrain et les conditions de croissance. [1]

II.2.2 Les plantes cultivées

La culture des plantes assure la matière première en quantité suffisante, homogène au double point de vue aspect et composition chimique. Elle peut être intensifiée ou non suivant les besoins médicinaux. Naturellement, la culture doit s'effectuer dans les meilleures conditions possibles et tenir compte, entre autres, des races chimiques. [1]

II.2.3 Récolte

L'efficacité d'une plante dépend nécessairement de sa récolte (au moment opportun et une place saine) et de sa conservation (dans un lieu sec, à l'abri de la poussière et de la lumière).[1]
Différentes parties peuvent être récoltées selon les plantes (les racines, les feuilles, les fleurs, écorce, etc…). La teneur en principes actifs n'est pas la même selon les parties utilisées. Les fleurs ou les feuilles d'une même plante peuvent être utilisées pour soigner deux maladies différentes [5].

II.2.4 Séchage des plantes

Le but principal du séchage est d'éliminer l'eau résiduelle à l'intérieur de la plante afin de faciliter la conservation, l'arrêt de l'activité de la plante et de l'activité enzymatique, éviter la

dégradation de ces constituants et pour éviter la prolifération bactérienne. L'idéal serait de faire sécher les plantes à l'ombre par temps chaud dans un endroit vaste et bien ventile.

II.2.5 Conservation et stockage

L'humidité et la lumière sont les principales agressions des plantes après leur séchage, il est donc nécessaire de prendre les précautions nécessaires et de respecter les conditions de stockage(un endroit spacieux, sombre et sec).La température est également choisie en fonction du type de plantes pour éviter leurs dégradations.[6]

II.3 Procédés d'obtention des huiles essentielles

Divers procédés sont actuellement utilisés pour l'extraction des produits aromatiques des végétaux. Les principales propriétés physiques mises en œuvre dans les opérations fondamentales d'extraction des matières naturelles aromatiques sont :

• La volatilité ;

• La solubilité ;

• Les dimensions et les formes des particules [7]

II.3.1 La decoction

La décoction s'applique en général aux racines, écorces, bois, rameaux, fruits, etc... Le processus d'extraction par décoction consiste à faire bouillir, dans de l'eau, une partie ou la totalité de la plante, pendant un temps déterminé (10 à 30 mn), de la laisser ensuite macérer pendant un autre laps de temps et de procéder enfin au filtrage à l'aide d'un papier spécial ou d'une toile à trame fine. On prend, généralement, 10g d'eau pour un gramme de produit végétal.

II.3.2 Infusion

L'infusion est la forme de préparation la plus simple ; on l'applique généralement aux organes délicats de la plante : fleurs, feuilles aromatiques, etc...Cette forme permet d'assurer une diffusion optimale des substances volatiles ; essences, résines et huiles. Elle s'obtient en versant de l'eau bouillante sur une quantité déterminée de plante.

II.3.3 Maceration

La macération concerne les plantes dont les substances actives risquent de disparaître ou de se dégrader sous l'effet de la chaleur. Elle peut être définie comme des infusions froides de longue durée. Le liquide de macération peut être de l'eau, de l'alcool, de l'huile ou du vinaigre.

Dans le cas de la macération à l'eau, les plantes doivent être versées dans le liquide froid ou tiède pendant quelques heures (10 ou12 heures) [8]. Les macérations à l'eau ne doivent pas dépasser une douzaine heures par risque d'oxydation et de fermentation du liquide[9]. Pour l'alcool, le vinaigre et les huiles, cette macération peut se prolonger plusieurs jours sans inconvénients [9]

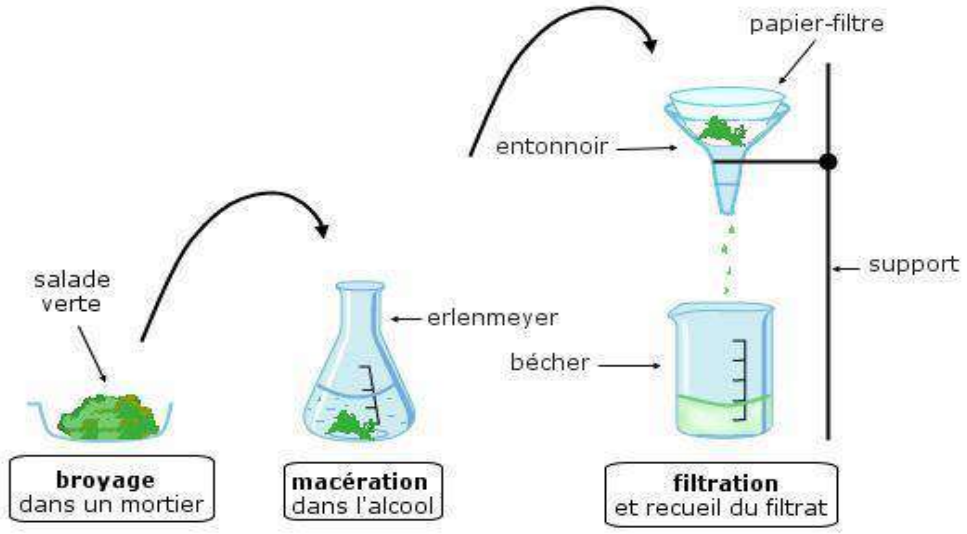


Figure II.1 *: Montage d'extraction par macération*

II.3.4 Extraction des sucs

II.3.4.1 Distillation

Il est communément admis que la vapeur pénètre dans les tissus de la plante et vaporise toutes les substances volatiles. Dans l'industrie des huiles essentielles une terminologie distingue trois types de distillation :

- Distillation à l'eau ou hydrodistillation ;
- Distillation mixte ;
- Distillation à la vapeur.[10]

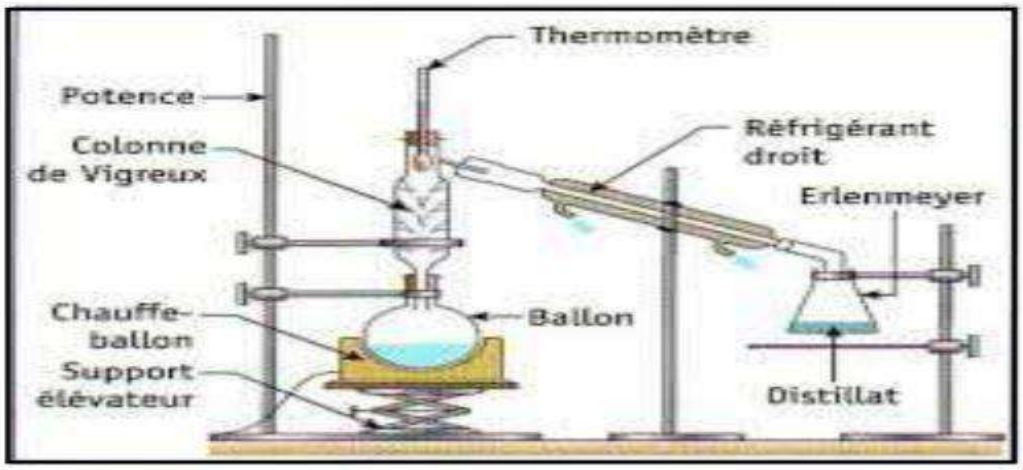


Figure II.2 *: Montage d'extraction par distillation [10]*

II.3.4.2 Hydrodistillation

Elle consiste à émerger directement la matière végétale à traiter dans un alambic rempli d'eau qui est ensuite porté à l'ébullition, les vapeurs hétérogènes sont condensées sur la première surface et les huiles essentielles sont séparées par différences de densité. [11]

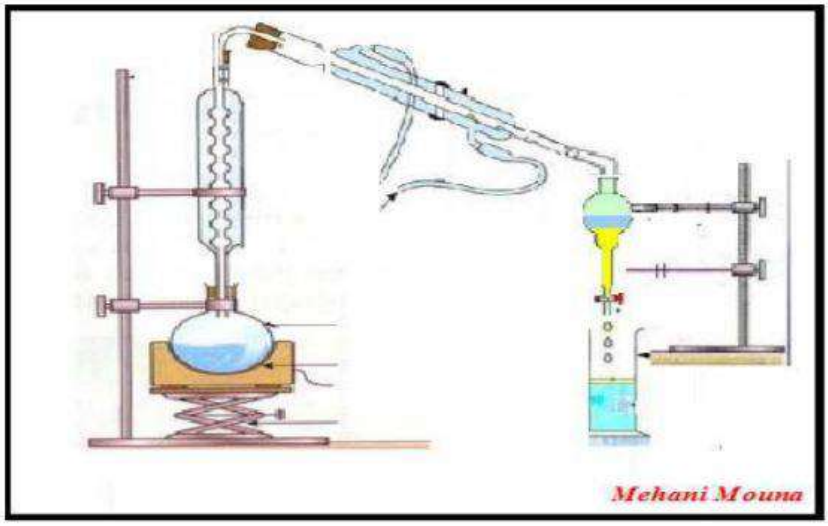


Figure II.3 : *Montage d'extraction par hydrodistillation [11]*

II.3.4.3 Distillation mixte

La distillation mixte est un processus couplant l'entrainement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation. Au cours de l'extraction, la matière végétale baignant dans l'eau bouillante est traversée par un courant de vapeur d'eau. Les divers phénomènes d'extraction se trouvent

combinés. Ce procédé a pour principal avantage de diminuer les réactions secondaires subies par l'huile essentielle sous l'action de l'eau acide.[12]

II.3.4.4 Distillation à la vapeur d'eau saturé

Le végétal est supporté dans l'alambic par une plaque perforée située à une certaine distance au-dessus du fond rempli d'eau. Le végétal est en contact avec la vapeur d'eau bouillante. Cette méthode est réservée à l'obtention des huiles essentielles à partir des épices, des plantes aromatiques et médicinales.[13]

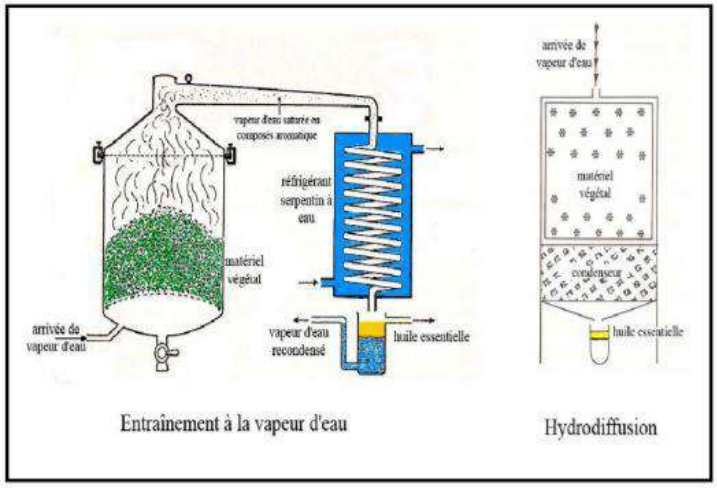


Figure II.4 : *Montage d'extraction par distillation à la vapeur d'eau saturée [13]*

II.3.5 Extraction des huiles essentielles à l'aide de solvants volatiles

Le procédé consiste en la mise en contact de la matière végétale avec un solvant qui dissout et extrait les constituants solubles contenus dans la plante. Le solvant évacué, l'opération peut être renouvelée plusieurs fois sur la même charge de matière végétale. Le solvant chargé est ensuite évaporé et récupéré. Le produit d'extraction obtenu subitun lavage à l'alcool 95°, pour obtenir un produit dont les caractéristiques olfactives proches de celles du végétale [14].

II.3.6 Extraction par CO_2 liquide supercritique

L'extraction par le dioxyde de carbone permet d'obtenir un extrait organoleptiquement très fidèle à la nature. Cela est vraisemblablement dû au fait que cette technique évite les phénomènes d'hydrolyse et d'oxydation qui altèrent la représentation olfactive ou gustative de la plante par modification de la constitution de certains de ses composés.

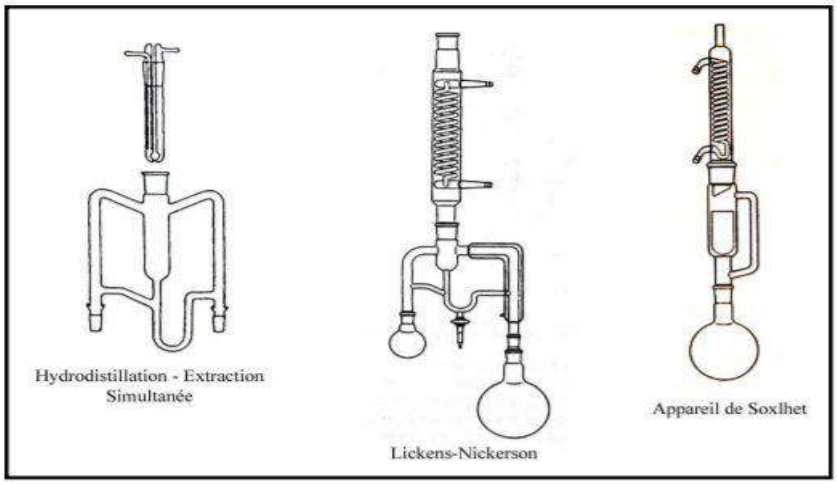


Figure II.5 :*Montage d'extraction par solvant[14]*

D'autre part ces extraits :

• Sont exempts de toute trace de solvant organique ;

• Peuvent être enrichis en principe actifs caractéristiques ;

Ces principales caractéristiques font de l'extraction par le CO2 un outil particulièrement adapté à l'obtention d'extrait de grande qualité, répondant aux exigences du consommateur et du législateur [15].

II.3.7 Extraction par micro-ondes

Le procédé d'extraction par micro-ondes appelée (Vacuum Micro wave Hydro Distillation) consiste à extraire l'huile essentielle à l'aide d'un rayonnement micro-ondes d'énergie constante et d'une séquence de mise sous vide. Seule l'eau de constitution de la matière végétale traitée entre dans le processus d'extraction des essences.

Sous l'effet conjugué du chauffage sélectif des micro-ondes et de la pression réduite de façon séquentielle dans l'enceinte de l'extraction, l'eau de constitution de la matière végétale fraîche entre brutalement en ébullition. Le contenu des cellules est donc transféré vers l'extérieur du tissu biologique. L'essence est alors mise en œuvre par la condensation, le refroidissement des vapeurs et puis par la décantation des condensats. Cette technique présente les avantages suivants : rapidité, économie du temps, d'énergie et de l'eau, extrait dépourvu de solvant résiduel [16,17].

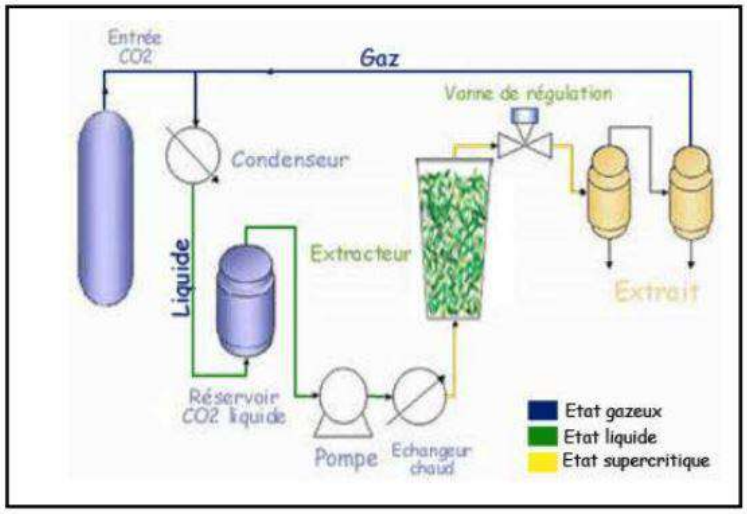


Figure II.6 :*Montage d'extraction par dioxyde de carbone CO_2 liquide supercritique[16]*

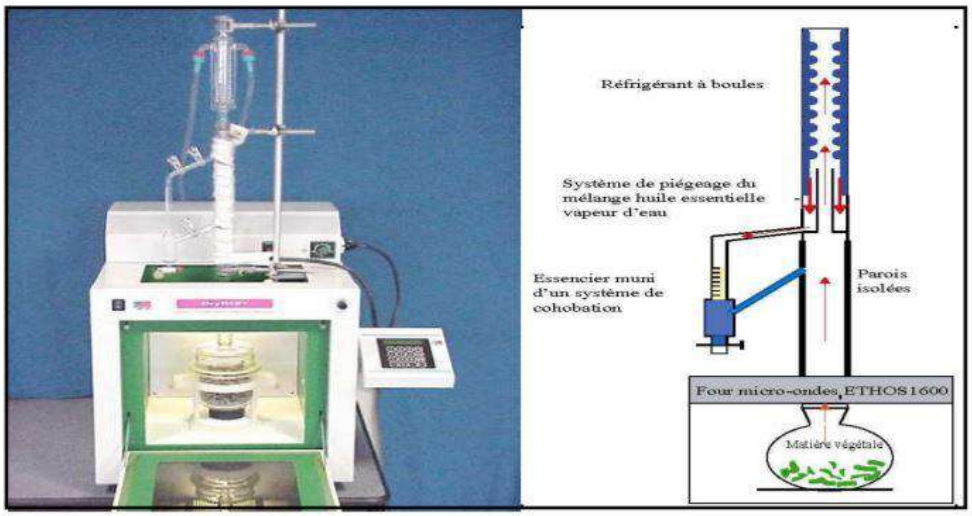


Figure II.7 : *Montage d'extraction par micro-ondes [17]*

II.4 Propriétés des huiles essentielles

II.4.1 Propriétés organoleptiques

Les huiles essentielles sont généralement incolores mais on trouve quelqu'une colorées en jaune, en rouge (essence de cannelle), en bleu (huile volatile de camomille) et en vert (huile volatile d'absinthe). Les huiles volatiles donnent leur coloration à une substance particulière qui est l'azulène $C_{15}H_{18}$ de couleur bleu, elles sont divisées en quatre classes [18]

- Huile incolore : sans azulène ni résine ;

- Huile jaune : avec résine seulement ;
- Huile bleue : avec azulène ;
- Huile verte brune ou jaune verte : contenant de l'azulène en proportion variable

II.4.2 Propriétés biologiques des huiles essentielles

Grâce à l'arôme distinctif des huiles essentielles, elles sont utilisées dans les usines de parfum et également grâce à leurs propriétés curatives, elles sont utilisées dans les traitements traditionnels et dans de nombreuses industries pharmaceutiques.

Terpènes ou terpènoïdes ont des effets contre les bactéries, les mycètes, les virus et les protozoaires. En 1977 a été signalé que 60% des dérivés des huiles essentielles examinées jusqu'au 1999 sont inhibiteurs de mycètes tandis que 30% inhibent les bactéries. Le triterpénoïde, l'acide betulinique est de juste un de plusieurs terpènoïdes qui ont montrés une action inhibitrice envers HIV. Le mécanisme de l'action des terpènes n'est pas entièrement compris mais on pense qu'il s'agit de la rupture de la membrane par les composés lipophiles [19].

Le carvacrol et le thymol possède une activité antibactérienne, activité antifongique contre les mycètes phytopathogéne [20] également l'huile essentielle de la Menthe pouliot dont le composé majoritaire est la R (+) Pulégone (82%) est dotée d'un fort pouvoir antifongique contre Pénicilliumet Mucor [21].

II.4.3 Propriétés antioxydantes

La capacité antioxydante de l'huile volatile est étroitement liée au contenu phénol [20].Le carvacrol est un des composants principaux des huiles essentielles de certaines labiaceae (lamiaceae), comme l'origan, thym dont la teneur peut atteindre jusqu'à 86%. L'activité antioxydante de ces herbes est due au carvacrol, thymol et un autre phénol [23]. Ceci a été confirmé par un certain nombre de travaux. Jukic et Milos (2005) ont montrés dans une étude portant sur l'huile essentielle de Thymus (Thymus vulgarae L.), que les chemotypes phénoliques (thymol et carvacrol) et non phénoliques (linalool) sont capable de réduire le radical 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl, avec un effet plusélevé enregistré pour les chemotypes phénoliques. Ces observations, l'on expliqué par la concentration élevéde thymol et carvacrol dans ces derniers.

