

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université A. MIRA - Béjaia

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département de Biologie Physico-chimique
Spécialité : pharmacotoxicologie



Réf:.....

Mémoire de Fin de Cycle
En vue de l'obtention du diplôme

MASTER

Thème

**Étude des techniques d'encapsulation des
extraits phénoliques**

Présenté par :

CHETTIH DJOUHAINA & DJAFRI SARAH

Soutenu le : 4/07/2024

Devant le jury composé de :

M^{me} KARA S.
M^{me} AMIR H.
M^{me} BAKDI H.

MCB
MCA
MAA

Présidente
Encadreur
Examinatrice

Année universitaire : 2023 / 2024

REMERCIEMENT

Louange à ALLAH le tout puissant, qui nous a bénis avec la santé, la volonté, la détermination et la patience de présenter cet humble travail.

*Nous adressons nos vifs et chaleureux remerciements à **Mme** Amir, qui a accepté d'être notre guide sur ce chemin, pour le temps précieux qu'elle a consacré à nous aider et pour ses efforts.*

*Nous tenons également à remercier les jurys **Mme** KARA S. et à **Mme** BAKDI H. qui ont acceptées présider et d'évaluer notre travail*

*Au **Dr.** Nabil Dris, qui nous a soutenus dans la réalisation de ce travail et nous a fait bénéficier de son expérience et de son expertise.*

A toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Tout d'abord, louange à Allah , dont la grâce nous permet d'achever ce travail et de terminer nos études.

Je dédie mon mémoire à

mes chers parents

Pour tous vos efforts, votre fatigue, vos sacrifices et votre soutien dans mes succès et même dans mes échecs, vous avez tous mes remerciements, mon appréciation, mon amour et ma gratitude, merci beaucoup pour le regard de fierté que je vois dans vos yeux maintenant. Que Dieu vous protège et prolonge votre vie.

Mes sœurs

Chaima, Naima et Ghada

tous ceux qui m'ont appris une lettre, à mes honorables professeurs qui m'ont accompagné dans ma carrière académique depuis l'école primaire jusqu'à aujourd'hui, merci et je vous souhaite de réussir dans votre vie et que vos jours soient pleins de bonheur et de félicité.

Et je n'oublie pas la famille Chettih et la famille Kammar, que Allah vous bénisse.

Tous les amis et étudiants du Master en Pharmacologie de la promotion 2024

Ceux qui ont participé de près ou de loin à la réussite de ce travail.

DJOUHAINA

Dédicaces

Mes chers parents

Je ne trouverai jamais de mots pour vous exprimer mon profond attachement et ma reconnaissance pour l'amour, la tendresse et surtout pour votre présence.

A mes aimables frères Adel, Rayan et Rawad.

A mes cher sœurs Kahina Siham et lilia

Sans lesquelles ma vie n'aurait aucun sens

Merci mes belles de m'avoir soutenu et d'avoir étaient auprès de moi dans les moments de joie mais surtout dans les moments difficiles, auxquels je n'aurais pas tenu le coup sans vous.

A ma petite nièce adorée Mélina

A mes chers amis avec lesquels j'ai passé les moments les plus drôles de ma vie.

Sarah

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

INTRODUCTION..... 1

Chapitre I : Composés phénoliques

I.1.Généralités sur les composés phénoliques3

I.2.Biosynthèse des composés phénoliques3

I.3. Classification des composés phénoliques4

I.3.1. Acides phénoliques4

I.3.2.Flavonoïdes.....5

I.3.3.Tanins.....5

I.3.4.Anthocyanidines.....7

I.3.5.Stilbènes7

I.3.6.Lignanes7

I.4.Propriétés biologiques des composés phénoliques8

I.4.1.Propriétés antioxydantes8

I.4.2.Propriétés antimicrobiennes.....10

I.4.3.Propriétés antitumorales10

Chapitre II : Techniques d'encapsulation des composés phénoliques

II.1.Histoire de l'encapsulation.....11

II.2.Intérêt de l'encapsulation11

II.3.Généralités sur l'encapsulation des composés phénoliques12

II.4. Biopolymères utilisés pour l'encapsulation des composés phénoliques.....12

II.4.1. Polysaccharides13

II.4.2. Lipides.....14

II.4.3. Protéines15

II.5. Nouveaux polymères utilisés pour l'encapsulation.....16

II.6. Procédés d'encapsulation.....17

II.7. Techniques d'encapsulation des composés phénoliques.....17

II.7.1. Encapsulation par pulvérisation (Spray Drying).....17

II.7.2.Lyophilisation (freeze drying)18

II.7.3. Encapsulation coacervation	19
II.7.4. Émulsion	21
II.7.5. Polymérisation <i>in situ</i>	21
II.7.6. Extraction.....	22
II.8. Domaines d’application de l’encapsulation.....	23
II.8.1. Domaines pharmaceutiques.....	23
II.8.2. Domaines cosmétique.....	24
II.8.3. Domaine de l’industrie alimentaire.....	25

Chapitre III : Domaines d’application des composés phénoliques encapsulés par différentes techniques

III.1. Encapsulation par pulvérisation (Spray Drying).....	27
III.2. Lyophilisation (freeze drying)	29
III.3. Émulsion	30
III.4. Polymérisation <i>in situ</i>	33
III.5. Extraction	34
Conclusion et perspectives	36
Références bibliographiques	38

Liste des abréviations

API : Des principes actifs pharmaceutiques

CE : Conformément au Règlement

DW : Dry weight

DE : Équivalents dextrose

EC : Ethylcellulose

EE : Efficacité d'encapsulation

E/H/E : Eau-dans-huile-dans-eau Ou émulsion eau-dans-huile

FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy

H/E : Émulsion huile-dans-eau

H/E/H : Émulsion huile-dans-eau-dans-huile

EAG : Équivalente d'acide gallique

MDE : Maltodextrine dextrose équivalent

PPAM : Polyphosphate d'ammonium microencapsulé

NR : Caoutchouc naturel ignifugé

NR / MAPP : Rapport Caoutchouc naturel ignifugé/ Polyphosphate d'ammonium microencapsulé .