II.4.4 Propriétés physiques

Les huiles essentielles possèdent en commun un certain nombre de propriétés physiques :

- Elles sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles fixes, les émulsifiants et dans la plupart des solvants organiques, et peu solubles dans l'eau à laquelle, toutefois, elles communiquent leur odeur.
- Leur point d'ébullition varie de 160° à 240°C.
- Leur densité est en général inférieure à celle de l'eau, elle varie de 0,75 à 0,99.
- Elles ont un indice de réfraction élevé.
- Elles dissolvent les graisses, l'iode, le souffre, le phosphore et réduisent certains sels.
  Sont très altérables et sensibles à l'oxydation.
- Ce sont des substances de consistance huileuse, plus ou moins fluides, voire résinoïdes, très odorantes et volatiles.
- A température ambiante, elles sont généralement liquides, incolores ou jaunes pâles.

II.5 Composition chimique des huiles essentielles

Afin d'identifier les composants et la composition des huiles essentielles, les chercheurs ont travaillé sur plusieurs expériences pour les identifier. Les huiles essentielles sont des mélanges plus ou moins complexes dont les constituants jouent du point de vue parfum des rôles d'inégale importance: les uns contribuent puissamment à l'arôme de l'essence, certains participent simplement à l'harmonie du mélange. D'autres sont complètement inodores ou peu odorants.

Les constituants des huiles essentielles appartiennent, de façon quasi exclusive, à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes : le groupe des terpénoïdes d'une part et le groupe des composés aromatiques dérivés du phénylpropane, beaucoup moins fréquents, d'autre part. Elles peuvent également renfermer divers produits issus de processus dégradatifs mettant enjeu des constituants non volatils [1].

II.5.1TerpénoÏdes

Les terpènes sont des dérivés de l'isoprène, d'où le nom d'isoprénoide, sous lequel ils sont parfois désignés selon le nombre d'unités isopréniques qui constituent les isoprénoides [23].
Les monoterpènes (C10), les sesquiterpènes (C15), les diterpènes (C20), les triterpènes (C30) et les tetraterpènes (C40), dans le cas des huiles essentielles, seuls seront rencontrés ; les terpènes

les plus volatiles, c'est-à-dire ceux dont la masse moléculaire n'est pas trop élevée : Monoterpènes et sesquiterpènes. [24]

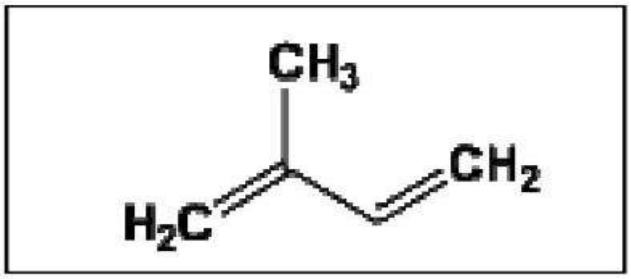


Figure II.8 : *Structure chimique d'isoprène (C5H8) [24]*

II.5.1.1 Monoterpènes

Les carbures sont presque toujours présents. Ils peuvent être acycliques (myrcène, ocimène...), monocycliques (α et β-terpène, α-cymène) ou bicycliques (pinènes, 3-carène, camphère, sabinène…) constituent parfois plus que de 90% d'huile essentielle, notamment chez les citrus et la famille des térébenthines. La réactivité des cations intermédiaires justifie l'existence de nombreuses molécules fonctionnalisées [18].

- Alcools, des éthéres oxydes : bornéole, géraniol, citronillol, menthol et cinéale 1,8 (éther-oxyde) ou eucalyptol ;
- Phénol : thymol, cavacrol, eugénol et anéthol ;
- Aldéhydes : aldéhyde cuminique, aldéhyde cinnamique, aldéhyde aninsique et citronellal ou citral ;
- Esters : acétate de linalyle et acétate de geranyle ;
- Cétone : thuyon, carvone et monthon ;
- Aldéhydes-phénols : aldéhyde salicylique ou aldéhyde prolocatéchique ;
- Acides : acide benzoïque et acide cinnamique ;
- Lactone : ligustilide ;
- Composés sulfurés : isosulfocyanate.

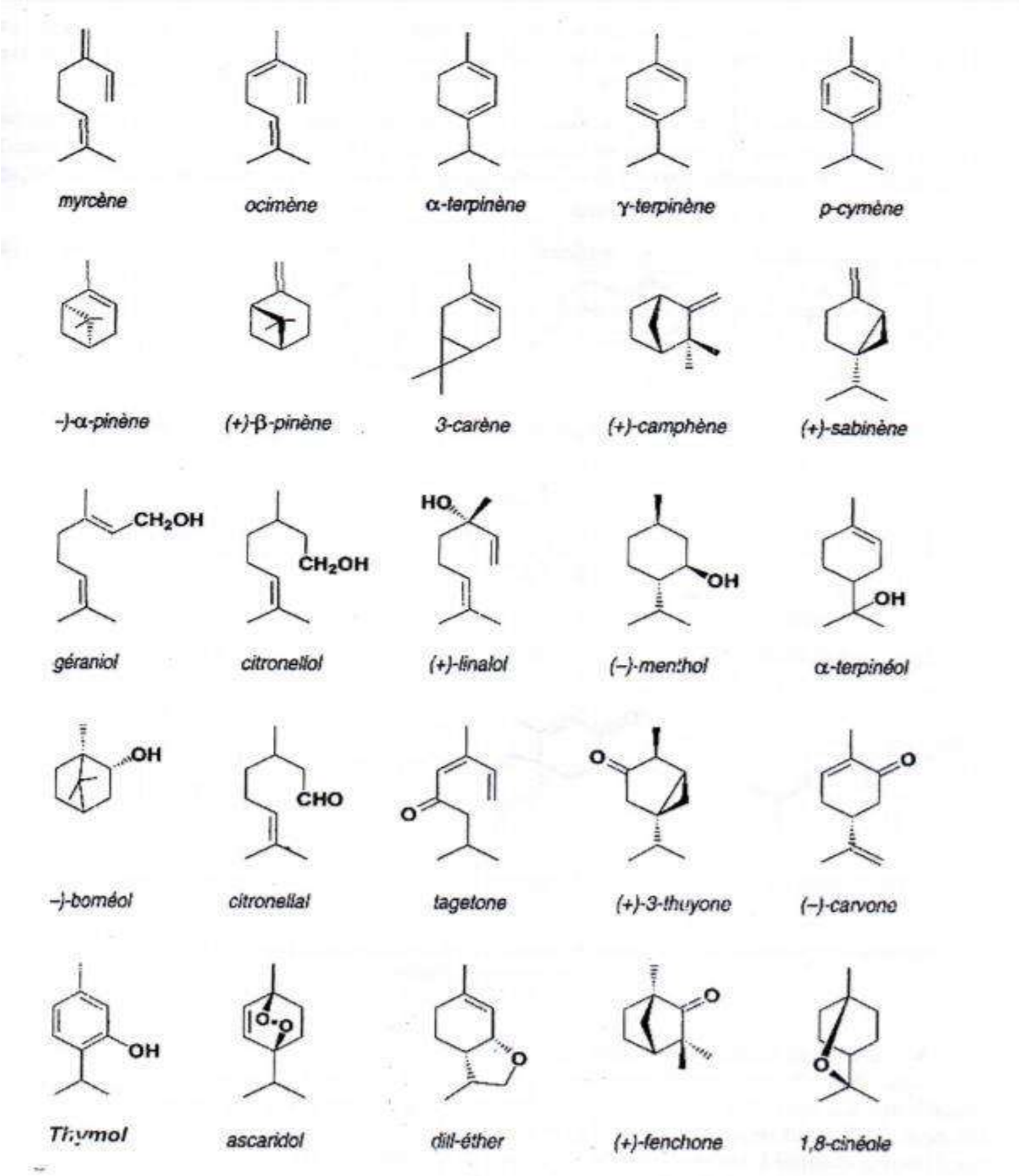


Figure II.9 : *Exemples de structures de mono terpènes acycliques et cycliques rencontrées dans les huiles essentielles [18].*

II.5.1.2 Sesquiterpènes

Un grand nombre de sesquiterpènes sont des constituants habituels des huiles essentielles des végétaux supérieurs, ils peuvent intervenir dans les propriétés pharmacologiques attribuées à ces fractions volatiles. Biologiquement, bon nombre de structures sesquiterpéniques sont des

phytoalexines, d'autres semblent agir comme des régulateurs de croissance, d'autres enfin attirent les insectes ou agissent à l'encontre de ceux-ci comme des facteurs anti nutritif.[1]

- Carbures : β- bisobolène, β-caryoohyllènes et longifolène ;
- Alcools : farnésol, carotol, patchoulol et β-santatol ;
- Cétones : nootakatone, cis-longipinane-2,7 dione et β-citocone ;
- Aldéhydes : sininasale;
- Esters: acétate de cédryle.

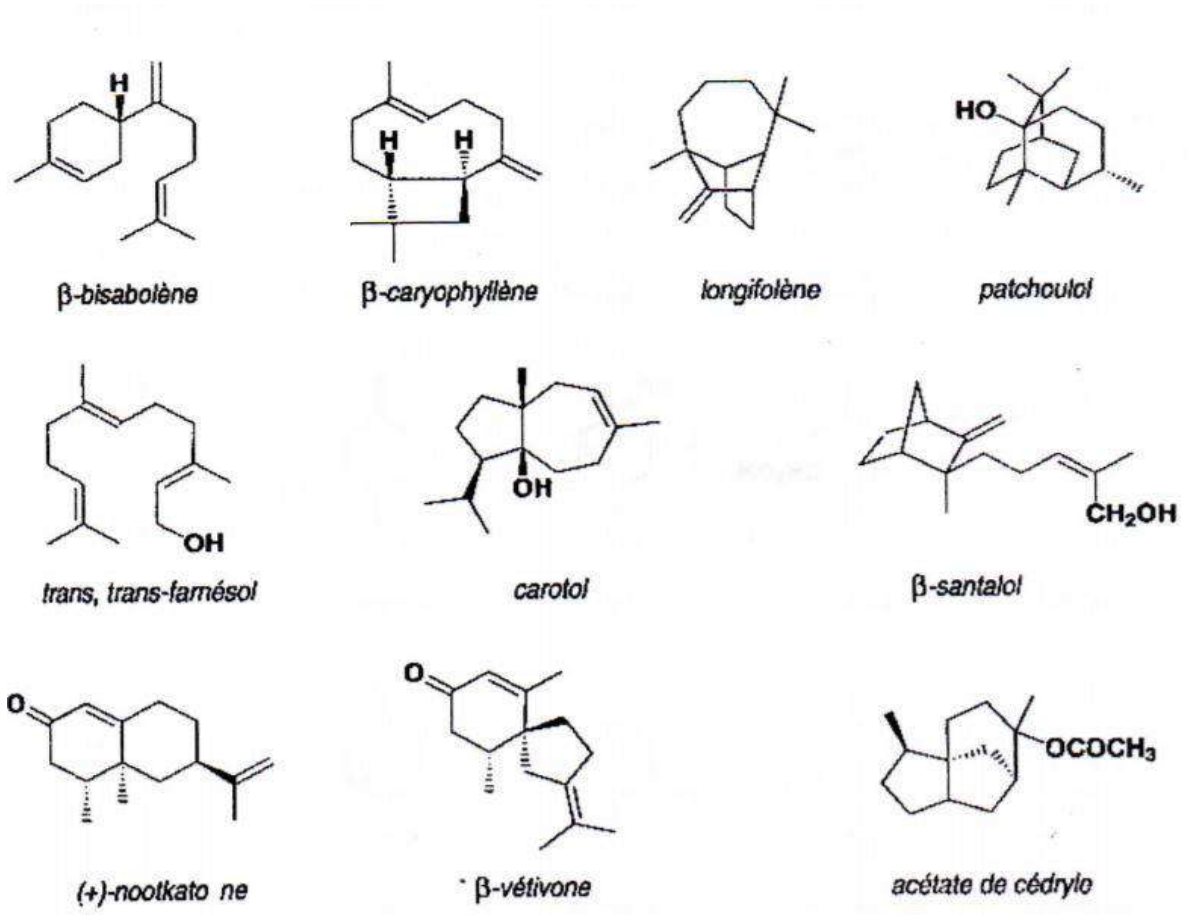


Figure II.10 :*Exemples de structures de sesquiterpènes rencontrées dans les huiles essentielles [1].*

II.5.2 Les composés aromatiques

Les dérivés du phénylpropane (C6-C3) sont beaucoup moins fréquents que les précédents. Ce sont très souvent des allyles- et des propénylphénols, parfois des aldéhydes. On peut

également rencontrer dans les huiles essentielles des composés en (CrrCi) comme la vanilline ou comme f anthranilate de méthyle [1].

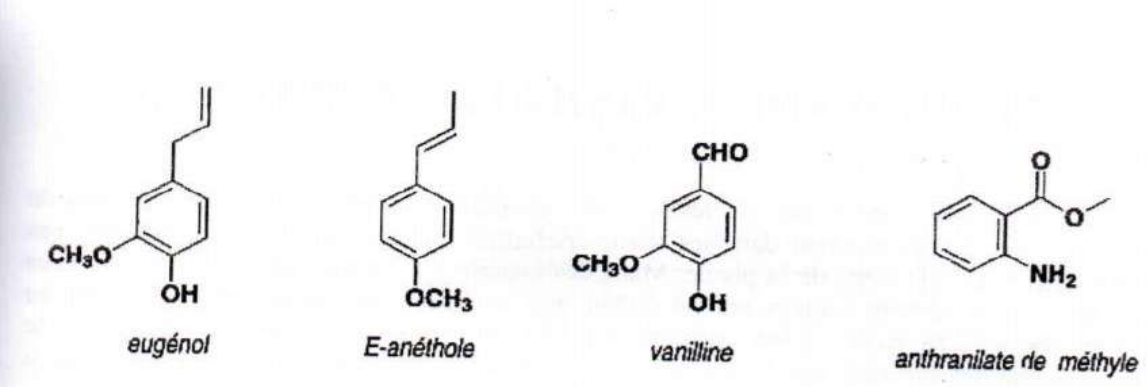


Figure II.11 *: Structures des composés aromatiques rencontrées dans les huiles essentielles [1].*

II.6 Facteurs influençant la composition des huiles essentielles

II.6.1 Influence des facteurs intrinsèques

II.6.1.1 Origine botanique

La composition d'une huile essentielle varie selon l'espèce productrice. Ainsi, il semble utile de souligner l'importance qu'il convient d'accorder à la nomenclature [1].

II.6.1.2 Le cycle végétatif

Pour une espèce donnée, la proportion des différents constituants d'une huile essentielle peut varier tout au long du développement. Des variations parfois très importantes sont couramment observées dans certaines espèces, par exemple, pour la coriandre, la teneur en linalol est 50% plus élevée chez le fruit mur que chez le fruit vert. De ce fait, le choix d'une date de récolte s'impose [1].

II.6.1.3 Les facteurs génétiques

a) **Les hybridations :** Les hybridations introduisent l'hétérogénéité dans une population végétale. La composition des huiles essentielles issues de ces hybrides est variable et se situe en général entre celles des huiles essentielles des plantes mères.

b) **Les facteurs de mutation :** Par mutation, une nouvelle race chimique peut apparaître. Elle peut être à peine perceptible dans les caractères morphologiques, alors qu'elle est susceptible de provoquer de profondes modifications dans la composition de l'huile essentielle.

c) **Les races chimiques :** Les chimiotypes - ou races chimiques - sont très fréquents chez les plantes à huiles essentielles, et ceci, pour une même espèce botanique. Ces races chimiques peuvent fournir, de par leur composition, différentes huiles essentielles [1].

II.6.2 Influence des facteurs extrinsèques

II.6.2.1 Lumière et température

Elles sont les plus influentes sur la composition des huiles essentielles, d'ailleurs, elles agissent sur celle-ci simultanément. Certains auteurs admettent que la quantité d'essence augmente dans la journée, atteint un maximum dans l'après-midi ou le soir et diminue dans la nuit. D'autres disent, que les plantes destinées à l'extraction des essences doivent être cueillies avant l'aube, lorsque la rosée du matin est encore présente et avant que la chaleur n'en libère la substance aromatique. Cependant, sur d'autres espèces, on signale que le rendement nocturne en essence est de 20% supérieur à celui du jour.

II.6.2.2 Les problèmes phytosanitaires

a) **Les maladies :** Les plantes malades sont caractérisées par une déformation une chute prématurée des feuilles ainsi que des rameaux aux tâches haines. La récolte est alors compromise, la qualité de l'essence dépréciée.

b) **Les ennemis animaux :** Les plus dévastateurs et donc les plus redoutables sont les nématodes pathogènes. Par les attaques qu'ils occasionnent aux parties souterraines, ces derniers diminuent la longévité des cultures et des rendements.

c) **La nature du sol :** Les pratiques culturales sont également déterminantes sur le rendement et la qualité du produit final. L'apport d'engrais et l'influence des variations N, P, K, ont été étudiés pour diverses espèces.

Les résultats des expériences concernant les recherches sur les fumures azotées de la menthe faites en Bulgarie au cours des années 1953-1955 représentent une très bonne illustration sur l'influence de la nature sur le rendement en huile essentielle :

• L'azote augmente le rendement d'essence de menthe.

• L'azote en combinaison avec d'autres éléments nutritifs, ainsi qu'avec le fumier de mouton influe sur le pourcentage en huile essentielle des plantes.

• Le potassium employé seul, au contraire, diminue sensiblement la teneur en huile essentielle et n'a aucune influence sur le rendement en masse vert.

II.7 Principales utilisations des huiles essentielles

II.7.1 En pharmacie

L'importance des plantes aromatiques est indiscutable. Leur contenu en essence et la nature chimique des constituants de celle-ci leur confèrent de grandes perspectives d'application. Ces substances sont d'un grand intérêt dans le domaine médical et pharmaceutique.

Les substances actives des plantes médicinales sont de deux types :

- Les produits du métabolisme primaire (essentiellement des saccharides), substances indispensables à la vie de la plante se forment dans toutes les plantes vertes grâce à la photosynthèse.
- Le second type de substances se compose des produits du métabolisme secondaire résultant essentiellement de l'assimilation de l'azote.

Ces produits apparaissent souvent inutiles à la plante, mais leurs effets thérapeutiques sont en revanche remarquables. Généralement, ces substances ne se trouvent pas dans la plante à l'état pur, mais sous forme de complexes qui se complètent et se renforcent dans leur action dans l'organisme [1]

Selon la pharmacopée européenne il y a 7 huiles essentielles inscrites :

- huile essentielle d'anis
- huile essentielle d'eucalyptus
- huile essentielle de clou de girofle
- huile essentielle de fleur d'oranger amer
- huile essentielle de lavande
- huile essentielle de menthe poivrée
- huile essentielle de thym

Les principales propriétés pharmacologiques des huiles essentielles sont :

a) **Pouvoir antiseptique :** Contre des bactéries variées ainsi que des champignons et levures. Citons les huiles essentielles de thym, girofle, lavande, eucalyptus. Le thymol, constituant principal de l'huile essentielle de thym, est 20 fois plus antiseptique que le phénol [3].

b) **Propriétés spasmolytiques et sédatives :** Certaines drogues à huiles essentielles (menthe, verveine) sont réputées efficaces pour diminuer les spasmes gastro-intestinaux. L'amélioration de certaines insomnies et de troubles psychosomatiques divers est également notée [25].

c) **Propriétés irritantes :** de nombreuses crèmes, pommades à base d'huiles essentielles, sont destinées à soulager entorses, courbatures ou claquages musculaires. En effet, par voie externe, certaines huiles essentielles (ex : oléorésine dans la térébenthine) augmentent la microcirculation, induisent une sensation de chaleur et dans certains cas une légère anesthésie locale [25].

II.7.2 En cosmétologie

L'industrie des cosmétiques et le secteur des produits d'hygiène sont également des consommateurs, même si le cout souvent élevé des produits naturels conduit parfois à privilégier, pour les formulations de grande diffusion, les produits synthétiques. Puisque la majorité des cosmétiques contiennent une certaine quantité d'huile essentielle comme élément parfumant, il serait probable que ces essences servent aussi préserver ces cosmétiques tout en leur assurant une odeur agréable.

A la limite de la pharmacie et des produits d'hygiène, on notera la présence des huiles essentielles dans les préparations pour bains (bains «calmants» ou «relaxants»). On notera qu'il y a là une possibilité d'absorption percutanée des constituants terpéniques. [26]

Le menthol, par exemple, trouve une utilisation variée dans des produits tels que les dentifrices, mousses nettoyantes, aliments, cigarettes et des préparations pharmaceutiques orales. La production mondiale de menthe a été estimée à 3500 tonnes en 1984 et est certainement augmentée actuellement. L'huile de menthe poivrée est la troisième saveur mondiale, derrière les saveurs vanille et citron. [27]

II.7.3 En industrie agro-alimentaire

Certaines drogues sont utilisées en nature (épices et aromates), d'autres sous forme d'huiles essentielles ou de resinoides dispersés, encapsulés ou complexés. Si la réfrigération et d'autres moyens de conservation se sont substitues aux épices pour assurer la conservation des aliments, le développement de nouvelles pratiques culinaires (plats préparés, surgelés), le gout pour l'exotisme et les qualités gustatives, conduisent à une rapide augmentation de la

consommation de ce type de produits. On note leur intégration dans : les boissons non alcooliques, les confiseries, les produits laitiers ou carnés, les soupes, les sauces, les snacks, les boulangeries, ainsi que la nutrition animale. [23]

II.7.4 En divers secteurs

Ce sont surtout des industries chimiques qui utilisent des isolats (substances pures isolées des huiles essentielles) comme matières premières pour la synthèse de principes actifs médicamenteux, de vitamines, de substances odorantes, etc...[23]

Il est à noter que les huiles essentielles sont aussi utilisées dans le milieu hospitalier la désinfection des locaux. En 1979, Mallea et al. Ont rapporté l'utilisation du «paragam». Ce produit se présente sous forme de bombe qui diffuse un brouillard de particules de l'ordre de 10 µm, d'une solution volatile à base d'essence naturelle (citron, lilas, citronnelle), d'alcools (salol, terpinéol), d'acide benzoïque et surtout d'huiles hydrogénées (75%). Le pouvoir bactéricide, acaricide et fongistatique sont établis. Tl s'est révélé sans aucune toxicité pour l'homme[1].

Références Bibliographiques

[1] G. Sens-Olive. Les huiles essentielles - généralités et définitions, dans Traité de phytothérapie et d'aromathérapie, éd. Maloine, p. 141-142, 1979.

[2] A. Hanson. Hippocrates: The "Greek miracle" in medicine. The Episcopal Academy. Merion, 2006.

[3] N.C. Desroches. : Le patrimoine de l'Egypte Ancienne. Publication Edhasa, 2006.

[4] Y.T. Langermann. Avicenna and his legacy. A golden age of science and philosophy. Éditions Brepols, 2010.

[5] A.S. Nogaret-Ehrhart . La phytothérapie Se soigner par les plantes » Groupe Eyrolles, 2003

[6] Institut européen des substances végétale « les plantes médicinales » Gingembre Zingiber officinale Roscoe Fleur 2015 2016

[7] T. Benanelkader. Contribution à l'étude phytochimique et biologique de « Droft » Artemisia campestrisl) (huile essentielle et lactones sesquiterpeniques) thèse de magistère, 2001.

[8] F. Baba Aissa. Encyclopédie des plantes utiles (Flore d'Algérie et du Maghreb, substances végétales d'Afrique, d'orient et d'occident), Edition EDAS Librairie Modernes- Rouiba (Algérie), p. 45, 1991.

[9] M. Pierre. M. Lis. Secrets des plantes. Editions Artemis, Paris 1: 463, 2007.

[10] Mémoire Activité antimicrobienne des huiles essentielles d'Eucalyptus camendulensis dans la région de Ouargla.

[11] J. Bruneton. Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales » 1ère éditions, 1987.

[12] C. Vonrochemberg. Theorie der gewinning and trennung der atherishenoldurch destillation. Selbot-verlag Von Shimmel : p 432,1910.

[13] L. Souadki. Contribution à l'étude des huiles essentielles de deux plantes : Ocium basilicum L. et Santolinachamaecyparissus L. thèse d'ingénieur en agronomie institu national agronomique el harach, 1999.

[14] D.V. Banthorpe, B.V. Charwood. Chemistry of terpenes and terpenoides, Ed. A.A. Newman ; Acadimic press, london and N. York ,p337- 374,1972.

[15] E. Gildemeister, F.R. Hoffmann. Les huiles essentielles. Edition paris : maison chimmel et cie,

p 729,1912.

[18] L. Peyron. Aspect international du marché des plantes aromatiques et médicinales. Actes Journée Réflexion Plantes Arom. Méd. Casablanca, 16 Nov., pp : 17-25, 2000.

[19] T. Bernard, F. Periau, O. Brav, M. Delmas, A. Gaset. Extraction des huiles essentielles. Chimie etTechnologie. Information chimie. Brewing Microbiology, 3rd edition. Priest and Campbell, 1988.

[16] M.L. Brian. The isolation of aromatic materials from plant products, R.J. Reynolds Tobacco Company, Winston- Salem (USA) , p.57-148, 1995.

[17] B. Mompon. Quel avenir commercial pour les produits obtenus par les nouvelles technologies d'extraction: CO2, Micro-ondes, ultrasons, nouveaux solvants, 41ème rencontre internationale de Nyons, p. 149-166,1994.

[22] D. Huard. Les huiles essentielles, l'aromathérapie. Canada : Quebec:195p,1999.

[18] J. Bruneton. Pharmacognosie. Phytochimie, plantes médicinales. Tec. & Doc. Lavoisier, 2ème édition, Paris. 915p, 1993.

[19] M.M. Cowan. Plant Products as Antimicrobial Agents. ClinicalMicrobiologyReviews. 12 (4), 564–582, 1999.

[20] B. Schwämmle, E. Winkelhausen, S. Kuzmanova, W. Steiner. Isolation of Carvacro lAssimilating Microorganisms. Biotechnol. 39 (4), 341- 345,2001.

[21] L. Belghazi, N. Lahlou, M. A. Ismaili, T. Abousaouiria, N. Habti. Extraction et analyse par chromatographie en phase gazeuse de l'huile essentielle de la Menthe pouliot. Test antifongique. Congrès de Biochimie. Casablanca. Biochimie et Santé, 38-40, 2002.

[23] É. Stefanovits-Banyai, M.H. Tulok, A. Hegedos, C. Renner. Antioxidant effect of various rosemary (*Rosmarinu sofficinalis L.*) clones. Acta BiologicaSzegediensis. 47 (1-4), 111-113, 2003.

[24] K. Mazen, A. EL TAMER., 2002. Molecular regulation of plant mono terpenebio synthesis in relation to frangrance. Prof Schirift wageningen university 2002.

[25] A. Gelal, P. Jacob, L. Yu , N.L Benowitz. Disposition kinetics and effects of menthol -Clin Pharmacol Ther .vol 66, 128-135, 1999.

[26] L. Julia. Conseils et utilisations des huiles essentielles les plus courantes en officine, Thèse de doctorat en pharmacie, décembre, Canada, 2017.

[27] C. Ollier. Aromathérapie - Le bon usage. Le moniteur du Pharmacien, cahier II n°2767; 2009.

Chapitre III



Contrôle de qualité des crèmes pharmaceutiques

Chapitre III

Contrôle de qualité des crèmes pharmaceutiques

III.1 Définition des crèmes

Les crèmes sont définies comme des «émulsions visqueuses liquides ou semi-solides de type huile dans l'eau ou eau dans l'huile» dont la consistance varie selon l'huile et l'eau [1]. Ce sont des préparations topiques qui peuvent être appliquées sur la peau et se déforment de façon irréversible sous l'action de forces suffisantes, ce qui permet leur étalement sous forme de films adhérents à la surface de la peau.

III.2 Composition générale des crèmes

La formulation de base des crèmes est composée de :

- facteur de consistance (acide stéarique, alcool gras ou cires) ;
- phase grasse (huiles végétales ou beurres) : elle dépasse rarement 40 % du poids total de l'émulsion H/E/ y compris le facteur de consistance ;
- tensioactifs dont le choix repose sur le type d'émulsion et le caractère chimique du principe actif. La concentration habituelle est de 10 à 15 % m/m pour les tensioactifs anioniques et 15 à 25 % m/m pour les non ioniques ;
- agents humectants (glycérol/ propylène glycol/ sorbitol) : 5 à 10 % m/m ;
- agents conservateurs antimicrobiens (obligatoires) ;
- agents conservateurs antioxydants (parfois) ;
- agents viscosifiants dont l'utilisation dépend de la consistance de la préparation ;
- eau purifiée dont la quantité varie généralement entre 60 et 85 % m/m ;
- aromatisants (souvent) ;
- colorants (parfois) [2].

III.3 Contrôle de qualité des crèmes

L'assurance de la qualité des crèmes, qui est très importante pour leur mise sur le marché et leur acceptation par le public, comporte à la fois le contrôle des matières premières, les contrôles en cours de fabrication et les contrôles du produit fini.

La qualité de la production se base essentiellement sur la propreté des lieux de travail et du matériel utilisé, et sur le contrôle de la qualité des matières premières, des produits en cours de fabrication (produits intermédiaires) et des produits finis [2].

III.3.1 Contrôle des matières premières

Il consiste, conformément au cahier de charge du demandeur :

- à vérifier la conformité de l'étiquetage, l'emballage et le conditionnement ;
- à examiner les caractères organoleptiques tels que l'odeur, la couleur, le toucher, le goût;
- à déterminer les caractéristiques physiques: densité, viscosité, indice de réfraction, absorption des radiations ultraviolettes, point de fusion;
- à examiner les caractères chimiques: identifications et dosages au moyen de réactions chimiques colorées, de la chromatographie sur couche mince, en phase gazeuse ou liquide ; détermination des indices d'iode, d'hydroxyle, peroxyde, d'acide ; recherche des impuretés et des produits de dégradation, etc ...
- à évaluer la qualité ou la propreté microbiologique.

III.3.2 Contrôle en cours de fabrication

Il consiste à étudier les caractéristiques organoleptiques (odeur, couleur, touché, goût), les caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques.

III.3.2.1 Caractères organoleptiques

Les observations organoleptiques consistent à apprécier à l'œil nu la couleur, la granulosité, la fluidité et la présence de démixtion ou d'un film huileux en surface des émulsions. On peut suivre également olfactivement la dégradation du parfum ou le rancissement des huiles présentes en leur sein, et éventuellement, opérer une rapide évaluation sensorielle par prélèvement et application. Ces critères sont facilement observables et permettent d'appréhender la dégradation et les instabilités des émulsions [3].

III.3.2.2 Caractères physico-chimiques

A. Homogénéité

- **Examen macroscopique**

Macroscopiquement, on vérifie l'homogénéité d'une préparation par étalement en couche mince sur une surface plane à l'aide d'une spatule. Cet essai est complété par un examen au microscope qui permet de bien contrôler la dispersion des gouttelettes de liquides dans une émulsion.

- **Examen microscopique**

Le contrôle de l'homogénéité peut se faire par examen au microscope (la granulométrie)**.** À l'aide d'une échelle micrométrique, on mesure le diamètre des globules. On peut tracer une courbe de distribution en fonction de la taille [4]. La granulométrieconsiste en la mesure de la taille des gouttelettes de la phase dispersée appelée distribution granulométrique. Elle peut être réalisée simplement à l'aide d'un microscope optique et d'un logiciel de traitement [5].

Il existe différentes méthodes pour mesurer la granulométrie d'une émulsion.

L'utilisation d'un microscope optique

La méthode la plus simple est l'utilisation d'un microscope optique (Figure III.1). 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 [6].

Principe :

La granulométrie laser est une technique basée sur la diffraction de la lumière. Elle s'appuie sur la théorie de Fraunhofer qui utilise les hypothèses suivantes:

- On considère des particules sphériques non poreuses et non opaques.
- Les particules sont animées d'un mouvement aléatoire.
- Les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quel que soit leur taille.

-La granulométrie laser

Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction. Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la

taille des particules. Plus la particule est grosse, plus elle dévie de lumière, et plus l'angle de déviation par rapport de propagation sera faible [7].

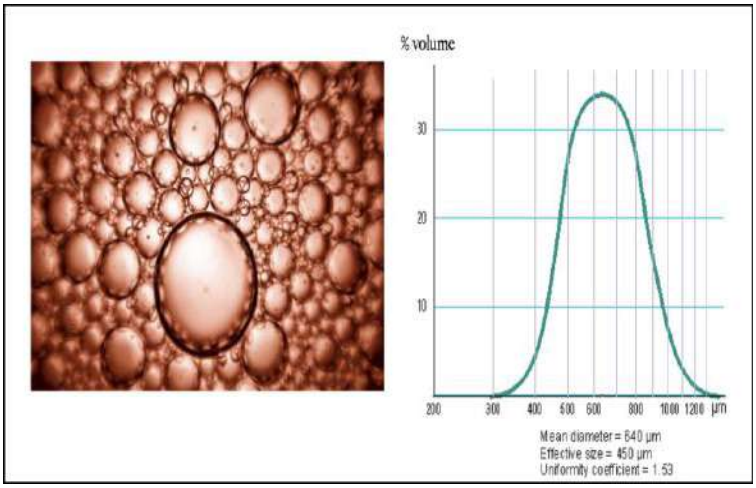


Figure III.1 *: Distribution granulométrique d'une crème cosmétique analysée au microscope [7]*

La théorie ci-dessus est limitée, elle ne s'applique qu'à des particules de taille supérieure à la longueur d'onde. Dans le cas où le diamètre des particules est inférieur à la longueur d'onde, la théorie de Fraunhofer cesse d'être valable et on utilise la théorie de Mie, qui se base pour sa part sur les approximations de Rayleigh. Dans le cadre de cette théorie, on suppose que le faisceau laser est non seulement diffracté par les particules, mais qu'il est également réfléchi et diffusé. La lumière va se propager jusqu'à ce qu'il y ait une variation dans l'indice de réfraction du milieu de propagation.

Cette variation d'indice va créer une réfraction du faisceau monochromatique, le laser arrivera sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations de sa direction de propagation. Par conséquent, la théorie de Mie nécessite une connaissance des propriétés optiques des particules et du milieu de dispersion.

Deux modèles différents peuvent être utilisés : l'approximation de Fraunhofer et la théorie de Mie. L'approximation de Fraunhofer était principalement appliquée dans les premiers granulomètres laser en raison de la simplicité des calculs. En effet, pour ce modèle, il n'est pas nécessaire de connaître les propriétés optiques de l'échantillon à analyser, seul l'indice de réfraction du dispersant est introduit pour le calcul. La théorie de Mie, quant à elle, nécessite de

connaître aussi bien les indices de réfractions réel et imaginaire des particules, que l'indice de réfraction du milieu de dispersion.

De plus, la théorie de Mie permet d'analyser une plus large gamme de tailles (< 50 µm) par rapport à l'approximation de Fraunhofer. Ces deux modèles se basent néanmoins sur une approximation commune qui est que les particules à analyser sont supposées sphériques. Il est important de noter que pour cette technique de diffraction de la lumière, il est essentiel que l'échantillon soit dilué de façon à ne pas avoir de la diffusion multiple lors de l'analyse [8].

Diffraction-diffusion de la lumière : Théorie de Mie

La distribution de l'intensité lumineuse restituée autour de la particule dépend de :

- La taille de la particule, supposée sphérique.
- Des indices de réfraction de la particule et du milieu de propagation de la lumière.
- De la longueur d'onde de la lumière incidente [9].

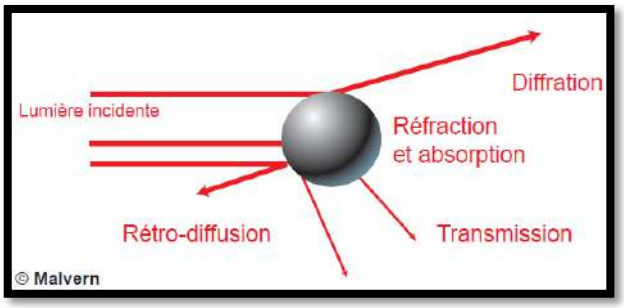


Figure III.2 :*interaction entre lumière incidente et particule [9]*

B. **Sens d'une émulsion**

Il est possible de déterminer expérimentalement lesens d'une émulsion par trois méthodes :

- **Mesure de la conductivité électrique**

C'est la méthode préconisée par la pharmacopée. La conductivité électrique d'une émulsion est celle de la phase continue. Elle se base sur le principe que les émulsions H/E sont conductrices d'électricité tandis que les émulsions E/H sont des isolants électriques. La conductivité électrique est del'ordre du µS.cm-1 pour une émulsion E/H qui présente une très faible conductivité, alors qu'elle est d'environ 1mS.cm^{-1}pour une émulsion H/E

- **Méthode par dilution**

Une émulsion ne peut être diluée que par sa phase externe, les propriétés de mouillabilité et de dispersion sont celles de la phase continue. Cette méthode consiste tout simplement à

introduire une certaine quantité d'émulsion dans l'eau ou dans de l'huile et à chercher dans quel cas l'émulsion se dilue plus facilement. Ainsi, une émulsion *L/H* peut être diluée avec de l'eau mais pas avec une huile. C'est l'inverse pour une émulsion *H/L* [4].

- **Méthode des colorants**

Cette méthode consiste à ajouter à l'émulsion soit un colorant hydrosoluble, soit un colorant liposoluble puis à observer la diffusion du colorant dans la préparation. C'est-à-dire qu'on ajoute à l'émulsion un colorant liposoluble en poudre (du soudan III par exemple) : si l'émulsion est du type E/H, la coloration se propage dans l'émulsion, si elle est du type H/E, elle ne s'étend pas. On a des phénomènes inverses avec un colorant hydrosoluble (érythrosine ou bleu de méthylène).

C- Détermination des propriétés rhéologiques

La rhéologie est particulièrement efficace pour étudier les comportements mécaniques de fluides complexes, allant du liquide parfait (fluide newtonien) aux gels même rigides, soumis à une contrainte de cisaillement. C'est pourquoi la rhéologie est une méthode analytique quasi incontournable lors du développement de formules cosmétiques. Pour l'optimisation des émulsions, elle joue un rôle important lors des procédés de formulation pour la rationalisation des opérations de mélange et de dispersion [10].

La détermination des propriétés rhéologiques est essentielle car elle permet de suivre l'évolution de la structure des préparations en fonction du temps. De même, elle permet de standardiser la consistance et les propriétés sensorielles des préparations cosmétiques [1,4]. Plus largement, le champ d'utilisation de la rhéologie permet également, d'une part, l'étude des comportements lors du prélèvement et de l'étalement sur la peau d'un produit cosmétique et, d'autre part, le suivi des propriétés mécaniques au cours de son vieillissement [10].

Les propriétés rhéologiques les plus simples sont la viscosité et l'élasticité. En cosmétique, l'état liquide est généralement traité comme un fluide newtonien, mais certains systèmes dispersés tels que les lotions et les crèmes laiteuses présentent des propriétés rhéologiques complexes intégrant à la fois la viscosité et l'élasticité. Ces types de matériaux sont appelés corps viscoélastiques [11].

- **Les grandeurs**

Les différentes grandeurs permettant de caractériser les propriétés d'écoulement des matériaux sont :

- La **contrainte σ**, exprimée en Pa, définie comme la force de cisaillement F par unité de surface S créée ou produite par l'écoulement :
- La **déformation γ**, sans dimension, définie comme la variation du déplacement, quand on se déplace d'une couche à l'autre :
- Le **taux de cisaillement ý** (également nommé gradient de cisaillement ou taux de déformation), exprimé en s^{-1}

Il correspond à la dérivée de la déformation par rapport au temps.