PI : Point isoélectrique

PCL: Polycaprolactone

PE : Émulsion primaire

PLGA: D,L-lactide-co-glycolide

PCM : Changement de phase volatile

SEM: Scanning Electron Microscope (Microscope Electronique Balayage)

SIDA : Syndrome d'Immuno-Deficiencie Acquis

SP : Surface polyphénolique

SA : Alginate de sodium

SE : Émulsion secondaire

TAC : Cyanurate de triallyle

TP : Teneur en polyphénolique

UV : Ultraviolet

WPI : Whey Protein Isolate (Isolat de protéine de l'actosérum)

Liste des figures

<i>Figure N°</i>	<i>Titre de la Figure</i>	<i>Page</i>
01	Les deux structures de base des acides hydroxybenzoïques et des acides hydroxycinnamiques.	4
02	Structure de base des flavonoïdes.	5
03	Structure d'un tanin hydrolysable	6
04	Structure d'un tanin condensé.	6
05	Structure d'anthocyanidine.	7
06	Structure de base des stilbènes.	7
07	Structure de base des lignanes.	8
08	Les groupements fonctionnels des flavonoïdes intervenant dans leur activité anti-radicalaire.	9
09	Sites de chélation des métaux de transition par les flavonoïdes.	10
10	Diagramme schématique du séchage par pulvérisation	18
11	Schéma de procédure d'encapsulation par lyophilisation	18
12	Schéma de principe du procédé de microencapsulation par coacervation complexe	20
13	Buchi ® équipement pour la microencapsulation par extrusion et l'extrusion artisanale de microcapsules	23

Introduction

INTRODUCTION

Introduction

Les composés phénoliques ou polyphénols sont des métabolites secondaires présents dans toutes les plantes vasculaires, et constituent une grande famille de substances ubiquitaires et variées, des molécules simples aux structures complexes. Ces substances naturelles ont toutes en commun la présence d'un ou plusieurs cycles benzéniques porteurs d'une ou plusieurs fonctions hydroxyl (**Aude et Florence ,2011**).

On considère que les propriétés antioxydantes de ces composés sont dues à leur propriétés redox et leur structures chimiques, responsables de la neutralisation des radicaux libres, de la chélation des métaux et les peroxydes en décomposition (**Van Acker et al., 1996 ; Dugas et al., 2000**). Cette propriété bénéfique retarde le développement de maladies liées au stress oxydatif comme le cancer, le diabète et la maladie d'Alzheimer, ainsi que l'activité anti-inflammatoire (**Burda et Oleszek ,2001**).

Un grand nombre de composés polyphénoliques d'origine naturelle sont intéressants pour leurs propriétés, mais sous leur forme libre, ils peuvent présenter une solubilité dans l'eau limitée. Par ailleurs, de nombreux polyphénols ont un goût désagréable qui doit être masqué avant leur incorporation dans des denrées alimentaires ou des médicaments oraux. (**Vandamme et al., 2007**).

Malheureusement, les utilisations de ces précieux composés naturels sont considérablement limitées . Il est rapporté que les concentrations de polyphénols nécessaires pour obtenir une efficacité *in vitro* sont généralement supérieures aux niveaux modérés *in vivo*. Selon la voie d'administration, l'efficacité de ces composés dépend de leur biodisponibilité et de leur intégrité. En effet, une faible proportion des molécules administrées par voie orale sont absorbées, en raison d'un temps de séjour gastrique insuffisant, d'une faible perméabilité et/ou d'une faible solubilité. Leur instabilité lors de la transformation, de la distribution ou du stockage des aliments, ou dans le tractus gastro-intestinal (pH, enzymes, présence d'autres nutriments), limite l'activité et les bienfaits potentiels des polyphénols sur la santé (**Fang et Bhandari ,2010**).

Parmi les méthodes de stabilisation existantes, l'encapsulation est un moyen intéressant. L'utilisation de polyphénols encapsulés à la place de composés libres est à l'origine de nombreux travaux. Pour cela, diverses techniques de microencapsulation sont disponibles, et les produits microencapsulés sont largement utilisés dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques, mais aussi dans divers autres domaines comme les soins personnels, les produits agricoles, la médecine vétérinaire, la chimie industrielle, la

INTRODUCTION

biotechnologie, et l'industries biomédicales. (**Shanthie et al.,2010**).

Le but du notre travail, est de passer en revue sur les différentes techniques d'encapsulation des composés phénoliques, en mettant l'importance sur leur application dans les secteurs alimentaires et pharmaceutiques et cosmétiques.

Ce travail est divisé en trois parties :

- La première partie traite des notions générales sur composés phénoliques .
- La deuxième partie aborde les différentes techniques d'encapsulation des composés phénoliques.
- La troisième partie s'explorer sur quelques exemples d'applications des composés phénoliques encapsulés dans divers domaines.

CHAPITRE I :
Composes phénoliques

CHAPITRE I

I.1. Généralités sur les composés phénoliques

Les composés phénoliques ou polyphénols sont des molécules spécifiques du règne végétal (**Bianco et al., 2006 ; He et al., 2008**). Ils sont présents dans toutes les parties des végétaux comme les racines, les tiges, les feuilles, les fleurs, le pollen, les fruits, les graines et le bois) (**Middleton et al., 2000**).

Les polyphénols ont tous en commun un ou plusieurs cycles benzéniques, portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles (**Urquiaga et Leighton, 2000**). Ces composés peuvent être conjugués, avec un ou plusieurs résidus glucidiques, ou être liés à d'autres composés chimiques tels que des acides carboxyliques, des amines, des lipides ou à d'autres phénols (**Robards et al., 1999 ; Martin et Andriantsitohaina, 2002**).

Ils possèdent un large éventail d'activités biologiques liées à leur diversité structurale telles que ; l'activité antioxydante (**Su et al., 2007 ; Edreva et al., 2008**), l'activité anti-inflammatoire (**Gonzalez – Gallego et al., 2007**), l'activité anti-allergène (**Marfak, 2003**), l'activité antiviral (**Bylka et al., 2004**), l'activité anticancéreuse (**Decloitre, 1993 ; Hertog, 1996**), l'activité antimicrobienne (**Estevinho et al., 2003**) et l'activité cardio – protectrice (**Ksouri et al., 2007**) ...,etc

I.2. Biosynthèse des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont synthétisés à partir des hydrates de carbone par la voie de l'acide shikimique et par la voie de l'acétate.