- La **viscosité,** exprimée en Pa.s, définie comme le rapport de la contrainte de cisaillement sur la vitesse de cisaillement correspondante. Elle correspond à la résistance du matériau à l'écoulement :

Quand la phase continue est en grand excès, la viscosité de l'émulsion se rapproche de la viscosité de cette phase. Quand la proportion de la phase interne croît, la viscosité augmente progressivement jusqu'à consistance d'une crème épaisse [12].

- **Mesure de la consistance :**

- **La viscosité :** Pour l'étude de la viscosité des émulsions pharmaceutiques les appareils les plus utilisés sont : les viscosimètres à écoulement par un capillaire et les viscosimètres à mobile tournant [4]**.**

Selon la norme NA376/ (1990), la viscosité peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre. Un mobile de forme cylindrique ou apparenté (disque) entrainé par un moteur synchrone, tourne à la vitesse constante autour de son axe dans le produit en examen.

- **La dureté :** Pour les émulsions épaisses ce n'est pas la viscosité mais la dureté qui est mesurée, à l'aide de *pénétromètres.*L'essai consiste à mesurer l'enfoncement d'un mobile, en général conique, dans le produit semi-solide, dans des conditions rigoureusement définie.

D- Détermination du pH

Le pH d'une préparation est intéressant à connaître car il peut avoir des influences sur la stabilité d'une émulsion, sur la stabilité des principes actifs, sur la compatibilité avec les

excipients, sur l'activité des conservateurs et surtout sur le pH de la peau qu'il peut modifier. Une préparation doit maintenir autant que possible la surface de la peau à son pH normal [4].

Le pH de la peau conditionne l'ionisation et la capacité d'absorption des principes actifs. Sur le plan dermatologique, le pH de la crème est environ égal au pH de la peau qui est de 5,5 [13]. Cette détermination se fait avec des réactifs colorés ou des pH-mètres soit directement sur l'émulsion, soit après agitation avec de l'eau distillée. On peut avoir intérêt à ajouter des substances tampons pour éviter des variations de pH qui modifieraient les qualités de l'émulsion.

E- Dosage du principe actif

L'essai est destiné à vérifier que le contenu du médicament en principe actif est dans une certaine tolérance par rapport à la teneur spécifiée. Ceci, pour vérifier que le produit contient la quantité correcte de la substance médicamenteuse. Les principales techniques analytiques utilisées pour le dosage sont la spectrophotométrie UV, HPLC, et le titrage [14].

F- Contrôle de la stabilité

Le contrôle de la stabilité des crèmes consiste à observer, à intervalles réguliers, l'évolution des caractères organoleptiques, physico-chimiques et microbiologiques ainsi que l'apparition des phénomènes d'instabilité qui se manifestent dans la sédimentation, le crémage, la coalescence et la séparation des phases. Il peut se faire dans les conditions climatiques normales ou sous des conditions de vieillissement accéléré.

Il existe 3 types de stabilité :

-La stabilité microbiologique fixée par des normes ; elle sera conditionnée par l'efficacité des conservateurs utilisés dans la formulation.

-La stabilité chimique qui implique que la coexistence des ingrédients de la formulation n'interagit pas entre eux pour affecter la qualité de l'émulsion.

-La stabilité physique qui correspond au maintien de l'émulsion dans un état de dispersion homogène sans démixtion ou rupture. Il existe deux tests de contrôle de stabilité physique : la stabilité en temps réel et en temps accéléré.

- **Contrôle de la stabilité physique en temps réel**

  On parle de test de stabilité en éprouvette. Des échantillons d'émulsion sont placés en éprouvettes graduées et incubées dans des étuves obscures à température fixe. Cette méthode reproduit fidèlement les conditions naturelles du vieillissement et donne des résultats fiables.

L'inconvénient est la durée. Une variante plus utilisée sur les produits finis consiste à faire des lectures à J+1, J+8,

- **Contrôle de la stabilité physique en temps accéléré :**

On parle de **vieillissement accéléré** très utilisé en industrie. Deux types de méthodes sont utilisés : le vieillissement en enceinte climatique et la centrifugation.

- **Vieillissement en enceinte climatique :**

Cela consiste à mettre à l'étuve à température élevée (40°C ou 50°C) pendant une durée donnée (1 semaine par exemple) un échantillon de l'émulsion. Des barèmes de correspondance existent entre les tests de vieillissement naturels et accélérés : une stabilité de [7 j - 50°C] = [30j -40°C]= [4 ans - T°C ambiante]. Ces équivalences n'ont rien de normatifs, mais des étalons internationaux sont développés pour certains produits. Un autre type de protocole consiste à faire subir aux échantillons une succession de variations de températures (réchauffement puis refroidissement) pour reproduire les cycles thermiques potentiellement subits par le produit fini dans sa vie réelle (stockage, transport, utilisation).

- **Vieillissement accéléré par centrifugation** :

On place l'échantillon dans une centrifugeuse de préférence à température fixe. On vérifie ensuite la stabilité de l'émulsion [15].

Cette technique, utilisée pour mesurer la stabilité d'une émulsion, est réalisable par la méthode de la sédimentation forcée, qui reprend le principe du test de l'ampoule, mais en utilisant une centrifugeuse pour accélérer la sédimentation. De cette façon, la coalescence est induite (l'accélération centrifuge se substitue à l'accélération de la pesanteur). Le mode opératoire expérimental peut imposer une vitesse de rotation constante, et réaliser ainsi un suivi dans le temps de la sédimentation, ou encore fixer un temps de centrifugation et suivre l'influence de la vitesse de centrifugation sur la sédimentation [16].

III.3.2.3. Contrôle microbiologique

Il est fondamental afin d'éviter l'altération ou l'intolérance après application des préparations cosmétiques. Il consiste en une recherche et une numération des germes bactériens et fongiques éventuellement présents dans la préparation et en une recherche de germes dits

pathogènes (Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa, Escherichia coli, Candida albicans et Aspergillus niger), qui ne doivent pas se retrouver dans les préparations dermatologiques.

Dans le but de maintenir une propreté microbienne satisfaisante, il est recommandé, en plus de la propreté du matériel et des matières premières utilisés, de l'hygiène au travail, d'ajouter un conservateur antimicrobien efficace. Cette efficacité peut être vérifiée par un test de contamination artificielle, qui consiste à inoculer environ 10^7 UFC/g de chacun des germes pathogènes. Après une période de 7, 14 ou 28 jours, le nombre de germes obtenu doit diminuer ou rester stable [2].

III.3.2.4. Contrôle du produit fini

En plus des contrôles organoleptiques, physico-chimiques et bactériologiques examinés plus haut, des contrôles de tolérance (innocuité) et d'efficacité (activité des préparations contenant des actifs ou principes spécifiques) peuvent également être réalisés sur le produit fini.

Références Bibliographiques

[1] H.C. Ansel, N.G. Popovich, L.V. Allen. Pharmaceutical dosage forms and drug delivery systems. Lippincott Williams & Wilkins; 1995.

[2] S.L. Toé, N.T. Martine. Essais de mises au point de formulation de crèmes et laits corporels a base du beurre de karité du burkinafaso, thèse de doctorat. Université de Ouagadougou, Burkina faso, 2004.

[3] D. Desplan. Caractérisation rhéologique multi-échelle des émulsions cosmétiques pour leur stabilite et leur conservation. thèse de doctorat, Université decergy-pontoise, 2018.

[**4**] R. Brummer. Rheology Essentials of osmetic and food emulsions", spiner laboratory

[5] P. Dubuisson. Influence de la phase grasse et des polymères naturels sur les paramètres physico-chimiques en lien avec la perception tactile de l'émulsion. Thèse de doctorat, Université du Havre (ED508).

[6] L. Caullet, A. Dos santos, G. Knipper, M. Rusalen, M. Seigneur. Les émulsions, alimentaires et cosmétiques, Projet Professionnel 2017-2018.

[7] Cours de formulation : dentifrices, gels. http://www.chimiesup.fr/formulation-chimie.htlm. Consulté le 13 mars 2020.

[8] V. Rataj. Formulation des microémulsions, Propriétés et exemples d'application. JIREC 2015.

[9] https://www.colas.com/fichiers/fckeditor/File/pdf/mesure_essai/06-colas.pdf.Consulté le 13 mars 2020.

[10] P. Coussot, J.L. Grossiord. Comprendre la rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton. EDP Sciences, 2002.

[11] T. Seak, H. Leong, S. Manickam, J.O. Gregory. Ultrasonic Production of Nano-emulsions for Bioactive Delivery in Drug and Food Applications, 2018.

[12] N.H. Naé. Introduction to rheology. In Rheological properties of cosmetics and Toiletries, Cosmetic science and technology series. D. Laba, pp. 9–33, 1993.

[13] P. Goetz, C. Busser. La phytocosmétologie thérapeutique .springer-verlag France, paris,13,11-23, 2007.

[14] S.H. Hansen, S.P. Bjergaard, K. Rasmussen. Introduction to pharmaceutical chemical analysis. Chichester: Wiley.. p. 427, 2012

[15] https://genie-alimentaire.com/spip.php?article286 Consulté le 13 mars 2020.

[16] P. Brochette. Emulsification: Elaboration et étude des émulsions. Techniques de l'Ingénieur J 2 150, 2013.

[17] S. Caubet. Procédés basse énergie pour la production d'émulsions très concentrées huile dans eau : caractérisation, intensification et applications. Physique. Université de Pau, 2010.

[18] T. Novais de oliveira. Etude physico-chimique des émulsions industrielles en relation avec l'application. Thèse de doctorat. Université des sciences et technologies de lille, 1997.

[19] A.S. Szczesniak. Classification of Textural Characteristics. Journal of food Science, 1963.

[20] J.F. Tranchant, T. Pouget. Maîtrise de la texture : de la physico-chimie au procédé. Cah. Formul. 12, 127–136, 2005.

[21] G.V. Civille, C.A. Dus. Evaluating tactile properties of skincare products: a descriptive analysis technique. Cosmet. Toilet. 106, 83–88, 1991.

[22] J. Legrand. Emulsions alimentaires et foisonnement. Paris: Hermes science publ Lavoisier. Ingrédients et additifs dans la formulation des émulsions et des mousses, 2013

[23] K. Holmberg. Natural surfactants. Current Opinion in Colloid & Interface Science 6(2):148-159, 2001.

[24] C. Rondel, Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles tensioactives. Thèse de doctorat, université de toulouse, 2009.

[25]https://www.researchgate.net/profile/Anthony_Hutin/publication/331207944_2_Les_Tensioactifs/links/5c6c2a84a6fdcc404ebed937/2- Consulté le 13 mars 2020 .

[26] T.F. Tadros. Applied Surfactants. Weinheim: WILEY-VCH Verla GmbH & Co. KGaA, 2005.

[27] H. Benkhedja. Extraction de point de trouble de substances organiques et d'électrolytes à l'aide de mélangeurs- décanteurs », thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2015.

[28] P. Brochette. Emulsification : Elaboration et étude des émulsions. Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés J2150 : 1-18, 1999.

[29] T. Emir. De la particule au procédé : modélisation de la production d'émulsion de Pickering thèse de doctorat, Université de Montréal, 2014.

[30] J.L. Salager, R. Anton, J.M. Anderez, J.M. Aubry. Formulation des microémulsions par la méthode du HLD. [J 2 157] Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés, 2001

[31] S. Fanny. La préparation d'émulsions doubles par un système microfluidique thèse de doctorat d'état en pharmacie, Université de lorraine, 2014.

[32] P. Becher. Encyclopedia of emulsion technology. M. Dekker, New York, 4, vol. (1983-96).

[33] K. Shinoda, H. Kunieda. Phase properties of emulsions : PIT and HLB. Dans Encyclopedia of emulsion technology. Becher (P) (éd.). vol. 1, M. Dekker, NewYork, 1983.

[34] R. Denine, F. Ghanassi, H. Boudendouna, M. Nouas, S. Dgeraba. S. Cours de pharmacie galénique ; Université d'Alger ; département de pharmacie Faculté de médecine, 2002.

[35] R. Denine. Cours de pharmacie galénique .Office des publications universitaires, p149, 2008.

[36] R. Antón-salager. contribution a l'étude du comportement de phase des systèmes : mélanges de surfactifs-eau-huile, thèse de doctorat. Université de PAU, France, 1992.

[37] T. Alexander. Modern pharmaceutics,Volume 1, Basic Principles and Systems / edited by Florence, Juergen Siepmann. —5th ed. Informa Healthcare USA, Inc. Page 395

[38] D. J. Mc Clements. Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities. Soft . Matter, 2012.

[39] A. ALI. Nanoémulsions d'intérêt pharmaceutique stabilisées par la β-lactoglobuline. thèse de doctorat Universite de PARIS-SACLAY, 2016.

[40] M. Rosen. Surfactants, and Interfacial Phenomena, J. Wiley, 2004.

[41] C. Dalmazzone. Génération mécanique des emulsions. Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP, Vol. 55, N° 3, 2000.

[42] T. Tranchant, J.F. Poulin, A. Grossiord. Des crèmes au vernis à ongles. In Comprendre la rhéologie: de la circulation du sang à la prise du béton. Les Ulis: EDP Sciences, 2001.

[43] Directive 76/768/CEE du Conseil du 27 Juillet 1976 concernant le rapprochement des législations des Etats membres relatives aux produits cosmétiques ; 6ème Amendement, Directive 93/35/CEE du 14 Juin 1993.

[44] A. Olivier. Pharmacie galénique BP ,2e édition .groupe liaison SA, 2005.

Chapitre IV







Procédures Expérimentales

Chapitre IV
Procédure expérimentale

Le but de cette étude est d'essayer de formuler une crème antiride, stable en utilisant l'huile de figue de barbarie à base de l'huile d'olive , de l'huile d'amande, de l'huile de coco et leurs mélanges obtenue par macération. La formulation des émulsions consiste à bien cerner les émulsions les plus stables afin d'améliorer leurs consistances par utilisation d'un biosurfactant et un agent épaississant naturels et suivre leurs stabilités en fonction du temps.

IV.1 Description et utilisation de graines de figue de barbarie

IV.1 .1 Description du figuier de barbarie

Opuntia ficu-indica communément appelée, figuier de barbarie, appartenant à la famille des Cactacées, est un arbre originaire des régions arides et semi-arides du Mexique .Il a été introduit en Afrique du Nord vers le 16^{ième} siècle. C'est une plante robuste qui peut mesurer jusqu'à 5 mètres de hauteur (Figure IV.1a), avec un tronc épais et ligneux. Ses articles aplatis en forme de raquettes (cladodes) (Figure IV.1b) de couleur vert mat, ayant une longueur de 30 à 50 cm et une largeur de 15 à 30 cm, sont couverts de petites aréoles, d'épines et de glochides blancs. Ses fleurs, marginales sur le sommet des cladodes, sont hermaphrodites, de couleur jaune et deviennent rougeâtres à l'approche de la sénescence de la plante (Figure IV.1c). Ses fruits sont des baies charnues ovoïdes ou piriformes pourvues d'épines (Figure IV.1d). Ils sont généralement verdâtres ou jaunes à maturité. La pulpe est toujours juteuse, de couleur jaune-orangé, rouge ou pourpre, parsemée de nombreuses petites graines [1].

IV.1 .2 Classification

Le genre Opuntia appartient à la famille des Cactaceaes, ordre des Caryophyllalles et la sous-classe des Caryophyllidaes. La famille des Cactaceaes compte environ 130 genres et 1500 espèces, dont 300 appartiennent au genre Opuntia. Le groupe des Opuntiaeaes comprend le genre Opuntia, subdivisé à son tour en quatre sous genres : Platyopuntia, Cylindropuntia, Tephrocactus

et Brasiliopuntia. Le sous comprend 150 à 300 espèces décrites, on a l'espèce genre Platyopuntia Opuntia megacantha-indicae, qui comprennent l'Opuntia et la série des ficus ficus-indica et qui sont connues sous le nom de figuier de Barbarie [2].



Figure IV.1 :*Le figuier de barbarie : a) la plante, b) les cladodes, c) les fleurs, d) le fruit.*

De nombreux classifications du Genre *Opuntia* sont élaborés, parmi la classification botanique suivante : [3]

Règne : Végétale

Embranchement : Phanérogames

Sous-embranchement : Angiospermes

Classe : Dicotylédones

Sous-classe : Dialypétales

Ordre : Caryophyllacées

Famille : Cactacée

Genre : Opuntia

Espèce : *Opuntia ficus-indica*

IV.1. 3 Composition chimique et description de graines de figue de barbarie

IV.1. 3.1 Composition chimique

Les graines du cactus ont suscité ces dernières années beaucoup d'intérêt et les études se sont multipliées pour caractériser leurs constituants afin d'évaluer surtout leur valeur nutritive. Les graines sont riches en sels minéraux et acides aminés soufrés et elles sont caractérisées par une grande teneur en acide glucuronique, huile brute, protéine, fibre brute ; cendres et glucides.

Cependant, l'attention s'est focalisée surtout sur les huiles contenues dans ces graines [4]. Cette huile appartient à la catégorie des huiles « polyinsaturées » comme la plupart des huiles végétales. Elle est composée de 65% d'acides gras essentiels, principalement, l'acide linoléique, alpha-linolénique, et l'acide arachidonique accompagnés de l'acide palmitique, stéarique et oléique. Parmi ces acides, l'acide linoléique est le majoritaire (de 56,1 à 77%). Les stérols dans cette huile sont composés de β-sitostérol qui est le marqueur stérol, suivi par le campestérol et le stigmastérol [5].

IV.1. 3. 2 Description morphologique

L'observation au microscope optique d'une coupe transversale de la graine montre qu'elle est constituée de deux parties distinctes (Figure IV.2) : une enveloppe (péricarpe) et un (endosperme). L'analyse morphologique a été réalisée par microscopie électronique à balayage et à transmission :

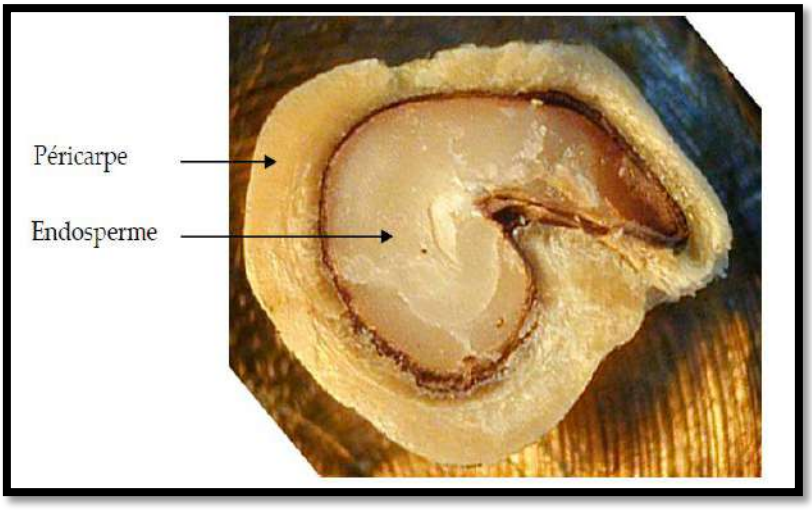


Figure IV.2 : *Coupe transversale de la graine de la figue de barbarie* [1]

a- Péricarpe

Le péricarpe de la graine de la figue de barbarie représente jusqu'à 90% du poids total de la graine ; il est constitué de deux types de cellules : en majorité des cellules longues très compactes en forme de fibres fusiformes (sclérenchyme) dont les microfibrilles de cellulose sont disposées en couches successives concentriques. Et celles constituant des vaisseaux conducteurs spiralés en simple hélice .

b- L'endosperme

Représentent jusqu'à 10% du poids total de la graine ; il est constitué de cellules de parenchyme de réserve à paroi très fine renfermant de nombreux leucoplastes qui forment de petits grains d'amidon. Entre les tissus riches en amidon s'intercale une couche de gluten (couche à aleurone) qui donne au noyau son aspect visqueux. L'ensemble de ces cellules est enrobé dans une paroi cellulaire épaisse en forme de tuile inverse [1]**.**

IV.1. 3. 3 Intérêt et utilisation

Le figuier de Barbarie est une plante dont toutes les parties peuvent être consommées : les tiges (ou cladodes) et les fruits. En plus de leur apport nutritionnel dû à leur richesse en sucres, vitamines et minéraux et leur apport en substances bioactives -fibres, polyphénols et pigments- les cladodes ont un potentiel médicinal intéressant. Il est reconnu à cette plante un effet antioxydant, anti ulcère, diurétique, anti-inflammatoire et cicatrisant. Un effet hypoglycémique et hypocholestérolémiant a été également observé. [6]

Le *cactus* est aussi utilisé dans la production des fourrages et un apport pour la nutrition animale. Sa capacité à emmagasiner l'eau offre des possibilités exceptionnelles pour la production de grandes quantités de biomasse utiles pour nourrir le bétail [7].

Les fruits contiennent un grand nombre de graines et leur teneur en huile est relativement faible. L'huile obtenue à partir des graines de ce fruit peut être utilisée comme antioxydant. Son activité anti oxydante renforce ses propriétés protectrices anti-pollution et antistress solaire. Elle peut être utilisée de plus par l'industrie cosmétique, car elle a une exceptionnelle richesse en acides gras essentiels dont l'acide linoléique, qui est idéal pour les peaux desséchées car il favorise la reconstitution des lipides de la peau et il limite les pertes hydriques tout en favorisant la fluidité membranaire. L'huile de figue de barbarie ralentit donc le vieillissement cutané, antiride naturel, elle est cicatrisante, nourrissante, raffermissante et hydratante [8].

IV.2 Caractérisation de graines de figue de barbarie

La caractérisation des graines de figue de barbarie a été réalisée au niveau de l'industrie **ACG Sim** à Oran.

IV.2. 1 Détermination du taux d'humidité

Le taux d'humidité, les matières volatiles dans les grasses et dans les grains avec une différence de temps d'expérience (30 min pour les grasse ; 2h pour les grains) suivant la norme AOCS Ca2c-25 réprouvée en 2017 (AOCS : American Oil Chemists' Society).

- **Le matériel utilisé est constitué de :**

1. four à air ⟶ AOCS spécification H3-45
2. assiettes à humidité en aluminium de calibre minimum 30, environ 50 * 20 mm, avec couvercles à glissement serrés ; fabrication double (AD-5123)
3. assiettes à humidité jetables en aluminium en option -Sargent –Welch (20 ml WLS 25725-B, 50 ml WLS 25725-D)
4. dessiccateur ⟶ contenant un déshydratant efficace (gel de silice)
5. Balance précise (±1mg)



Figure IV.3 : *dessiccateur*



Figure IV.4 : *étuve*

- **Préparation d'échantillon de test**

Etant donné que l'eau a tendance à se déposer dans les échantillons ramollis ou fondus, il faut prendre soin de bien mélanger les échantillons de laboratoire de manière à répartir l'eau

uniformément, adoucir à chaleur douce (ne pas fondre) et bien mélanger avec un mélangeur efficace [9]

- **Procédure :**
  - peser avec précision 5 g d'échantillon à tester dans une boîte à humidité tarée préalablement séchée et refroidie dans un dessiccateur,
  - placer dans un four à air et sécher pendant 2h à 130 ± 1°C, sortir du four, laisser refroidir à température ambiante dans le dessiccateur et peser,
  - répéter la procédure précédente jusqu'à ce que la perte de poids ne dépasse pas 0,05% par période de séchage de 2h.

Le taux d'humidité a été déterminé suivant la formule ci-dessous :

$$\Phi_{eau} = \frac{Mi - Mf}{Mi} \times 100 \qquad \text{(IV.1)}$$

Avec :

Φ_{eau} : taux d'humidité

Mi : La masse des grains avant séchage

Mf : La masse des grains après séchage

IV.2.2 Détermination de la teneur en huile (méthode de référence)

Pour déterminer la teneur en huile, la méthode de référence a été utilisée selon la norme européenne NFEN ISO 659 : 2009. Le principe de ce procédé est d'extraire l'huile de l'échantillon dans un appareil approprié avec de l'hexane. Le solvant est éliminé de l'extrait ensuite pesé, en raison de la diversité des graines (le mode opératoire peut varier quelques peu pour différentes graines).

- **Matériels :**

1. Balance analytique de précision ± 1mg
2. Broyeur mécanique à lames model Retsch ZM200
3. Microbroyeur mécanique.
4. Cartouche à extraction (cellulose) et ouate : exemptes de matière soluble dans l'hexane

5. Appareil à extraction approprie muni d'un ballon à 250 ml de capacité (extracteur à siphonage de type soxhlet)
6. Pierre ponce
7. Appareillage permettant d'éliminer le solvant de cartouche (évaporateur rotatif).
8. Bain à chauffage électrique
9. Etuve à chauffage électrique
10. Dessiccateur contenant le gel de silice comme agent déshydratant
11. Vase métallique



Figure IV.5 : *Extracteur à siphonage de type soxhlet*

- **Préparation de l'échantillon pour essai :**

La méthode d'échantillonnage et préparation d'échantillon ont été réalisées selon les normes ISO 542 et ISO 664. La méthode de préparation de l'échantillon peut être présentée selon le schéma ci-dessous :

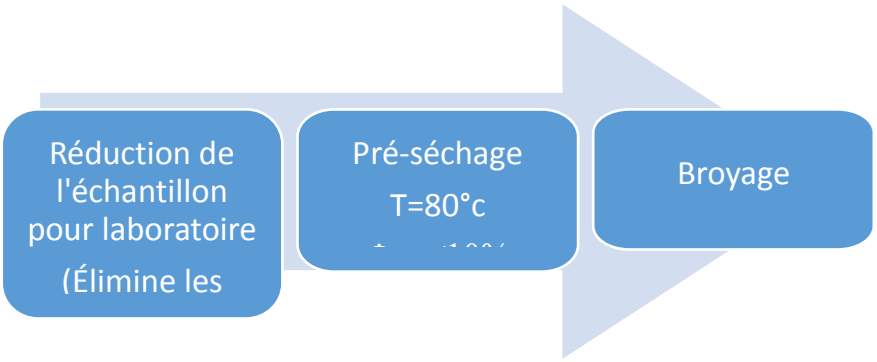


Figure IV.6 : *Schéma simplifié du mode opératoire de préparation de l'échantillon*

➢ **Mode opératoire**

- peser à 1 mg près, 10 g de l'échantillon pour essai, broyer, pour traitement des impuretés.
- Dans un délai de 30 min après le broyage, transférer la prise d'essai dans la cartouche à extraction en utilisant un tampon d'ouate humidifié avec le solvant pour transférer les dernières particules résiduelles du récipient de pesage dans la cartouche. Utiliser ce tampon d'ouate pour boucher la cartouche,
- On commence la préparation du ballon par le sécher dans l'étuve puis le refroidir dans le dessiccateur,
- On met quelques grains de pierre ponce,

On commence l'extraction au solvant (hexane), Cette étape est divisée en trois étapes :

Dans une première étape, on place la cartouche contenant la prise d'essai dans l'appareil à extraction. Ensuite on verse l'hexane dans le ballon (100 ml), après on adapte le ballon à l'appareil à extraction sur le bain à chauffage électrique et on effectue le chauffage de sorte que le débit de reflux soit d'au moins 3 gouttes par seconde. Enfin après 4h d'extraction, on laisse refroidir, on enlève la cartouche de l'appareil à extraction et on la place dans un courant d'air afin d'éliminer la majeur partie du solvant résiduel.

Dans une seconde étape, on vide le contenu de la cartouche dans le tambour de micro broyeur et on le fait broyer pendant 7min. Ensuite, on remet le mélange dans la cartouche en utilisant d'ouate pour éliminer toutes les particules résiduelles des graines du broyeur et on les ajoutes dans la cartouche, par la suite on remet la cartouche dans l'appareil à extraction (extraire pendant 2h dans le même ballon, laisser égoutter et refroidir) , à la fin, on enlève la cartouche et

on élimine la plus grande partie du solvant (même méthode utilisée que dans la première étape) [10]. Dans la troisième étape, on répète le procédé ci-dessus en utilisant le même ballon).



Figure IV.6 : O*uate*

- **Elimination du solvant et peser de l'extrait :**

On élimine la majeure partie de solvant du ballon par distillation sur la plaque chauffante (faciliter l'élimination du solvant en insufflant dans le ballon pendant de courtes périodes un gaz inerte ; c'est l'azote). On chasse les dernières traces du solvant en chauffant le ballon durant 30 min dans l'étuve à (103±2) °C à la pression atmosphérique.

On laisse refroidir le ballon dans le dessiccateur jusqu'à la température ambiante pendant au moins 1h et on relève le poids à 1mg près. On réchauffe le ballon dans l'étuve à (103±2) °C à la pression atmosphérique durant 20 min (on laisser refroidir et on pèse à nouveau).

- **Remarque**

La différence entre les 2 pesées ne doit pas dépasser 5mg, si la différence supérieur à 5mg on doit répéter l'opération et pesée (on répète l'opération jusqu'à la différence inferieur 5mg).Si la masse augmente de manier significatif, il est possible qu'un phénomène d'oxydation de l'huile se soit produit et une détermination supplémentaire doit être effectuée, en absence totale d'oxygène.

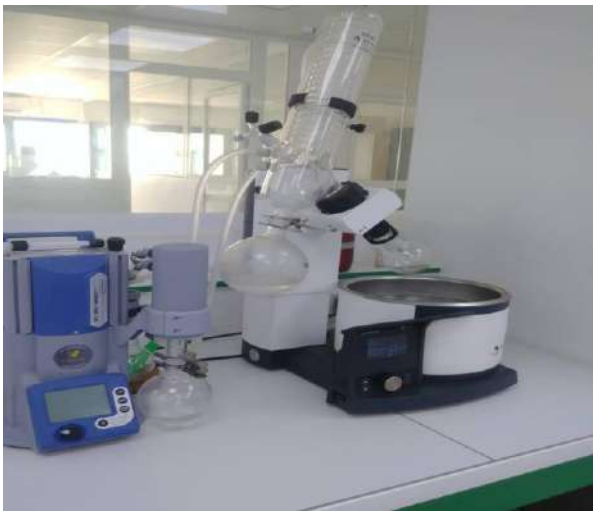


Figure IV.7 : *Evaporateur rotatif pour éliminer le solvant*

- **Teneur en impuretés de l'huile extraite :**

L'huile extraite doit être limpide si non on doit effectuer le procédé suivant :

- Dissoudre les matières grasses dans l'hexane
- Filtrer sur un papier filtre bien séché à (103±2) °C
- Laver le papier filtre plusieurs fois avec l'hexane pour éliminer complètement l'huile
- Sécher à nouveau à (103±2) °C jusqu'à avoir une masse constante
- Refroidir et peser le papier filtre

- **Méthode de calcul**

La Teneur en huile (ɯ) , exprimée en pourcentage massique

$$ɯ = \frac{m2}{m1} \times 100 \qquad \text{(IV.1)}$$

$m1$: La masse de la prise d'essai (g)

$m2$: La masse de l'extrait séché (g)

IV.2. 3 Dosage de l'azote et calcul de la teneur en protéines brutes

On peut déterminer la teneur en protéines selon la méthode de digestion en bloc et distillation à la vapeur normalisée par la norme européenne NF EN ISO 5983-2 octobre 2009.

- Le principe de cette méthode est comme suit :

La prise d'essai est digérée en utilisant un bloc de digestion ou un appareillage équivalent. L'acide sulfurique concentré sert à convertir l'azote protéique en sulfate d'ammonium à un point d'ébullition élevé par l'addition de sulfate de potassium. Un catalyseur au cuivre est employé pour accélérer la réaction de l'hydroxyde de sodium et est ajouté en excès afin de libérer l'ammoniac.

L'ammoniac libéré est distillé au moyen d'une unité de distillation à la vapeur, soit manuelle, soit partiellement ou entièrement automatisée. Dans le cas d'une distillation à la vapeur manuelle ou semi-automatique, la distillation de l'ammoniac dans un excès de solution d'acide borique est suivi de titrage avec une solution d'acide chlorhydrique jusqu'à un point de virage coloré, lorsqu'un système entièrement automatique est employé, le titrage automatique de l'ammoniac est effectué simultanément à la distillation et le point d'arrêt du titrage peut également être détecte à l'aide d'un système potentiomètrique de mesure de pH.

La teneur en azote est calculée à partir de la quantité d'ammoniac produite, la teneur en protéines brutes est obtenue en multipliant le résultat par le facteur de conversion conventionnel 6.25.

- **Réactifs et appareillages**

Tableau IV.1 : Réactifs et appareillages utilisés

Réactifs	Appareillages
1. Comprimés de catalyseur kjeldahl (contenant 3.5g K_2SO_4+0.4 g $CuSO_4$) 2. Acide sulfurique H_2SO_4 (ρ_{20}=1.84g/ ml, 98% en fraction massique, sans azote) 3. Solution de peroxyde d'hydrogène (30g H_2O_2 pour 100 mL)	1. Balance analytique de précision 2. Bloc de digestion pouvant être maintenu à 420°C ± 5°C 3. Tubes de digestion 250 mL 4. Collecteur d'échappement 5. Laveur centrifugeur résistants aux
4. Agent antimousse (préparation à base de silicone) 5. Hydroxyde de sodium NaOH (40% en fraction massique, sans azote) 6. Solution de rouge de méthyle	6. Pipettes automatiques (distributeurs) 25mL 7. Eprouvettes graduées 50 mL 8. Unité de distillation 9. Erlenmeyers 250 mL

(dissoudre 100 mg de rouge de méthyle dans 100 ml d'éthanol) 7. Solution de vert de bromocrèsol (dissoudre 100 mg de vert de bromocrèsol dans 100 ml d'éthanol) 8. Solution d'acide borique concentrée $[H_3PO_3]$=40g/L 9. Solution d'acide borique diluée ($c(H_3PO_3)$=10g/l) 10. Solution étalon volumétrique d'acide chlorhydrique (c(HCl)=0.1mol/l 11. Sulfate d'ammonium $[(NH_4)_2\ SO_4)]$ 99.5% en fraction massique de pureté 12. Sulfate de fer ammoniacal $[(NH_4)_2Fe\ SO_4)]$ 13. Tryptophane ($C_{11}H_{12}N_2O_2$) 14. Acetanilide (C_8H_9NO) 15. Saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	10. Burettes 25mL 11. Titrateur automatique avec un pH mètre étalonne dans la plage de pH 4-7



Figure IV.8 : *Bloc de digestion*

- **Echantillonnage**

La méthode d'échantillonnage recommandée est donnée dans l'ISO 6497. Et pour préparer l'échantillon nous avons utilisé la méthode désignée dans l'ISO 6498.

- **Mode opératoire**

Digestion

Partie 01 : on transfère 10 g de grains dans le tube de digestion et on ajoute 2 comprimées de Kjeldahl dans chaque tube, au moyen d'une pipette automatique. Ensuite on ajoute 12 mL d'acide sulfurique dans chaque tube, après on ajoute 3 à 5 mL de peroxyde d'hydrogène pour éviter la formation de mousse (remuer doucement et laisser la réaction s'estomper).

Plus tard, on accroche les plaques latérales chauffantes au porte-éprouvettes et on fixe le collecteur d'échappement fermement sur les tubes (en même temps mettre en marche le laveur). En fin on place le port d'éprouvette dans le bloc de digestion préchauffé à 420°C.

Partie 02 : après 10 min, on diminue le jet dans la trompe à eau jusqu'à ce que les fumées acides soient juste contenues à l'intérieur de la hotte d'évacuation, il convient de maintenir une zone de condensation dans le tube. Après que le gros des fumées d'oxyde de soufre à être produit au cours des phases de digestion initiales, on réduit la source de dépression afin d'éviter la perte d'acide sulfurique (digérer pendant encore 50 min).

Partie 03 : on éteint le bloc de digestion puis on retire le port-éprouvettes avec l'échappement toujours en place et laisse refroidir pendant 20 min (une fois l'émission de vapeurs terminée, retirer le collecteur et arrêter l'aspirateur), après on retire les plaques latérales et on laisse refroidir les tubes, ensuite on ajoute quelques millilitres d'eau dans chaque tube, enfin on observe s'il y a éclaboussures ou si l'échantillon se solidifie [11].

Remarque

Dans le cas des éclaboussures (signifie que les tubes sont encore trop chauds) on doit laisser refroidir quelques minutes de plus et on ajoute de l'eau dans chaque tube jusqu'à un volume total de 80 ml. Dans le cas de solidification de l'échantillon on doit placer le tube contenant le digestat dilué et le chauffer lentement en remuant jusqu'à ce que les sels se dissolvent.

➢ **Distillation**

- transférer le tube de digestion dans l'unité de distillation,
- placer une erlenmeyer contenant 30 ml de solution d'acide borique concentrée sous la sortie du condenseur de sorte que le tube de sortie soit sous la surface de la solution d'acide borique en excès,
- régler l'unité de distillation pour dispenser 50 ml de solution d'hydroxyde de sodium
- faire fonctionner l'unité de distillation conformément aux instructions du fabricant et distiller l'ammoniac libéré par l'addition de la solution d'hydroxyde de sodium,
- collecter le distillat dans la solution réceptrice d'acide borique.

La quantité de distillat (temps de distillation à la vapeur) dépend de la quantité d'azote dans l'échantillon.

➢ **Titrage**

- **titrage colorimétrique :** le contenu de l'erlenmeyer est titré à l'aide de la solution étalon d'acide chlorhydrique. Le point de virage est atteint à la première trace de couleur rose dans le contenue (l'agitation doit être assurée)

- **titrage potentiométique :** le contenu de l'erlenmeyer est titré à l'aide de la solution étalon d'acide chlorhydrique en utilisant un titrateur automatique correctement étalonné pourvu d'un pH-mètre. Le point du titrage est atteint à pH 4.6, ce qui représente le point où la pente de la courbe de titrage est la plus forte (lire la quantité de solution titrée utilisée sur le titrateur automatique).



Figure IV.9 : *Montage de distillation*

- **Essai à blanc**

Pour effectuer un essai à blanc en suivant le mode opératoire que précèdent et changer la prise d'essai avec 0.7 g de saccharose + 2mL d'eau (enregistrer les valeurs de blanc).

- **Essais de récupération :**
  - ✓ **perte d'azote :** on utilise 0.12 g de sulfate d'ammonium et 0.67 g de saccharose, après on ajoute tous les autres réactifs comme indiqué en « détermination » enfin on digère et on distille dans les mêmes conditions que pour l'échantillon (les récupérations doivent être ≥ 99% en fraction massique).
  - ✓ **Efficacité de la digestion :** on utilise 0.15 g de tryptophane avec un ajout de 0.7 g de saccharose et on détermine la teneur en azote. Les récupérations doivent être ≥ 98.5% en fraction massique.
  - ✓ **Efficacité du titrage et de distillation :** on pèse dans un tube de 0.3 g de sulfate de fer ammoniacal et on ajoute 80 mL d'eau. Les récupérations doivent être ≥ 99.5% en fraction massique.
  - ✓ **Limites :** une récupération inferieure à la valeur spécifiée ou de plus de 101.0% en fraction massique dans l'un des essais de récupération décrits ci-dessus indiquent que des défauts dans les modes opératoires et/ou une concentration inexacte de la solution étalon volumétrique d'acide chlorhydrique.

➢ **Calcul et expression des résultats**

Calcul de la teneur en azote

Le calcul de la teneur en azote de l'échantillon ω_N sous forme de fraction massique en pourcentage à l'aide de l'équation :

$$\omega_N = \frac{1.4007 \times (Vs - Vb) Cs}{m} \qquad \text{(IV.2)}$$

Avec:

Vs : est la valeur numérique du volume en millimètres, de la solution étalon volumétrique d'acide chlorhydrique utilisée dans la détermination.

Vb : est la valeur numérique du volume en millimètres, de la solution étalon volumétrique d'acide chlorhydrique utilisée dans l'essai à blanc.

Cs : est la valeur numérique de la concentration exacte en mole par litre, exprimé jusqu'au quatrième chiffre après la virgule, de la solution étalon volumétrique d'acide chlorhydrique.