- Voie de l'acide shikimique, qui conduit après transamination et désamination aux acides cinnamiques, précurseurs de la majorité des acides phénoliques (**Croteau et al., 2002**).
- Voie issue de l'acétate, qui conduit à des poly β -coesters (polyacétates) menant par cyclisation à des composés polycycliques tels que les dihydroxy-1,8 anthraquinones ou les naphtoquinones (**Martin et Andriantsitohaina, 2002**).

CHAPITRE I

- La participation simultanée de ces deux voies abouti à l'élaboration de composés d'origine mixte : les flavonoïdes (**Bruneton, 1999 ; Martin et Andriantsitohaina, 2002**).

I.3. Classification des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont classés selon le nombre et l'arrangement des atomes de carbone, la nature de leur squelette carboné et la longueur de la chaîne aliphatique (**Cheyrier et al., 1997**). La structure des composés phénoliques va du simple noyau aromatique de faible poids moléculaire jusqu'aux tanins complexes de très haut poids moléculaire (**Chira et al., 2008**).

I.3.1. Acides phénoliques

Les acides phénoliques possèdent une fonction acide en plus de la fonction phénol. Ils sont représentés par deux groupes essentiels : les acides hydroxybenzoïques et les acides hydroxycinnamiques.

- ❖ Les acides hydroxybenzoïques : Ils sont des dérivés de l'acide benzoïque, ils ont une structure de base de C6-C1. Dans cette classe se trouve l'acide vanillique, l'acide gallique, l'acide gentisique et l'acide salicylique (**Macheix et al., 2005**). Ils sont riches dans les végétaux et les aliments (**Manach et al., 2004**).
- ❖ Les acides hydroxycinnamiques: Ils appartiennent à la famille des acides aromatiques, ils ont une structure de base de C6-C3 (**Macheix et al., 2005 ; Teixeira et al., 2013**). Ces acides sont présents dans le thé, les pépins de raisin, la pomme, le café et la plupart des agrumes (**Yadav et al., 2016**).

CHAPITRE I

Acides phénoliques

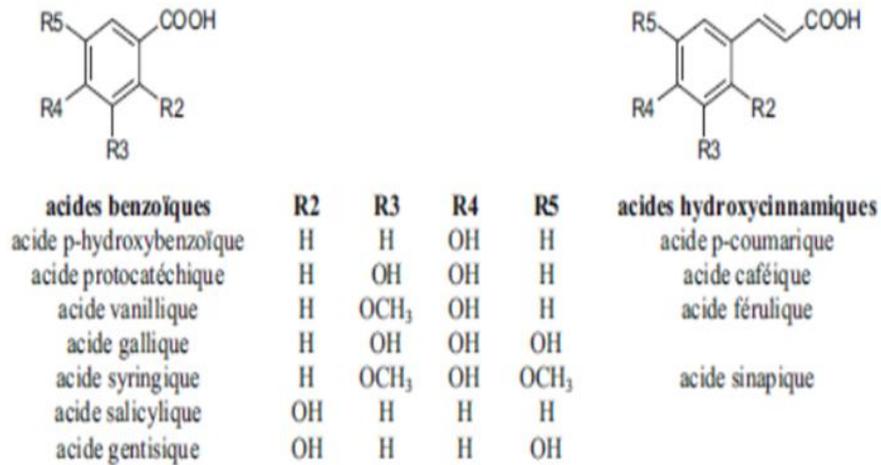
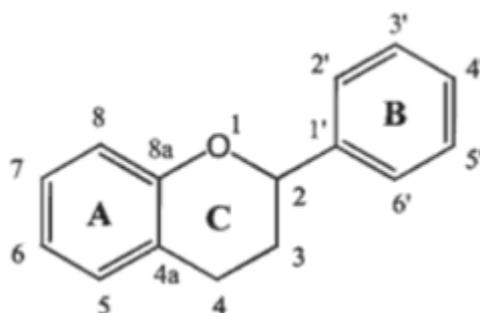


Figure 1: Les deux structures de base des acides hydroxybenzoïques et des acides hydroxycinnamiques (Chira et al., 2008).

I.3.2. Flavonoïdes

La classe des flavonoïdes désigne une très large gamme de composés naturels appartenant à la famille des polyphénols. Plus de 4000 flavonoïdes ont été identifiés. Les flavonoïdes permettent à la plante de se pigmenter, de se protéger contre la lumière UV et de résister aux maladies (Crozier, 2003). Les flavonoïdes ont une structure de base C6-C3-C6, ils résultent de l'association de deux anneaux aromatiques A et B, liés par un pont tri-carbone. L'anneau aromatique A est dérivé de la voie de l'acétate/malonate, alors que l'anneau B est dérivé de la phénylalanine par la voie du shikimate (Merken et al., 2000). Les variations dans les schémas de substitution de l'anneau C entraînent l'apparition des principales classes de flavonoïdes comme les flavonols, les flavones, les flavanones, les flavanols (catechins), les isoflavones, les flavanonols et les anthocyanidins (Hollman et al., 1999).



CHAPITRE I

Figure 2 : Structure de base des flavonoïdes (Collin et Crouzet, 2011).

I.3.3. Tanins

Les tanins sont des composés phénoliques de poids moléculaire relativement élevé. Ils ont la propriété de former des complexes avec les protéines et les glucides. Les tanins sont divisés en deux classes :

- ❖ Les tanins hydrolysables : Ce sont des composés qui se caractérisent par leur solubilité dans l'eau et une masse moléculaire typiquement comprise entre 500 et 5 000 Da (Haslam et Edwin, 1989). Ils sont des esters de glucose c'est-à-dire un noyau central de glucose sur lequel se fixe en moyen d'une liaison ester des acides qui sont l'acide gallique pour le groupe des gallotanins et l'acide éllagique pour le groupe des éllagitanins (Blenn et al., 2011 ; Ignat et al., 2011).