***m* : :** est la valeur numérique de la masse en gramme, de la prise d'essai.

- **Calcul de la teneur en protéine brute**

La teneur en protéines brutes w_p sous forme de fraction massique en pourcentage est calculée à l'aide de l'équation :

$$w_p = ɯ_N \times f_K \qquad \text{(IV.3)}$$

w_N **:** est la teneur exprimée sous forme de fraction massique, en pourcentage, jusqu'à quatrième décimale de l'échantillon.

f_K **:** est le facteur de conversion de l'azote Kjeldahl en protéines.

IV.2. 4 Teneur en fibre brute

- **Principe :**

Lors de l'analyse des fibres brutes, les composants non solubles dans l'acide sulfurique et dans l'hydroxyde de potassium tels que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont déterminés. La matière résiduelle non digérée est séchée, pesée, puis incinérée. La différence entre la teneur en cendres et les parties non digérées est la fibre brute [9].

- **Méthode :**

La méthode utilisée est FibreBag. Le system FibreBag consiste à utiliser des sacs à mailles fines dans lequel l'échantillon est pesé, ensuite un diffuseur en verre est introduit dans le sac permettant une diffusion libre des réactifs. Six échantillons peuvent être traités simultanément : dégraissage, bouillir dans l'acide sulfurique, rinçage, bouillir dans du KOH, nouveau rinçage et séchage.

- **Produits :**

- Acide sulfurique [H_2SO_4] = 0,13 mol /L
- Solution d'hydroxyde de potassium [KOH] = 0,23 mol / L
- Éther de pétrole (point d'ébullition 40 - 60 ° C)

- Eau distillée.

➢ **Matériels :**

- Le système FibreBag : constitué d'une plaque chauffante, un bécher de 1000 mL, carrousel à 6 places, séparateur en verre, les FibreBags, support et un condenseur.
- Creusets en céramique, Etuve, Dessiccateur, Balance analytique.
-



Figure IV.10 : *Système FibreBag*

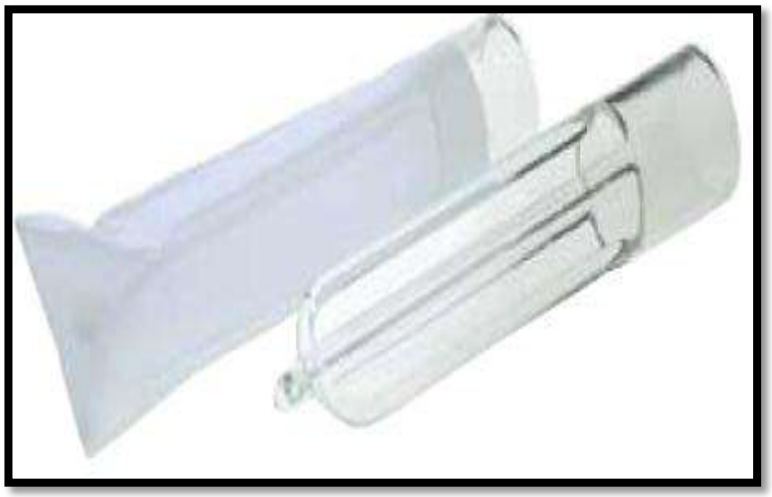


Figure IV.11 : *FibreBag et verre de séparation*

- **Mode opératoire :**

1- Placer le séparateur en verre dans le FibreBag puis introduire environ 1g d'échantillon. La masse de FibreBag est la valeur de m1, et la masse de l'échantillon représente la valeur m2.

2- Placer l'ensemble de FibreBag, verre de séparation et l'échantillon dans le carrossel.

3- **Lavage-phase I** : placer le carrousel dans un bécher contenant 360 mL de solution d'acidesulfurique et le faire bouillir pendant exactement 30 min. Ensuite, jeter l'acide et rincer le carrousel plusieurs fois par l'eau chaude.

4- **Lavage-phase II** : faire bouillir dans un bécher contenant 360 mL de solution d'hydroxyde de potassium pendant 30 min. Ensuite, jeter la solution de KOH et rincer le carrousel plusieurs fois par l'eau chaude.

5- Séchage des FibreBags et préparation des creusets : faire sortir les FibreBags du carrousel, retirer les verres de séparation et les rincer par l'eau.

Placer les FibreBags égouttés dans un creuset qui doit être pré-cendré à 550 ^{0}C et peser (la valeur de m6), les sécher dans une étuve à 105 ^{0}C pendant 4h.

Par la suite, placer les creusets dans le dessiccateur pour se refroidir a une température ambiante. Peser chaque FibreBag dans son creuset après la digestion et le séchage (la valeur de m3).

6- Incinération des échantillons : incinérer les FibreBags dans un four à moufle à une température de 550 ^{0}C pendant 4h.

Après l'incinération, laisser refroidir les creusets dans l'étuve à 105 ^{0}C pendant 30 min puis dans le dessiccateur à la température ambiante. Peser les creusets avec la cendre (la valeur de m4).

- **Expression des résultats :**

Les fibres brutes sont les composants non solubles restants après la digestion par l'acide et la base moins la teneur en cendres.

$$\% \text{ en fibre brute} = \frac{(m3 - m1 - m4 - m5) \times 100}{m2} \qquad \text{(IV.4)}$$

$$\text{valeur à blanc} = (m7 - m6)$$

Avec :

m1 : la masse de FibreBag.

m2 : la masse initiale de l'échantillon.

m3 : la masse des creusets et des FibreBags après la digestion et le séchage.

m4 : la masse de creuset et des cendres.

m5 : la valeur au blanc des FibreBags vides.

m6 : la masse de creuset pré-incinéré.

m7 : la masse de creuset et de la cendre de FibreBag vide.

IV.2. 4 Mesure du taux des cendres

Le taux de cendres se mesure dans un four à moufle. Le combustible est tout d'abord réduit en particules inférieures ou égales à 1 mm de granulométrie et les prises d'essai doivent être de 1 g minimum. Le taux de cendres mesuré correspond le plus souvent au taux de cendres non exogènes. Le résultat est exprimé en pourcentage de teneur en cendres sur sec (masse cendres / masse sèche du combustible) [10].

- **Matériels :** Nacelle, Balance, Dessiccateur et Four à moufle.
- **Mode opératoire :**
  - Prendre une nacelle propre, dépourvue d'humidité et à température ambiante.
  - Peser le plus précisément possible (ex : à 0,001g près) la nacelle vide et noter la masse.
  - Placer environ 5 g de broyat (si possible, un broyat à 1 mm) dans la nacelle et l'étaler en une couche uniforme.
  - Peser la nacelle + le broyat et noter la masse.
  - Placer la nacelle dans le four froid. Démarrer le programme de chauffe ci-dessous :

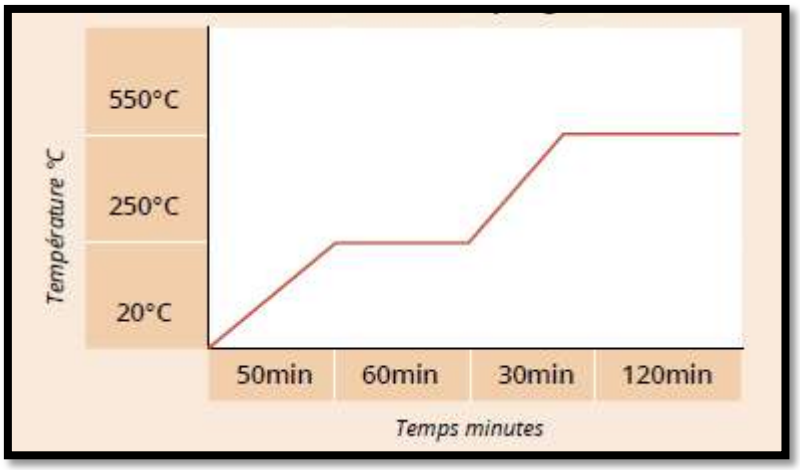


Figure IV.12 : *Programme de chauffage dans le four à moufle.*

- Retirer la nacelle du four, laisser refroidir pendant 10 min. Puis la transférer dans un dessiccateur et laisser refroidir jusqu'à température ambiante.
- Une fois la nacelle refroidie, peser et noter la masse.

➢ **Expression des résultats :**

$$Ad = (m3 - m1) \times \frac{100}{(m2-m1)} \times \frac{100}{(100-Mad)} \quad \text{(IV.5)}$$

Avec :

Ad : la teneur en cendres.

m1 : la masse de la nacelle vide.

m2 : la masse de la nacelle + le broyat.

m3 : la masse de la nacelle une fois refroidie.

Mad : la teneur en humidité (exprimée en %).

IV. 3 Extraction de l'huile des graines de figue de barbarie

IV. 3. 1 Matière végétale

➢ **Méthode d'obtention des graines**

Afin d'obtenir les grains de figue de barbarie on doit suivre les étapes suivantes :

- ❖ On épluche soigneusement le fruit pour récupérer la pulpe
- ❖ A l'aide d'un robot multifonctions Masterchef 2000 et à petite vitesse, on presse la pulpe pour séparer les grains du jus.
- ❖ La cohésion entre les grains est assurée par le mucilage et les fibres contenues dans la pulpe donc on doit les nettoyer et séparer à l'aide de l'eau et un tamis à pores (la taille des pores doit être inférieure à la taille des grains)
- ❖ On fait plusieurs nettoyage avec l'eau jusqu'à éliminer tout le mucilage et les fibres
- ❖ On sèche soigneusement les grains obtenue dans un endroit à l'ombre et bien airé pendant 20 jours.
- ❖ A la fin on pèse la masse finale

➢ **Méthode d'obtention de la poudre**

Afin d'assurer l'élimination d'eau emprisonnée dans les grains, ces derniers sont mis sous une résistance électrique pendant 5 min (obtention d'une couleur dorée). Les grains

complètement séchés sont ensuite broyés et tamisés. L'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce qu'on obtient une poudre très fine.



Figure IV.13 : *la pulpe après avoir épluché le fruit*



Figure IV.14: *les grains séchés*



Figure IV.15 *: la poudre après tamisage*

IV. 3. 2 Préparation des extraits

IV. 3. 2.1 Extraction par macération

Quatre différentes huiles ont été utilisées pour la préparation de l'huile de grains de figue de barbarie par macération à savoir : l'huile d'olive, l'huile de coco, l'huile d'amande douce et le mélange des 3 huiles. Pour ce faire, on prépare quatre flacons opaques comme suit :

- Bien rincer les flacons et les bouchons avec de l'acétone pour éliminer toute trace de contamination possible,
- Nettoyer les flacons et les bouchons avec de l'eau distillée pour éliminer toute trace d'acétone,
- Mettre les flacons fermés avec des bouchons dans l'étuve à 105°C pendant 24h.

Les flacons ainsi stérilisés sont remplis chacune d'elles de poudre et d'huile, comme indiqué dans le tableau suivant :

Tableau IV.2 : Composition des huiles

Les huiles	**L'huile d'olive**	**L'huile d'amande douce**	**L'huile de coco**	**Mélange des trois huiles**
Masse de poudre (g)	50	30	35	45
Volume d'huile (mL)	200	120	140	180

Les flacons sont conservés à une température ambiante, dans un endroit sec et à l'abri de la lumière. Les macérâts sont gardés pendant 15 jours tout en assurant une agitation mécanique de 4 à 6 fois à différents moments de la journée.

IV. 3. 2.2 Hydrodistillation assistée par chauffage à induction électromagnétique

Le processus de l'hydrodistillation à induction électromagnétique est basé sur le principe de l'hydrodistillation classique sauf que le chauffage est réalisé sur une plaque à induction électromagnétique (EMI) au lieu d'un chauffe-ballon (chauffage conventionnel). Le récipient et le solvant d'extraction doivent être magnétisables. Cet appareil (plaque EMI) contient 9 niveaux ; chaque niveau correspond à une puissance définie qui donne une température connue. Par exemple, le niveau 2 est utilisé pour atteindre la température de 80 ^{o}C [11].

- **Principe :**

Pour les liquides conducteurs, l'application d'un champ électromagnétique génère une agitation des ions et des composés électrolytiques qui entrainent une augmentation de température de la solution. Après quelques minutes un mouvement est initié dans la solution puis l'ébullition commence. Lors de l'extraction l'ébullition est homogène dans tout le volume. Cette homogénéité permet le transfert de chaleur et par conséquent le taux d'extraction augmente.

L'énergie thermique générée par le chauffage à EMI modifie les propriétés phasiques des tissus de l'échantillon à extraire en décomposant la structure cellulaire, ce qui permet une meilleure pénétration du solvant d'extraction dans les tissus.



Figure IV.16: *Plaque à induction électromagnétique (EMI)*

- **Mode opératoire :**

Dans un récipient magnétisable on met 100 g de la poudre de grains de figue de barbarie dans 600 mL d'eau distillée, l'ensemble est porté à l'ébullition sur la plaque à EMI réglée au niveau 5 pendant 45min. La vapeur chargée de l'huile essentielle se condense en traversant le réfrigérant et se décante dans une ampoule à décanter. Après la décantation on récupère la quantité de l'huile et on ajoute le Na_2SO_4 pour le relargage. Le réfrigérant et l'ampoule à décanter doivent être enveloppés par un papier aluminium pour éviter la dégradation de l'huile essentielle sous l'effet de la lumière.



Figure IV.17 : *Montage de l'Hydrodistillation assistée par chauffage à induction électromagnétique.*

- **Expression des résultats :**

Le rendement est défini comme étant le rapport entre la masse d'huile obtenue et la masse de la poudre des grains de figue de barbarie.

$$R = \frac{m}{m_0} \times 100 \qquad \text{(IV.6)}$$

Avec :

m : masse d'huile obtenue.

m_0 : masse de la poudre des grains de figue de barbarie.

IV. 3. 2 Caractérisation de l'huile extraite

IV. 3. 2.1 Les tests organoleptiques

Des méthodes sensorielles sont utilisées pour ce type de tests. Ce qui nécessite des conditions de santé des sens de l'expérimentateur pour déterminer le goût, la couleur, la texture et l'odeur des échantillons.

- **La saveur :** à l'aide d'une cuillère, on prélève un échantillon et on le place sur la langue pour déterminer le goût (soit amer, acide, sucré, salé ou umami).

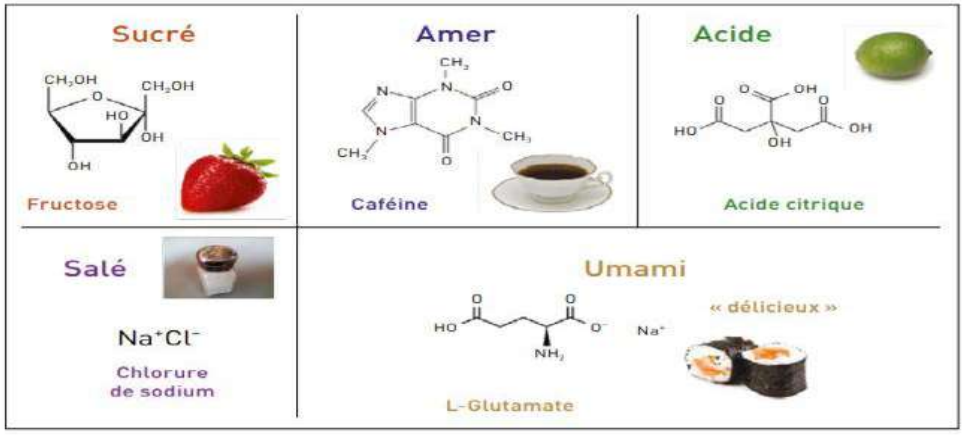


Figure IV.18 : *Structure chimique des gouts [12]*

- **La couleur :** on place les échantillons dans des assiettes blanches (pour que le contraste des couleurs soit clair) et avec le sens de la vue on détermine la couleur.
- **La texture :** on touche directement l'huile et on remarque est ce qu'il y a un changement dans la texture huileuse ou non.
- **L'odeur :** on sent des échantillons et on compare l'odeur de chacun avec l'odeur de l'huile avant la macération (On peut également les comparer avec différents parfums bien connus)

IV. 3. 3 Détermination de la densité relative

La densité relative d'une substance (D) est le rapport entre la masse d'un certain volume de cette substance et la masse d'un volume égale d'eau dans les mêmes conditions.

D = Poids de l'huile/poids de l'eau

IV. 3. 3. 1 Détermination du pH

Un pH-mètre a été utilisé pour la détermination du pH.

- Etalonner le pH-mètre avec des solutions tampon, la première à pH= 4 et la seconde à pH=7.
- Une fois l'appareil étalonné, on rince les électrodes avec l'eau distillée.
- Verser une quantité suffisante de l'échantillon dans le récipient de mesure.
- Introduire l'électrode dans cette huile.
- Lire la valeur du pH sur l'écran de l'appareil.

IV. 3. 3. 2 Détermination des indices

Afin de mieux caractériser les huiles obtenues après la macération, la détermination des différents indices est nécessaire.

- **Matériels :** Bécher, erlenmeyer de 250 mL, agitateur magnétique chauffant, pipette graduée, burette graduée.
- **Produits :**
  - L'huile de figue de barbarie obtenue par macération
  - Solvant constitué d'un mélange 1:1 d'éthanol 95% et d'éther.
  - Hydroxyde de potassium (KOH) de concentration 0,5 M.
  - Phénolphtaléine (indicateur coloré).
  - Acide chlorhydrique (HCl) de concentration 0,5 M.
  -

a- Indice de saponification (IS) :

L'indice de saponification IS est le nombre de mg de potasse nécessaire pour neutraliser les acides libres et saponifier les esters présents dans 1,00 g d'huile, d'après les réactions :

$$\mathbf{RCOOH + KOH \rightarrow RCOOK + H_2O} \quad \text{(réaction à froid)}$$

$$\mathbf{RCOOR' + KOH \rightarrow RCOOK + R'OH} \quad \text{(réaction à chaud)}$$

- **Mode opératoire :**

1- Dans un bécher, peser 1 g de corps gras et ajouter 3 mL du solvant et les agiter.
2- Transvaser le contenu du bécher dans un erlenmeyer de 250 mL. Récupérer le reste du corps gras en rinçant le bécher avec quelques mL du solvant.
3- Ajouter 25 mL du KOH alcoolique et fermer bien l'erlenmeyer.
4- Préparer un autre erlenmeyer, y mettre 3 mL du solvant et 25 mL du KOH alcoolique et bien fermer l'erlenmeyer. Cet échantillon constitue un témoin (ou 'blanc' de la réaction).
5- Chauffer les deux erlenmeyers dans un bain-marie à 100°C pendant 30 minutes, avec agitation.
6- Laisser refroidir les erlenmeyers jusqu'à la température ambiante et y ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine (coloration rose).
7- Titrer l'excès du KOH par HCl, jusqu'à la disparition de la coloration rose.

8- Noter les volumes d'HCl versés pour chacun des deux tests.

- **Expression des résultats :**

$$IS = \frac{(V_T - V_E) \times C_{HCl} \times M_{KOH}}{m} \quad \text{(IV.7)}$$

Avec :

IS : Indice de saponification.

$\mathbf{V_T}$: Volume d'HCl versé, témoin (mL).

$\mathbf{V_E}$: Volume d'HCl versé, essai (mL).

$\mathbf{C_{HCl}}$: concentration de la solution d'acide chlorhydrique (mol/L)

$\mathbf{M_{KOH}}$: masse molaire du KOH (56,1 g/mol).

m : masse d'huile (g).

b- Indice d'acide (IA) :

L'indice d'acidité IA d'un lipide est la masse en mg de KOH nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans 1 g de lipide à température ambiante. IA n'a pas d'unité. L'indice d'acidité est aussi appelé 'indice d'acide' ou 'acidité résiduelle'. Le principe consiste à un dosage acido-basique correspondant à la neutralisation dont le schéma réactionnel est le suivant :

$$\mathbf{RCOOH + KOH \rightarrow RCOOK + H_2O}$$ (réaction à température ambiante)

La teneur en acides libres des corps gras augmente avec le temps ; l'IA permet donc de juger de leur état de détérioration.

- **Mode opératoire :**

Le dosage de l'acidité peut être réalisé par un dosage direct qui consiste à :

1- Pipeter exactement 2 mL d'huile (m = 1,66 g) dans un bécher.

2- Ajouter 6 mL de KOH alcoolique 0,5 N ; agiter pendant 30 s.

3- Ajouter 2 gouttes de phénophtaléine.

4- Titrer l'excès de KOH par HCl 0,5 N.

5- Faire deux témoins contenant 6 mL de KOH. Noter le volume V_T.

c- Indice d'ester (IE) :

L'indice d'ester IE est le nombre de mg de potasse nécessaire pour saponifier les esters présents dans 1,00 g d'huile, d'après la réaction :

RCOOR´ + KOH → RCOOK + R´OH (réaction à chaud)

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

$$IE = IS - IA \quad \text{(IV.8)}$$

Avec :

IE : indice d'acide.

IS : indice de saponification.

IA : indice d'acide.

IV. 4 Caractérisation du biosurfacatant

Les propriétés principales du biosurfactant sont présentées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Présentation du biosurfactant

Bioadsorbant	*Formule chimique*	*Masse molaire*
Sapindus	$\mathbf{C_{52}H_{84}O_{21}.2H_2O}$	1081.24 g/mol

IV.4.1 Caractérisation du biosurfactant par IR

La spectroscopie d'infrarouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence on observe des variations. Chaque pic est donc caractéristique d'un certain type de liaison.Le biosurfactant a été analysé à l'aide d'un spectrophotomètre Infrarouge à transformer de Fourier de type FTIR 8400 Shimadzu afin d'identifier les différents groupements caractéristiques de la biomolécule. L'analyse infrarouge a été réalisée sur des pastilles de bromure de potassium (KBr) fabriquées en respectant les proportions suivantes : 300 mg de KBr et 3 mg de biosurfactant finement broyé. La formation d'une pastille nécessite le prélèvement d'une masse du mélange de 30 mg. L'analyse des pastilles a été effectuée au nombre d'onde variant entre 400 et 4000 cm^{-1}.

IV.4.2 Mesure de la concentration micellaire critique

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle les molécules amphiphiles passent de l'état libre à l'état micellaire. La tension superficielle de la solution aqueuse à différentes concentrations du sapindus a été mesurée en utilisant un tensiomètre à anneau du Noüy, Senthil et Jayalakshmi (2013). L'anneau est rincé avec de l'éthanol puis avec de l'eau pour éviter toutes particules ou poussières pouvant contaminer ce dernier. La mesure de la tension de surface a été effectuée à 20°C fixée par une plaque chauffante.

La concentration micellaire critique ou CMC a été déterminée à partir de la courbe portant la tension de surface en fonction de la concentration au point de rupture de celle – ci, Pour l'étalonnage de l'instrument, la tension superficielle de l'eau pure a été mesurée avant chaque série d'expérience.

$$\gamma(\mathrm{mN.m^{-1}}) = \frac{\text{Force arrachement}}{2*\text{Perimètre}} \qquad \text{(IV.9)}$$

IV.5 Formulation de la crème

- **Produits**

La crème est constituée par :

- Une phase huileuse : le macérat des grains de figue de barbarie et la cire d'abeille comme un épaississant.

- Une phase aqueuse : l'eau distillée et la solution de sapindus (biosurfactant).

- **Matériels :**
  - Homogénéiseur à système rotor/stator (polytron PT 3100Homogenizer), Bain marie, Balance analytique, Bécher
- **Mode opératoire**
  - Peser les ingrédients de la phase aqueuse dans un bécher et mettre à chauffer au bain marie à 75°C ;
  - Peser les ingrédients de la phase huileuse dans un bécher et mettre à chauffer au bain marie à 75°C ;
  - Retirer les deux béchers lorsque la température de chaque phase atteigne 75°C environ ;

- Réaliser l'émulsion en dispersant la phase huileuse goutte à goutte dans la phase aqueuse et sous une forte agitation ;
- Continuer l'agitation jusqu'au refroidissement du mélange à température ambiante (le temps d'agitation est d'environ 15 min).



Figure IV.19 : *Homogénéiseur à système rotor/stator (polytron PT 3100Homogenizer)*

Plusieurs essais ont été réalisés afin d'optimiser la crème en faisant varier le pourcentage de la phase aqueuse et la phase huileuse comme indiqué dans les tableaux suivants :

Tableau IV.4 : Variation du pourcentage d'huile. [sapindus] = 10%.

Formulation (%)	L'huile	Cire d'abeille	Biosurfactant	L'eau
1	25	0	20	55
2	24.9	0.1	20	55
3	29.9	0.1	20	50
4	34.9	0.1	20	45

Tableau IV.5 : Variation du pourcentage d'huile. [sapindus] = 20%.

Formulation (%)	L'huile	Cire d'abeille	Biosurfactant	L'eau
1	24.9	0.1	20	55
2	29.9	0.1	20	50
3	34.9	0.1	20	45

Tableau IV.6 : Variation du pourcentage d'huile. [sapindus]= **10%**

Formulation (%)	L'huile	Cire d'abeille	Biosurfactant	L'eau
1	34.9	0.1	10	55
2	34.9	0.1	20	45

Tableau IV. 7 : Variation du pourcentage d'huile. [sapindus]= 2**0%**

Formulation (%)	L'huile	Cire d'abeille	Biosurfactant	L'eau
1	34.9	0.1	10	55
2	34.9	0.1	20	45
3	34.9	0.1	30	35

Tableau IV.8: variation du pourcentage de la cire d'abeille et d'huile. [sapindus]= 2**0%**

Formulation (%)	L'huile	Cire d'abeille	Biosurfactant	L'eau
1	29.9	0.1	20	50
2	29.8	0.2	20	50
3	29.7	0.3	20	50
4	34.9	0.1	20	45
5	34.8	0.2	20	45
6	34.9	0.1	30	35
7	34.8	0.2	30	35

IV.5.1 Contrôle de qualité de la crème

- **Propriétés organoleptique**

Les observations organoleptiques consistent à apprécier à l'œil nu la couleur, la granulosité, la fluidité et la présence de démixtion ou d'un film huileux en surface des émulsions. On peut suivre également olfactivement la dégradation du parfum ou le rancissement des huiles présentes en leur sein, et éventuellement, opérer une rapide évaluation sensorielle par prélèvement et application. Ces critères sont facilement observables et permettent d'appréhender la dégradation et les instabilités des émulsions.

- **Le sens de l'émulsion**

Pour déterminer le sens de l'émulsion on a utilisé la méthode de **dilution** et de **coloration**.

- La méthode de dilution est sur le prince qu'une émulsion ne peut être diluée que par sa phase externe, les propriétés de mouillabilité et de dispersion sont celles de la phase continue.

  Cette méthode consiste tout simplement à introduire une certaine quantité d'émulsion dans l'eau ou dans de l'huile et à chercher dans quel cas l'émulsion se dilue plus facilement.

- La méthode de coloration consiste à ajouter à l'émulsion soit un colorant hydrosoluble, soit un colorant liposoluble puis à observer la diffusion du colorant dans la préparation.

  Dans notre cas on a utilisé un colorant hydrosoluble (bleu de méthylène). Le procédé consiste à mélanger une goutte de l'émulsion avec une goutte de bleu de méthylène et observer si il se dissout ou non dans sa phase externe en colorant d'une façon homogène ou non cette dernière.

- **Contrôle de la stabilité**

L'étude de la stabilité consiste à suivre l'évolution de certains paramètres notamment les caractères organoleptique (couleur, odeur, consistance) de la formulation, l'apparition ou non des phénomènes de crémage ou de sédimentation, de séparation de phase, l'homogénéité et l'apparition ou non des moisissures.

Pour ce faire, des échantillons de la formulation sont soumis à différentes conditions de conservation en variant :

- la température (conservation à 4^{o}C, à température ambiante et à 40 ^{o}C) ;
- Avec ou sans l'ajout d'un conservateur ;
- Crème exposée ou non à la lumière ;
- Crème exposée à l'air, semi exposée ou fermée.

Le suivi de la stabilité de ces échantillons a été fait chaque 2 jour pendant 15 jours.

Remarque : on a choisi d'utiliser le thé comme un conservateur naturel (ajouter quelques gouttes de la perfusion de thé)**,** et par occasion ; on va s'assurer s'il peut retarder l'apparition des moisissures dans un échantillon de la formulation ou non en le comparant par un autre qui ne

contient aucun conservateur. Les deux échantillons sont soumis à la température ambiante et sans exposition a l'air (fermé).

Références Bibliographiques

[1] Y. Habibi. Contribution à l'étude morphologique, ultrastructurale et chimique de la figue de barbarie. Les polysaccharides pariétaux: charactérisation et modification chimique, Thèse de Docteur de l'université Josef Fourier et l'université Cadi Ayyad, 2004.

[2] M. Mulas, G. Mulas. Potentialités d'utilisation stratégique des plantes des genres *Atriplex*et *Opuntia* dans la lutte contre la désertification. Short and Medium-Term Priority Environnemental Action Programme (SMAP). Université des études de SASSAR, P55- P112, 2004.

[3] R S. Wallace, A.C Gileson. Evolution and systematic.*Biology and Uses ;*P.S.Nobel Ed, pp 1-21, 1997.

[4] G.Z. Helmuth, G. Granata. Insect Pests and Diseases. Cacti Biology and Uses ; P.S. Nobel Ed, 235-254 pp, 1997.

[5] O. Kabas, A. Ozmerzi, I. Akinci.. Physical properties of cactus pear (Opuntia ficus india L.) grown wild in Turkey. *Journal of food Engineering, 73*(2), 198-202, 2006.

[6] E. M. Galati, M. T. Monforte, N. Miceli1, M. R. Mondello, M. F. Taviano, M. Galluzzo and M. M. Tripodo, *Opuntia ficusindica (L.)Mill.* Mucilages, 2007.

[7] Y. El kharrassi. Mise en évidence de la diversité des populations de cactus (*Opuntia spp*.) au Maroc et de la modulation du métabolisme lipidique par des extraits naturels et de phytostérols issues de cactus ou d'huile d'Argan dans les cellules microgliales BV2, Thèse de Doctorat en biochimie, biologie Moléculaire et Cellulaire, Université Hassan I-Settat, Université Bourgogne – Dijon , 2015.

[8] S. ElMannoubi, T. Barrek, H. Skanji. Etude de la composition de la fraction volatile des graines du figuier de barbarie (*Opuntia ficus-indica*). *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 10,61-67, 2008.

[9] Détermination de taux d'humidité (moisture and volatile matter, in animal and vegetable fats, air oven méthode norme AOCS Ca2c-25 réprouvé 2017

[10] Détermination de la teneur en huile (méthode de référence) : graines oléagineuses Détermination de la teneur en huile (méthode de référence) la norme européenne NF EN ISO 659 septembre 2009

[11] Dosage de l'azote et calcul de la teneur en protéines brutes : aliments des animaux Dosage de l'azote et calcul de la teneur en protéines brutes norme européenne NF EN ISO 5983-2 octobre 2009.

[12] Loïc Briand. le gout : de la molécule à la saveur, 2017.

Chapitre V



Résultats et Discussion

Chapitre V
Résultats et Discussion

V.1 Caractérisation des grains de figue de barbarie

Le traitement chimique de la matière végétale sèche broyée a donné les résultats représentés dans le tableau ci-dessous:

Tableau V.1 : L'analyse chimique de la poudre sèche de graines de la figue de barbarie.

Paramètres	Résultats
Humidité (teneur en eau)	ech1. 11.15% ech2. 11.11%
Huile (teneur en matière grasse)	ech1. 05.54% ech2. 05.21%
Protéines	ech1. 07.14% ech2. 07.08%
Fibres	ech1. 49.93% ech2. 51.09%
Cendre (matière minérale)	ech1. 5.23% ech2. 5.02%

L'analyse préliminaire de la graine du figuier de barbarie a révélé qu'elle renferme un faible taux d'humidité de l'ordre de 11.13 %. Une teneur en eau faible est plus qu'indispensable pour la stabilité d'une huile, car l'eau favorise les réactions d'altérations. Cela peut être expliqué que les graines sont des organes de stockage d'huile et la grande proportion d'eau se trouve au niveau des raquettes. Le taux en matière sèche au niveau des graines a été estimé à 88,87%.

Du tableau V.1, il ressort que les graines ne soient pas dénuées d'intérêt malgré qu'elles contiennent de faibles quantités des protéines et des huiles d'environ 7 et 5%. Elles renferment un certain nombre d'acides aminés indispensables en proportions importantes. Ces valeurs

varient selon la méthode, la quantité de graines et la durée d'extraction, c'est la raison pour la quelle l'huile de figue de barbarie est très chère en comparaison avec d'autres huiles

Aussi, La graine constitue la principale source de fibres dans la figue de barbarie comme le montre le tableau V.1. Elle est caractérisée par la présence de deux types de fibres : Les fibres solubles comprennent les: pectine et hémicellulose. Les fibres insolubles composées, principalement, de cellulose. L'essai des cendres totales permet d'informer sur la teneur en minéraux, ces derniers étant transformés en substances volatiles à haute température. La teneur en cendres totales a été évaluée à 5,23%.

V. 2 Extraction de l'huile des graines de figue de barbarie

V.2.1 Extraction par macération

Les macérations utilisant l'huile comme solvant sont généralement utilisées en usage externe pour la préparation de baumes, onguents ou pommades. Le principe est simple, un solvant qui peut une huile, est mise en présence d'une quantité suffisante de graines de figues de barbarie dans des flacons de verre pendant une quinzaine de jours. Les huiles utilisées étant l'huile d'olive, l'huile d'amande, l'huile de coco et le mélange des trois huiles.

V. 2. 2 Caractérisation de l'huile extraite

V.2. 2. 1 Les tests organoleptiques

Après les étapes d'extraction et de filtration des huiles obtenues par macération ayant les caractères organoleptiques suivants :

- **La poudre :**

La poudre des graines de figues de barbarie a une couleur brun beige, et une odeur caractéristique presque celle du bois. Le gout est un peu amère et le toucher est fin et humide se colle à la main.

- **Macération dans l'huile d'olive**

Aspect : *liquide à température ambiante,*

Couleur: *jaune claire,*

Texture: *huileuse,*

Odeur : *légere entre l'odeur de la poudre de graines et l'huile d'olive,*

Gout : *léger et non Piquant.*



Figure V.1 : *L'huile de figue de barbarie obtenue par macération dans l'huile d'olive*

- **Macération dans l'huile d'amande :**

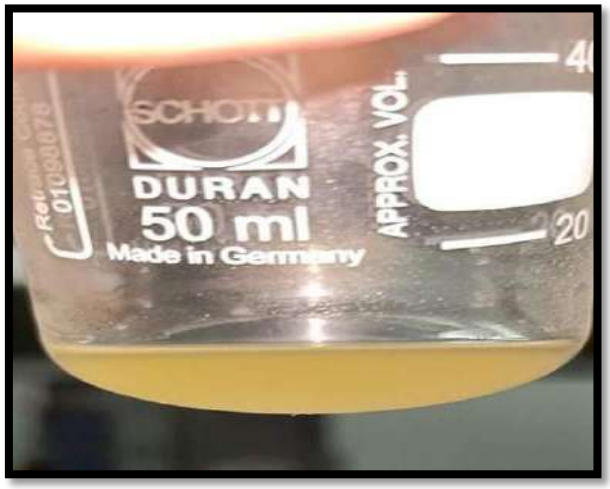


Figure V.2 : *L'huile de figue de barbarie obtenue par macération dans l'huile d'amande*

Aspect : *liquide à température ambiante ;*

Couleur: *jaune claire ;*

Texture: *huileuse ;*

Odeur *: l'huile d'amande*

Gout : *légère, peu salé*

- **Macération dans l'huile de coco :**

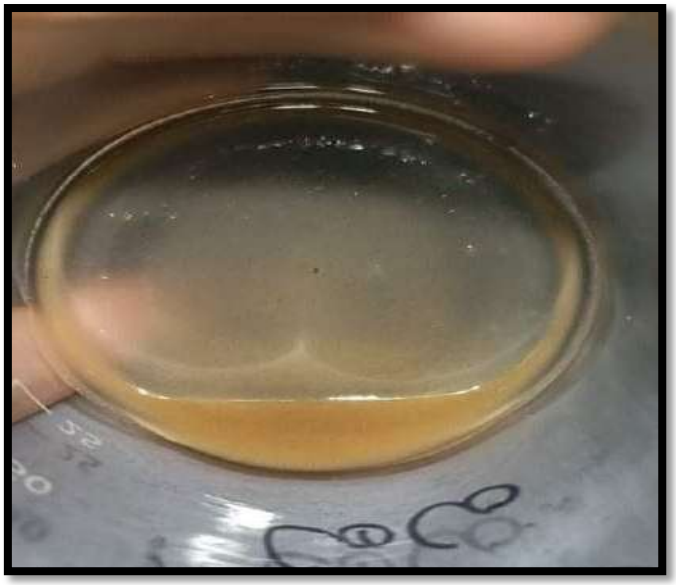


Figure V.3 : *L'huile de figue de barbarie obtenue par macération dans l'huile de coco*

Aspect : *solide à température ambiante,*

Couleur: *marron foncé,*

Texture: *huileuse,*

Odeur : *l'huile de coco intense,*

Gout : *peu sucré, arrière goût amer*

- **Macération dans le mélange des trois huiles :**

Aspect: *solide à température ambiante,*

Couleur: *marron foncé,*

Texture : *huileuse,*

Odeur: *mélange entre l'odeur de l huile d'amande et coco,*

Gout: *peu sucré.*



Figure V.4 : *mélange des trois huiles après la macération de la poudre des graines de figue de barbarie*

V.2. 2. 2 pH, Viscosité, Densité et Indices physicochimiques

Les facteurs de qualité chimiques de l'échantillon d'huile des graines de figues de barbarie sont reportés sur le tableau V.2. D'après les résultats obtenus, on remarque que les pH de nos échantillons sont légèrement acides. La valeur de densité relative est considérée comme un critère physique qui permet le contrôle de la qualité de l'‟huile extraite. Les valeurs trouvées sont presque identiques de l'ordre de 0,9 pour toutes les huiles.

Tableau V.2 : Propriétés physicochimiques

	pH	**I_S**	**I_A**	**I_E**	**Densité**
macération dans l'huile d'amande	6.11	176.715	10.138	166.577	0.907
macération dans l'huile de coco	5.46	193.545	32.163	161.382	0.938
macération dans l'huile d'olive	6.68	182.325	8.448	173.877	0.932
macération dans le mélange des trois huiles	5.88	196.35	10.138	186.212	0.922

Indice d'acide

L'indice d'acide est un paramètre de qualité des huiles. L'acidité est le pourcentage d'acide gras exprimé en acide oleïque pour la majeure partie des corps gras. La connaissance d'indice d'acide d'une huile est considérée comme un bon moyen pour savoir son degré d'altération. Les valeurs des indices d'acides des huiles de figue de barbarie obtenues par macération au moyen de l'huile d'olive, l'huile d'amande, l'huile de coco et le de leurs mélanges sont , 8,44, 10,13, 32,16et 10,13 respectivement.

Un faible taux d'acidité donne à l'huile une plus grande stabilité face à l'oxydation par l'air pour supporter une longue conservation sans détérioration.

Indice de saponification

L'indice de saponification nous renseigne sur la longueur de la chaine carbonée des acides gras qui constituent les triglycérides, très utiles en cosmétologie. Les valeurs de l'indice de saponification sont 182.32, 176.7, 193.54, et 196.35 pour les différentes huiles obtenues par macération.

Les valeurs trouvées révèlent que les huiles de figues de barbarie contiennent de longues chaines carbonées. L'indice de saponification de notre huile et légèrement supérieure à celui des huiles et largement inférieur à celui des corps gras et graisses. La valeur de l'indice de saponification est située entre celle des huiles de soja, tournesol.., connues par des acides gras à longues chaines, et celle des corps gras (graisse de palme) qui possèdent des acides gras à courtes chaines (voir tableau V.3).