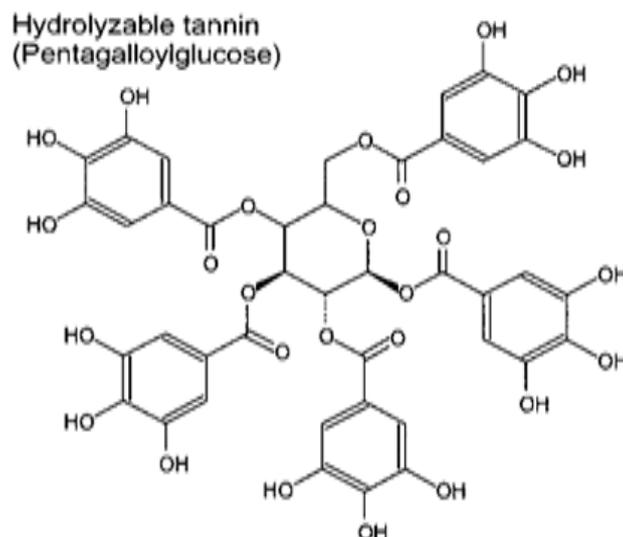


Figure 3: Structure d'un tanin hydrolysable (McMahon et al., 2000).

- ❖ Les tanins condensés (les proanthocyanidines): Ce sont des polymères de haut poids moléculaire de flavan-3-ol (catéchines) et de flavan-3,4-diol (leucoanthocyanidines), ou un mélange des deux (Figure 4) (Labieniec et al., 2003).

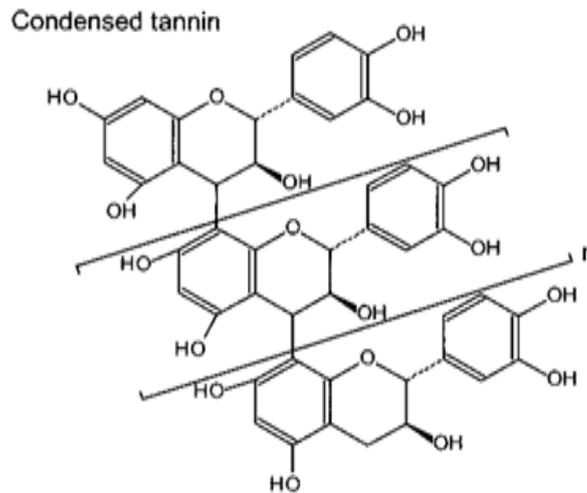


Figure 4: Structure d'un tanin condensé (McMahon *et al.*, 2000).

I.3.4. Anthocyanidines

Les anthocyanidines sont les principaux agents colorants des plantes et sont des teintures soluble dans l'eau (Wrolstad, 2004 ; Woodward *et al.*, 2009). La source principale de ces composés est la betterave, les baies, les fraises et les cerises (Welch *et al.*, 2008).

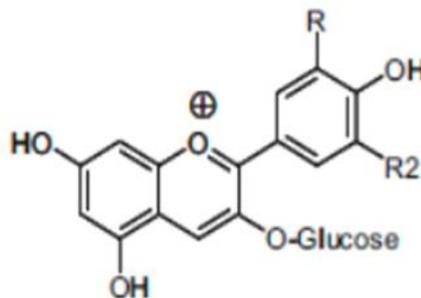


Figure 5 : Structure d'anthocyanidine (Chira *et al.*, 2008).

I.3.5. Stilbènes

Les stilbènes sont des composés phénoliques de structure de base de C6-C2-C6, avec deux noyaux benzéniques associés par un pont méthylène. Ils sont caractérisés par deux formes isomères cis et trans (Hart, 1981). Ces composés sont produits par les plantes en réponse à des infections fongiques, bactérienne ou virale (Baur et Sinclair, 2006).

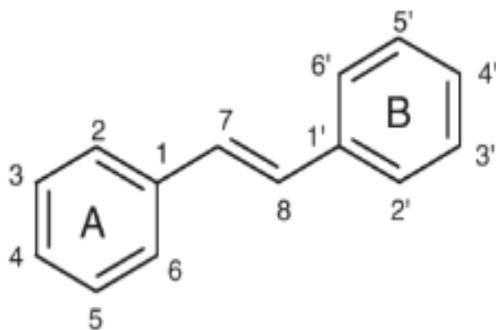


Figure 6: Structure de base des stilbènes (Collin et Crouzet 2011).

I.3.6. Lignanes

Les lignanes sont des composés organiques complexes, ils sont impliqués dans la formation de la paroi cellulaire des plantes et leur donne la rigidité (Popa et al., 2008). Ils se trouvent généralement dans les céréales, les légumineuses et les légumes riches en fibres (Landete, 2012). Leur structure de base est C6-C3 (Y. Li et al., 2018).

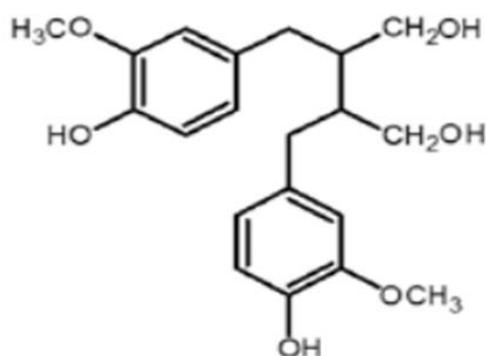


Figure 7 : Structure de base des lignanes (Ignat et al., 2011).

I.4. Propriétés biologiques des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont parmi les substances bioactives les plus puissantes et les plus prometteuses en thérapie. Possèdent de multiples effets biologiques bénéfiques pour la santé humaine.

I.4.1. Propriétés antioxydantes des composés phénoliques

Les composés phénoliques exercent une activité antioxydante *via* plusieurs mécanismes et agissent à différents niveaux des réactions radicalaires par la chélation

CHAPITRE I

des métaux de transition, la neutralisation des radicaux libres et l'inhibition d'enzymes génératrices de radicaux libres (Su et al., 2007 ; Edreva et al., 2008). Cette activité est étroitement liée à leur structure, à savoir le nombre et la position des groupements hydroxyles et le degré de méthylation, de glycosylation et de polymérisation (Heim et al., 2002).

• Neutralisation des radicaux libres

Les composés phénoliques agissent principalement comme antioxydants primaires (Carocho et Ferreira, 2013 ; Choe et al., 2012), ils sont capables de piéger les radicaux libres en formant des radicaux plus stable et moins réactifs par leur propriété de donation d'un atome d'hydrogène à partir de leur groupement hydroxyle (Ben Farhat et al., 2013). Ils peuvent aussi désactiver les espèces oxygénés réactives comme l'ion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$), le radical hydroxyle (OH^{\bullet}) et le radical peroxy (ROO^{\bullet}) ou l'oxygène singulet (1O_2). Ils sont de puissants inhibiteurs de la peroxydation lipidique (Carocho et Ferreira, 2013).