Tableau V.3 : Indice de saponification des quelques huiles et corps gras

Huile	Huile de tournesol	Huile de soja	Huile d'arachide	Huile de coton	Graisse de palme
Indice de saponification	188-194	189-195	187-196	189-198	190-209

Indice d'ester

Il est égal à l'indice de saponification pour les glycérides pures et il permet de déterminer la masse molaire des glycérides. Les valeurs des indices ne sont pas mesurées, elles sont calculées. Les indices d'ester de notre huile de figue de barbarie pour les differentes huiles

sont de 173.87 pour l'huile d'olive, de 166.57 pour l'huile d'amande, de 161.38 pour l'huile de coco et de 186.21 pour le mélange. Les limites d'acceptation des indices n'étant pas répertoriés pour toutes les huiles obtenues, on n'a pas pu faire de comparaison.

V.3. Biosurfactant (Sapindus)

V.3. 1. Caractérisation du biosurfactant par IR

L'analyse infrarouge réalisée nous a permis de déterminer la présence de groupements fonctionnels représentés ci-dessous (Figure V.5).

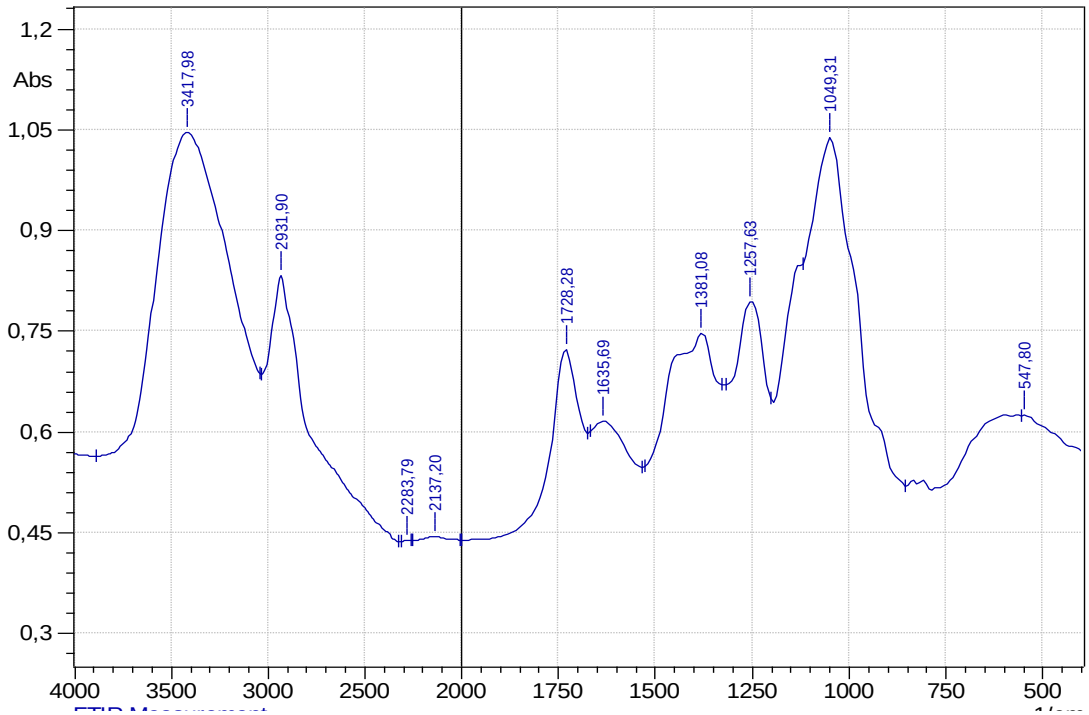


Figure V. 5 : Spectre infrarouge du Sapindus

Bande large à 3417,98 cm^{-1} : bande caractéristique de la liaison OH (alcools ou acides)

Bande à 2931,90 cm^{-1} : liaison C-H des CH_2 ou CH_3

Bande à 1728,28 cm^{-1} : liaison C=O

Bande à 1635,69 cm^{-1} : liaison C=C ou C=C conjuguée (suite de liaisons doubles séparées par une liaison simple)

Bande à 1257,63 cm^{-1} : liaison C-O de COOH, liaison C-O-C ou déformation de la liaison OH des alcools primaires ou secondaires.

Bande à 1049.31 cm^{-1} : liaison R-C-O, C-O-C ou vibration de la liaison C-O de COH

V.3. 2. Mesure de la tension superficielle

La variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du bioadsorbant en solution aqueuse est donnée sur la figure V.6. Les résultats de cette étude sont reportés sur le tableau ci-dessous (Tableau V.4).

Tableau V.4 : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en biosurfactant

[Sapindus] (%)	0	5	7	10	20	30	60	100
γ (mN/m)	73.4	59.3	57.7	48.4	37.4	37.4	35.9	35.9

La variation de la tension superficielle est une exponentielle décroissante en fonction de la concentration. Cette diminution devient de moins en moins importante jusqu'à atteindre un palier. Ainsi, la CMC a été estimée à 23 mg à partir du point de rupture de la courbe. En effet, le sapindus a montré une capacité d'abaissement de la tension superficielle de l'eau à 25°C allant de 72,79 mN/m jusqu'à 36 mN/m comme le montre la figure V.6.

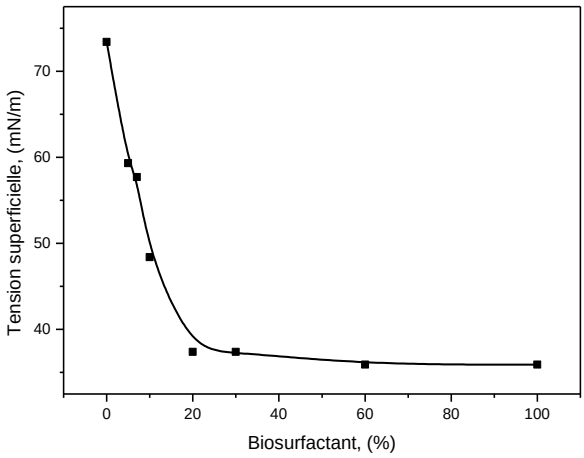


Figure V. 6 : Variation de la tension superficielle du sapindus en fonction de sa concentration.

V.4 Formulation de la crème

De nos jours, le marché universel connaît plusieurs types des crèmes à base des huiles obtenues par extraction des graines de figue de barbarie et d'autres huiles à base de l'huile d'argan par exemple. La nouvelle approche réside dans l'application de ces huiles naturelles dans le domaine des produits cosmétiques ou parapharmaceutiques. L'objectif de notre travail est de

formuler une crème anti-age à base des huiles des graines de figue de barbarie, laquelle la crème doit avoir les mêmes caractéristiques que la crème industrielle.

Remarque :

Pour des raisons du covid 19, et afin de pouvoir atteindre l'objectif assigné, nous nous sommes limités à l'utilisation de l'huile obtenue par macération dans l'huile d'olive.

Dans cette partie de notre travail, plusieurs essais de formulation de la crème ont été utilisés. La nouveauté dans cette étude réside dans l'utilisation d'un agent émulsifiant, c'est un biosurfactant naturel (sapindus) avec des concentrations différentes. Les résultats sont regroupés dans les tableaux V.5- V.7.

Tableau V.5 : formules quantitatives des essais réalisés (pourcentage de la cire d'abeille de 0.1%, sapindus 10%.)

Formulation	% de l'huile	% de la cire	% du Biosurfactant	% de l'eau	Remarque
1	25	0	20	55	-
2	24.9	0.1	20	55	-
3	29.9	0.1	20	50	+ -
4	34.9	0.1	20	45	+ -

Tableau V.6 : formules quantitatives des essais réalisés (pourcentage de la cire d'abeille de 0.1%, sapindus 10%.)

Formulation	% de l'huile	% de la cire	% du Biosurfactant	% de l'eau	Remarque
1	24.9	0.1	20	55	-
2	29.9	0.1	20	50	+
3	34.9	0.1	20	45	+ -

Tableau V.7 : formules quantitatives des essais réalisés en fonction du pourcentage du biosurfactant (pourcentage de la cire d'abeille de 0.1%)

Formulation	% de l'huile	% de la cire	% du Biosurfactant	% de l'eau	Remarque
1	34.9	0.1	10	55	+ -
2	34.9	0.1	20	45	+ -
3	34.9	0.1	10	55	+ +
4	34.9	0.1	20	45	+ -
5	34.9	0.1	30	35	+ -

A partir des résultats obtenus, nous remarquons que les crèmes obtenues ne sont pas homogènes, ceci est dû probablement à l'effet émulsifiant ayant une faible capacité d'émulsification pour pouvoir maintenir la crème dans un état stable et consistante. Par conséquent, des variations dans le pourcentage de l'agent épaississant s'avère nécessaire. Les résultats sont donnés dans le tableau V.8

Tableau V.8: formules quantitatives des essais réalisés en fonction du pourcentage de la cire d'abeille (pourcentage du sapindus 20%)

Formulation	% de l'huile	% de la cire	% de TA	% de l'eau	Aspect
1	29.9	0.1	20	50	+ -
2	29.8	0.2	20	50	+ -
3	29.7	0.3	20	50	+
4	34.9	0.1	20	45	+ -
5	34.8	0.2	20	45	+ -
6	34.9	0.1	20	35	+ -
7	34.8	0.2	20	35	+

Avec :

(-) : émulsion fluide instable qui subit une séparation de phase au bout de quelque temps.

(+ -) : émulsion stable mais fluide.

(+) : émulsion stable peu consistante.

(+ +) : émulsion très stable qui a la consistance d'une crème.

- **La formulation optimale :**

- **35% en phase huileuse**
  - 34.9 g de l'huile d'olive après macération ;
  - 0.1 g de cire d'abeille,

- **65% en phase aqueuse**
  - 10 g de solution de sapindus à concentration de 10% ;
  - 55 g d'eau distillée.

A partir de ces résultats, cette formule a été retenue pour la préparation des autres crèmes à différentes concentrations du principe actif.

V.4.1 Caractère organoleptique

La crème a une couleur jaune claire. Elle a une apparence lisse, brillante et homogène. Elle a un toucher glissant et collant, un étalement facile et une texture consistante.



Figure V.7 : *Crème antiride élaborée*

V.4.2 Sens de l'émulsion

On différencie le type d'émulsion selon la répartition des différentes phases employées. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer le sens de l'émulsion.

- **Détermination par la méthode de dilution**

Pour l'essai de la dilution, on a remarqué qu'il y a une miscibilité lors de l'ajout de l'eau à la préparation ensuite le mélange devient hétérogène, donc notre crème est du type H/E.



Figure V.8 : *Résultat de dilution dans l'eau distillée*

- **Détermination par la méthode de coloration**

L'ajout du bleu de méthylène à la préparation donne un résultat positif avec une bonne une bonne diffusion (figure V.9).



Figure V.9 : *Résultat de la coloration de la crème par le bleu de méthylène*

- **Mesure de la conductivité électrique**

C'est la méthode préconisée par la pharmacopée. La conductivité électrique d'une émulsion est celle de la phase continue. Elle se base sur le principe que les émulsions H/E sont conductrices d'électricité tandis que les émulsions E/H sont des isolants électriques. La conductivité électrique est de 7.56 µS/cm. **C**eci peut être expliqué par la viscosité, puisque plus l'émulsion est moins fluide, plus la conductivité est faible et inversement (figure V. 10).



Figure V.10 : *Valeur de la conductivité de la crème élaborée*

- **pH de la crème**

Le pH donne une indication sur l'acidité ou l'alcalinité du milieu, il est déterminé à partir de la quantité d'ions d'hydrogènes libres contenue dans l'huile. La figure V.11 montre que la valeur du pH de la crème obtenu est légèrement acide, elle est de 5,11. Cette limite de pH peut favoriser la multiplication des levures et moisissures et parallèlement freine le développement des bactéries.



Figure V.11 : *Valeur du pH de la crème élaborée*

V. 4. 3 Contrôle de la stabilité

Pour tout développement d'une nouvelle formulation, il est important d'avoir le plus d'informations possibles sur ce produit afin d'anticiper sur les éventuels problèmes de stabilité qui risquent de se produire à plus grande échelle. Cependant, les tests visuels ne donnent pas suffisamment d'informations sur les instabilités des crèmes. Donc, il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques analytiques.

- **Essai à la centrifugation**

Ce test consiste à mettre la crème obtenue sous l'effet d'une centrifugation. L'essai à la centrifugation à différentes vitesses : à 1600 tr/min, à 3000 tr/min et à 4000 tr/min pendant 10 minutes a montré que la crème est stable à 1600 tr/min. Aussi, nous avons noté l'absence du crémage (figure V.12).

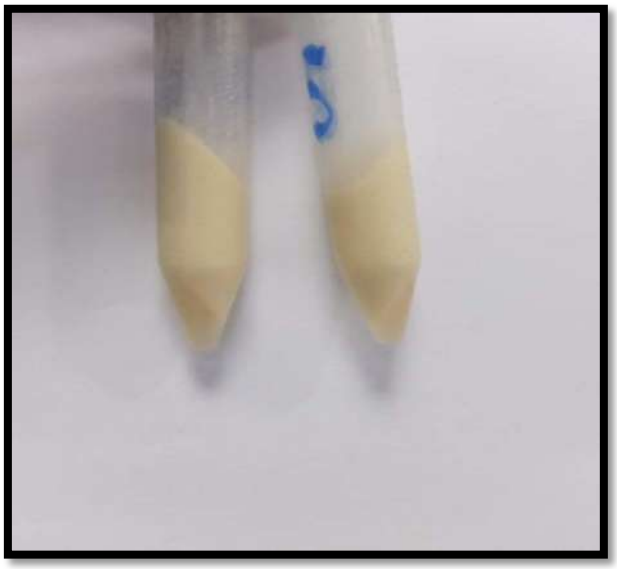


Figure V.12: Centrifugation *à **1600 tr/min** pendant10 min*

Pour des vitesses de centrifugation plus élevées, les résultats ont permis de visualiser trois parties bien séparées (figure (V.13 et V.14)). Une phase organique dans la partie supérieure du tube, une phase aqueuse dans la partie inférieure du tube, ces deux phases sont séparées par une phase solide au milieu du tube .

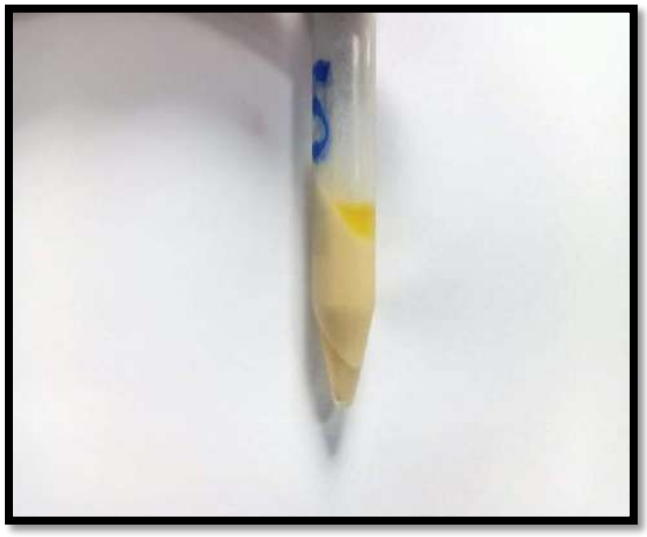


Figure V.13 : *Centrifugation à **3000 tour/minute** pendant10 mi*



Figure V.14 : *Centrifugation à **4000 tour/minute** pendant10 min*

- **Influence du milieu**

- Afin d'étudier la stabilité de la crème formulée, trois échantillons ont été préparées et mis dans les conditions suivantes :

- **L'échantillon ouvert** a subit un changement de couleur en jaune foncé, la couche a la surface est devenue sèche avec apparition d'une quantité d'huile. Il n'y a pas une séparation de

phase ni un phénomène de crémage ou de sédimentation. Mais, elle est devenue moins consistante par rapport au début et il ya une apparition des moisissures.

- **L'échantillon semi ouvert** : le changement de couleur est en surface (la couleur au fond n'a pas changée) avec apparition d'un mince film huileux et des moisissures. Il n'y a pas une séparation de phase ou un crémage.
- **L'échantillon fermé et à l'abri de la lumière** n'a pas subit un changement de couleur ni a la surface ni au fond, il n'y a pas séparation de phase mais il y a apparition des moisissures.

➢ **Variation de la température**

L'exposition de la crème formulée à différentes températures permis de tirer les conclusions suivantes :

- **Conservation à une température de 4 ^{o}C** : il n'y aucun changement de couleur, la crème reste stable et sans apparition des moisissures (même si que l'échantillon est sans conservateur).
- **Conservation a température ambiante** : virage de couleur au jaune foncé et apparition d'un film huileux mince à la surface. Il n'y a pas une séparation de phase.
- **Conservation à une température de 40 ^{o}C :** il y a une séparation de phase.

Conclusion

Conclusion

Dans un contexte général, le travail que nous venons de réaliser consiste à valoriser le fruit de figue de barbarie. Cette espèce qui est présent sur tout le pourtour du bassin méditerranéen, en essayant d'apporter une contribution à l'étude physico-chimique de l'extraction d'huile de ses graines et de déterminer ses propriétés physicochimiques.

La première étape de cette étude consiste en l'analyse des graines séchées et broyées qui a montré que la poudre obtenue est pauvre en eau avec un taux d'humidité d'environ 11%. Cette teneur permettra d'assurer la stabilité des huiles contenues dans la poudre. De faibles quantités des protéines et des huiles d'environ 7 et 5% respectivement ont été obtenues, elles renferment un certain nombre d'acides aminés indispensables en proportions importantes. Aussi, La graine constitue la principale source de fibres dans la figue de barbarie avec un taux de 50% en moyenne. La teneur en cendres totales a été évaluée à 5,23%.

La deuxième étape a été consacrée au mode d'extraction de l'huile à partir de graines de figue de barbarie. Le procédé consiste à faire macérer les graines dans différentes huiles : l'huile d'olive, l'huile d'amande, l'huile de coco et le mélange des trois huiles.

Les huiles obtenues ont des pH variés (5-6.5) en moyenne, elles présentent une acidité relativement faible. Les propriétés physico- chimiques ont montré que les huiles sont conformes aux normes. Ces résultats confirment la qualité nutritionnelle d'huile de figuier de barbarie. De ce fait, elle pourrait offrir des possibilités d'exploitation dans le domaine nutritionnel et thérapeutique. L'huile étudiée est une bonne source d'énergie et présente beaucoup de similarités physico-chimiques avec des huiles alimentaires.

La propagation du Coronavirus COVID19 dans le pays nous a empêchés d'étudier l'influence des différentes huiles obtenues entrant dans la formulation de la crème en vue d'en faire une étude comparative. Pour cela, nous nous sommes limités à l'utilisation de l'huile obtenue par macération dans l'huile d'olive.

La troisième étape consiste à formuler une crème hydratante, anti âge, avec addition de quelques ingrédients qui lui confère une consistance et un aspect adapté à son utilisation en

utilisant un biosurfactant naturel (Sapindus) comme agent émulsifiant et la cire d'abeille comme matière améliorante de la consistance.

Les résultats de cette étude expérimentale, ont permis de montrer que :

- la crème dépend fortement de la nature chimique des surfactifs utilisés, de leur concentration,
- l'utilisation de la cire d'abeille comme épaississant a permis de mieux stabiliser les émulsions,
- la crème avait une bonne pénétration ne nécessitant pas beaucoup du temps de massage et une bonne sensation après application.

Les résultats auxquels on a abouti sont très encourageants et prometteurs. Avec plus de moyens, d'application et de temps, ils auraient pu être encore plus performants. Tout travail de recherche étant perfectible, les perspectives sont nombreuses et variées. On citera entre autres perspectives :

1. Renforcer et encourager la culture des plantes médicinales,
2. poursuivre les études sur la formulation des crèmes à partir des huiles obtenues et non exploitées à cause du Corona virus,
3. d'étudier la stabilité à différents temps et sous différentes conditions de température pour estimer la durée de stabilité de notre crème,
4. de changer les différents paramètres de formulation comme le pourcentage totale des tensioactifs ou le pourcentage des phases huileuse et aqueuse pour voir l'influence de ces paramètres sur la qualité des formulations,
5. de réaliser des essais sensorielle et rhéologique afin de mieux évaluer leur acceptabilité.