D'après Carocho et Ferreira, (2013) et Catarino et al. (2016), la propriété antiradicalaire des flavonoides est étroitement liée à :

- Une structure ortho-dihydroxyphénolique du cycle B (3', 4' dihydroxystructure).
- La double liaison C2 – C3 conjuguée avec la fonction 4 oxo qui est responsable de la délocalisation des électrons, en améliorant ainsi la capacité antiradicalaire.
- Les groupements hydroxyles libres en C3 et C5.

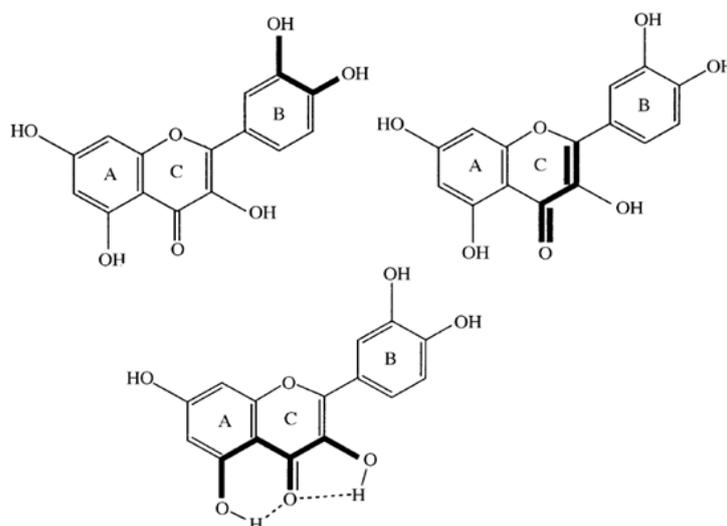


Figure 8: Les groupements fonctionnels des flavonoïdes intervenant dans leur activité anti-radicalaire (Soobrattee et al., 2005).

- **Propriétés chélatrices des ions métalliques**

Les ions métalliques sont nécessaires pour le fonctionnement des processus biochimiques et physiologiques cellulaires, mais dans certains cas et lorsque leur mécanisme d'action n'est pas bien contrôlé ces ions peuvent être à l'origine d'une peroxydation lipidique, un stress oxydatif, ou une blessure des tissus, à titre d'exemple le Cu^{+2} est un stimulateur de la peroxydation des lipoprotéines de basse densité (Carocho et Ferreira, 2013). Les flavonoïdes peuvent facilement chélater les ions métalliques en créant des composés complexes inactifs. La chélation des ions métalliques nécessite trois sites principaux : le site situé entre le groupe 3'OH et le groupe 4'OH du cycle B, celui entre le groupe 3OH et 4 C = O de l'hétérocycle C et celui entre le groupe 5OH du cycle A et le groupe 4C = O de l'hétérocycle C (Huang et al., 2005).

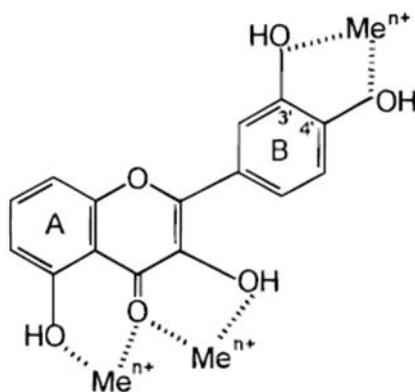


Figure 9: Site de chélation des métaux de transition par les flavonoïdes (Pietta, 2000).

I.4.2. Propriété antimicrobienne

Les composés phénoliques notamment les flavonoïdes et les tannins sont reconnus par leur toxicité vis à vis des microorganismes (Estevinho et al., 2003). Le mécanisme de toxicité peut être lié à l'inhibition des enzymes hydrolytiques (les protéases et les carbohydrases) ou d'autres interactions pour inactiver les adhésines microbiens, les protéines de transport et d'enveloppe cellulaire (Wink, 2015).

I.4.3. Propriété antitumorale

Des recherches récentes démontrent que les composés phénoliques sont parmi les substances susceptibles de retarder voire d'empêcher l'apparition de certains cancers, tout en réduisant d'une manière spécifique les risques d'en avoir chez les sujets humains (**Carocho et Ferreira , 2013**). Toutefois d'autres études ont montré que certains flavonoides particulièrement ; lutéoline , quercétine , kaempférol , apigénine , taxifoline inhibent d'une façon marquée la lipogenèse des cellules cancéreuses , d'autres flavonoides sont plutôt capables d'induire l'apoptose (**Chen et al., 2016**).

***Chapitre II : Techniques d'encapsulation des
composés phénoliques***

II.1. Histoire de l'encapsulation

L'encapsulation est une technique qui consiste à enfermer un agent actif à l'intérieur d'un matériau support (**Nedovic et al., 2011**).

L'histoire de la préparation des microcapsules remonte aux années 1950, lorsque Green et Schleicher ont réalisé des colorants microencapsulés par la coacervation complexe de gélatine et de gomme arabique pour la fabrication de papier sans carbone (**Green et Schleicher, 1957; Green, 1957**).

Le papier copie sans carbone a été fabriqué la première fois à partir des microcapsules d'encre en gélatine déposées sur une première feuille, alors qu'une seconde feuille était enduite d'argile acide. Au moment où la pression était appliquée sur la première feuille, les microcapsules éclataient, ce qui provoquait le transfert de l'encre sur la seconde feuille (**Fanger, 1974**).

Aujourd'hui, ce papier demeure l'un des principaux produits à bénéficier pour le procédé d'encapsulation, étant toujours fabriqué et commercialisé. Les avancées issues du papier sans carbone ont ouvert la voie au développement ultérieur de plusieurs produits à base de microcapsules (**Green et Schleicher, 1957 ; Green, 1957**).

Dans les années 1960, la microencapsulation de cristaux liquides cholestériques par coacervation complexe de gélatine et la gomme d'acacia, permet de fabriquer un matériau d'affichage thermosensible par la suite été développé par J.L. Ferguson en 1985. Ce procédé d'encapsulation a favorisé l'extension des zones d'affichage et développement de la portée visuelle (**Ferguson, 1985**).

L'encapsulation est largement utilisée dans plusieurs domaines notamment le domaine pharmaceutique, l'industrie alimentaire, le domaine agricole et en biologie (**Karekar et al., 2018**).

II.2. Intérêt de l'encapsulation

Ces dernières années l'encapsulation a suscité beaucoup d'intérêt, car elle peut être considérée comme moyen de préserver les composés bioactifs contre la dégradation causée par les conditions environnementales telles que la chaleur, la lumière, l'air et l'humidité. Cela permet d'améliorer les propriétés alimentaires souhaitables ou d'un autre côté masquer d'une odeur ou d'une saveur désagréable (**Eghbal et Choudhary, 2018 ; Narsaiah et al., 2012**).

CHAPITRE II

L'encapsulation est également utilisée pour améliorer la biodisponibilité des composés bioactifs, tels que les médicaments et les composés phénoliques de manière à ce que l'utilisation de divers matériaux de paroi permette une délivrance ciblée et une libération contrôlée (libération retardée ou à action prolongée) (**Beirao-Da-Costa et al., 2013**).

Ce processus est employé pour établir une barrière retardant les réactions chimiques avec l'environnement extérieur, cela prolonge la durée de conservation des composés encapsulés tout en assurant leur libération progressive à partir d'une matrice solide, assurant ainsi leur stabilisation (**Labuschagne, 2018**).

II.3. Généralités sur l'encapsulation des composés phénoliques

L'encapsulation est le processus par lequel de petits agents actifs solides ; gazeux ou liquides (noyau) sont emballés dans un matériau de paroi appelé coque (**Eghbal et Choudhary, 2018**). Les produits d'encapsulation sont appelés capsules ou billes et peuvent varier en taille et en propriétés, si les capsules sont inférieures à 1 micromètre ; on les appelle nanocapsules, tandis que celles d'une taille de 3 à 800 micromètre sont des microcapsules (**Del Rio et al., 2013 ; Ezhilarasi et al., 2013**).

L'encapsulation est un procédé par lequel les matières actives ou leur mélange sont recouverts d'un polymère qui les protège des influences extérieures négatives et qui permet la libération contrôlée de matières actives (**Dias et al., 2017**).

La libération contrôlée de matière active est une propriété importante de la biodisponibilité des composés phénoliques dans l'organisme (**Naczk et Shahidi, 2006**).

L'efficacité de l'encapsulation peut être influencée par de nombreux facteurs tels que la technique d'encapsulation, les propriétés des matériaux de revêtement et des composés actifs, les interactions entre les composés, etc (**Jyothi et al., 2010**).

La microencapsulation est un processus physique dans lequel des films minces ou des couches de polymère sont appliqués sur de petites particules solides, des gouttelettes de liquides ou de gaz (**Bakan, 1973**).

II.4. Biopolymères utilisés pour l'encapsulation des composés phénoliques

Les polymères naturels sont généralement des matériaux dotés d'un poids moléculaire (PM) élevé qui peuvent être extraits de plantes, d'animaux ou de micro-organismes. Par exemple l'alginate est un polymère naturel avec un poids moléculaire de 4000 DA (**Aguayo-Solis et al., 2019**).

CHAPITRE II

Les polymères naturels revêtent une importance considérable car la plupart d'entre eux sont biodégradables et connus comme ingrédients « généralement reconnus comme sûrs », ce qui constitue un avantage important, en particulier ces dernières années où les actions visant à réduire les matières synthétiques et les produits chimiques dangereux. Dans le groupe des polymères naturels, on peut différencier deux grands groupes : les polysaccharides et les protéines (Bartkowiak et al., 2017).

II.4.1. Polysaccharides

Les glucides sont des macromolécules constituées de carbone et d'eau, même si elles peuvent également contenir des atomes d'azote et de phosphore. Ce sont les composés les plus abondants dans la nature et sont normalement estimés à environ 50 à 80 % du poids sec des légumes et des fruits. Basé sur la structure moléculaire, les glucides sont classés en monosaccharides qui sont les unités de base des glucides, en oligosaccharides constitués de 2 à 10 unités de monosaccharides reliés par des liaisons glycosidiques et en polysaccharides formés de plus de 10 unités de monosaccharides (Yahia et al., 2019).

Les polysaccharides sont les anhydrides d'un ou plusieurs monosaccharides dans lesquels sont combinés un grand nombre d'unités. Il existe deux types de polysaccharides : une grande chaîne composée d'un seul monosaccharide répétitif, également appelé homopolysaccharides ou hétéropolysaccharides qui contiennent plus d'un type d'unités. Ces macromolécules sont les matériaux de paroi les plus utilisés pour la production de microcapsules en raison de leurs propriétés filmogènes et gélifiantes. Les polysaccharides les plus rapportés sont les alginates, les dextrines comme la maltodextrine, les celluloses comme l'éthylcellulose et les gommes comme la gomme arabique et la gomme xanthane. Les avantages majeurs de ces biopolymères sont leur bonne solubilité dans l'eau et leur faible viscosité à des concentrations élevées (Nesterenko et al., 2013).

➤ Alginate

L'alginate est un groupe de polysaccharides marins naturels extraits principalement d'algues et constitués de deux copolymères linéaires d'acide α -L-gulonique (G) lié glycosidiquement 1-4 et de son épimère c-5 acide β -D-mannuronique (M) (De-Vos et al., 2010).

Ce polymère a été utilisé à de nombreuses fins, comme matériau d'enrobage, chargé en polyphénols pour préserver la qualité des filets de bar Japonais frais (Nie et al., 2018), comme matériau de paroi pour fabriquer des microcapsules d'huile de kénaf (Chew et Nyam,

CHAPITRE II

2016), ou encore de microencapsuler des extraits phénoliques de pétales de fleurs de *Clitoria ternatea* par la méthode d'extrusion avec de l'alginate et du chlorure de calcium.

➤ **Ethylcellulose**

L'éthylcellulose est un polymère thermoplastique ou biocompatible commercial insoluble dans l'eau utilisé pour les applications d'enrobage et de libération contrôlée. L'utilisation de microcapsules à base d'éthylcellulose a été rapportée par plusieurs auteurs pour l'encapsulation de divers médicaments (Estevinho et Rocha, 2018).

➤ **Maltodextrine**

L'un des matériaux de paroi les plus utilisés dans la microencapsulation par séchage par pulvérisation est la maltodextrine, qui est préparée à partir d'amidon par dépolymérisation enzymatique d'une suspension aqueuse de fécule de pomme de terre séchée par pulvérisation. Ils sont peu sucrés et facilement digestibles, hautement solubles et hautement hygroscopiques.

Les maltodextrines ont une composition hétérogène du mélange de sucres avec une large gamme de dépolymérisation de l'amidon (équivalents dextrose, DE), la maltodextrine avec DE > 10 étant celle recommandée comme matériau de mur (Bartkowiak et al., 2017).

L'efficacité de la maltodextrine est due à sa propriété de formation rapide de film ou de coque et à la diffusivité de l'eau relativement faible dans ces films (Moser et al., 2017). Il forme une très bonne barrière à l'oxygène avec une faible viscosité à haute teneur en solides et représente un faible coût (Fang et Bhandari, 2012).

➤ **Gomme arabique**

La gomme arabique est un polysaccharide ramifié complexe, composé de deux fractions, l'une formée d'unités de sucre (D – galactose, L – arabinose, L – rhamnose, acide D – glucuronique) et d'une teneur en protéines. On le trouve sous forme d'un sel mixte de calcium, de magnésium et de potassium d'un polysaccharide acide (Estevinho et Rocha, 2018).

II.4.2.Lipides

Les lipides sont un groupe de composés divers qui ont la propriété d'être solubles dans les solvants organiques, mais insolubles dans l'eau en raison de leur faible polarité. Ils sont classés comme les acylglycérols et les vitamines solubles dans l'huile. Les lipides peuvent également être utilisés comme support pour les composés lipophiles, par exemple dans la production de liposomes (Fang et Bhandari, 2012).

II.4.3. Protéines

Les protéines sont des polymères biologiques formés d'unités plus petites appelées acides aminés. Les chaînes d'acides aminés donnent lieu à une variété de structures générales différentes : protéines fibreuses, enroulées aléatoirement et globulaires. Ce sont de bons choix pour être utilisés comme matériaux muraux, notamment dans la microencapsulation par pulvérisation-séchage, car ils ont la capacité de former des gels thermiquement permanents au-dessus de 70°C (**Bartkowiak et al., 2017**).

Ainsi, pour sélectionner la protéine ou la combinaison appropriée comme matériau de paroi, certains facteurs doivent être pris en compte. Par exemple, il est important de connaître les caractéristiques physico-chimiques spécifiques des protéines à utiliser. Il s'agit de la dénaturation thermique et des températures de transition, des points isoélectriques, des sensibilités aux ions monovalents ou multivalents, ainsi que de la susceptibilité à des réactions enzymatiques ou chimiques spécifiques de réticulation ou de dégradation (**Estevinho et Rocha, 2018**).

Les caséines sont un groupe de protéines qui constituent 80 % des protéines du lait. Les principales caséines sont l'alpha s1, l'alpha s2, la caséine Béta qui ont une structure ouverte et flexible et sont constituées de segments hydrophiles et hydrophobes. Ils ont de nombreuses propriétés fonctionnelles, comme le moussage, l'épaississement, l'émulsification, la texture, le stabilisant, l'auto-assemblage, une excellente capacité de gélification et de rétention d'eau dans des conditions définies. Par conséquent, ces propriétés physiques et leur comportement dans les caséines individuelles et les micelles de caséine en font de bons candidats pour le matériau de paroi des microcapsules (**Ranadheera et al., 2016**).

Une autre protéine utilisée est la gélatine, produite à partir des collagènes par destruction de leurs structures secondaires et supérieures. Le collagène est obtenu à partir des os et de la peau des porcs et des bovins. Dans l'industrie, il existe deux formes de production de gélatines ; l'une est par traitement acide, produisant de la gélatine de type A, et l'autre, de type B, par traitement alcalin. La gélatine est un mélange hétérogène de polypeptides de 300 à 4000 acides aminés chacun, conformant une structure en hélice toutes les trois unités dans toutes les chaînes, présentant la glycine, puis la proline et la 4- hydroxyproline comme résidus courants (**Bartkowiak et al., 2017**).

CHAPITRE II

II.5. Nouveaux polymères utilisés pour l'encapsulation

Dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique, les produits « nouveaux » sont ceux qui n'étaient pas utilisés en quantités significatives avant le 15 mai 1997 pour l'alimentation humaine dans l'union européenne, conformément au Règlement (CE) N° 258/1997. Ces produits doivent répondre à une ou plusieurs exigences. Premièrement, les aliments ou les ingrédients alimentaires doivent avoir une structure moléculaire primaire nouvelle ou intentionnellement modifiée et ils peuvent être des micro-organismes, les champignons ou les algues, les légumes ou les ingrédients obtenus à partir de ceux-ci, et ils n'impliqueront pas de risque pour la santé (**Parlamento Europeo, 2009**).

❖ Mucilage

Le mucilage est un polysaccharide de haut poids moléculaire qui se comporte comme un polyélectrolyte. Il est présent dans une variété de plantes telles que le nopal, le chia, l'Aloe vera et le plantago, et il a été utilisé comme matériau support pour les processus de microencapsulation (**Kaewmanee et al., 2014**).

❖ FucoPol

Le FucoPol est un exopolysaccharide qui a été récemment testé comme matrice d'encapsulation dans les techniques de microencapsulation par pulvérisation afin de protéger l'acide gallique et l'huile essentielle d'origan. Le FucoPol en tant que matériau de paroi a préservé l'activité antioxydante des composés bioactifs après le processus de microencapsulation, raison pour laquelle il pourrait être suggéré comme un matériau de paroi intéressant et prometteur pour une utilisation comme agent d'encapsulation de composés polyphénoliques (**Lourenço et al., 2017**).

❖ Inuline

L'inuline est un polymère constitué de chaînes linéaires de groupes fructosyle liés par des liaisons glycosidiques β -2, 1, dont l'extrémité réductrice est terminée par un α -D-1, 2 groupe cyclique glucopyranoside. En général, les inulines dérivées de plantes ont des chaînes contenant 2 à 100 unités ou plus de fructose (**Bartkowiak et al., 2017**).

❖ Zéine

La zéine est une protéine de stockage obtenue à partir de graines de maïs ou de maïs (*Zea mays* L.). Elle représente 35 à 60 % des protéines totales présentes dans le maïs. La zéine

CHAPITRE II

commerciale est séparée de la farine de gluten de maïs, lors de la mouture et sous forme d'un mélange d'au moins quatre types de protéines : alpha -, beta -, gamma -, sigma - . Chaque protéine possède une séquence d'acides aminés, un poids moléculaire et des propriétés de solubilité différents (Bartkowiak et al ., 2017).

II.6. Procédés d'encapsulation

Toutes les techniques employées dans le processus d'encapsulation dans l'industrie alimentaire sont classées comme suit (Munin et Edwards-Lévy, 2011) :

- **Méthodes physiques** : pulvérisation, enrobage en lit fluidisé, sphéronisation par extrusion, extrusion centrifuge, enrobage en tambour, séchage en tambour, lyophilisation et procédés utilisant des fluides supercritiques.
- **Méthodes physico-chimiques** : refroidissement par pulvérisation, enrobage à chaud, gélification ionique, extraction par évaporation de solvant, coacervation simple ou complexe.
- **Méthodes chimiques** : polycondensation interfaciale, polymérisation *in situ*, polymérisation interfaciale et réticulation interfaciale.

II.7. Techniques d'encapsulation des composés phénoliques

II.7.1. Encapsulation par pulvérisation (Spray Drying)

Cette technique est la technique d'encapsulation la plus couramment utilisée en raison de ses nombreux avantages tels que son faible coût, bonne qualité du produit final et une mise à l'échelle facile (Gonzalez-Barrio et al., 2010 ; Ezhilarasi et al., 2013).

Le matériau du noyau et des parois est préparé par mélange, puis leur mélange est passé à travers une buse ou un rouet de séchoir par pulvérisation dans une chambre chaude où le mélange est atomisé. Au contact de l'air chaud, le solvant s'évapore et le matériau de la paroi se solidifie autour du matériau du noyau. Les capsules obtenues se présentent sous forme de poudre et tombent au fond du dispositif (Fang et Bhandari, 2010) (Figure 10).

Le séchage par pulvérisation est une technique d'encapsulation pratique en raison de sa capacité à encapsuler de nombreux composants. Minéraux et vitamines, saveurs et couleurs et quelques graisses ne constituent qu'une partie du tout. Ils assurent la protection des matériaux encapsulés (Pillai et al., 2012). Pendant la préparation, un mélange de matériaux de paroi et de noyau est réalisé et donc le matériau du mur doit être soluble dans l'eau (Fang et Bhandari, 2010).

CHAPITRE II

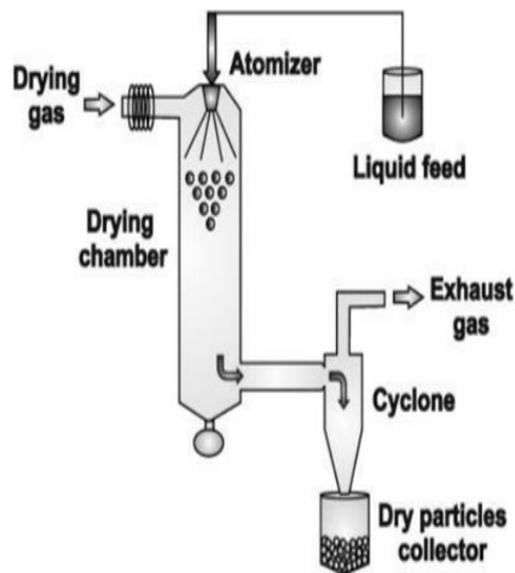


Figure 10: Diagramme schématique du séchage par pulvérisation (Sosnik et Seremeta, 2015).

II.7.2. Lyophilisation (freeze drying)

La lyophilisation, est une technique appelé aussi cryodessiccation (Oetjen et Haseley, 2004), l'un des procédés qui a pour but de solidifier les composés en cristaux de glace, qui sont après évaporés dans les chambres à vide. L'eau résiduelle est éliminée par désorption, désignée aussi avec le terme de séchage secondaire. La transformation des cristaux de glace en vapeur produit de structures poreuses ce qui conduit à une réhydratation efficace du produit en poudre (Fang et Bhandari, 2010) (Figure 4).

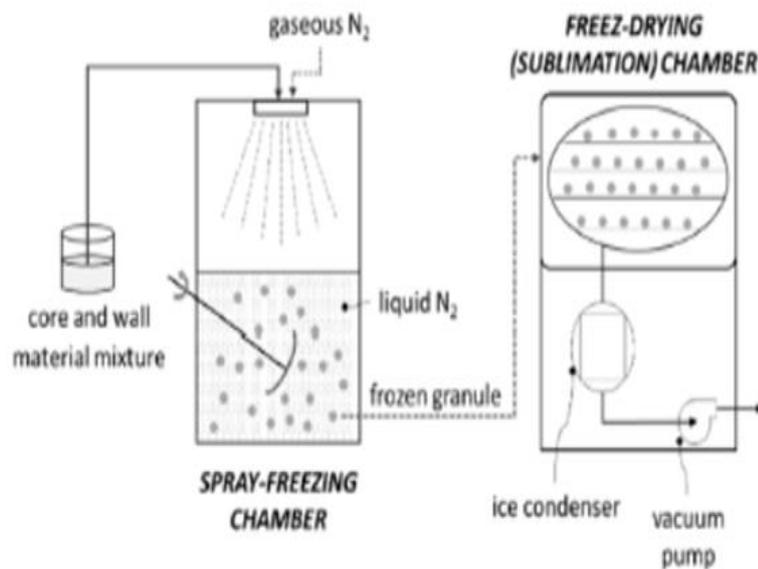


Figure 11 : Schéma de procédure d'encapsulation par lyophilisation (Grgić et al., 2020).

CHAPITRE II

Dans le but d'encapsuler les arômes et d'autres substances volatiles, tout en déshydratant les matériaux fragiles à haute température et instables dans les solutions aqueuses cette méthode a été développée. Les majeurs inconvénients de la cryodessiccation sont sa période prolongée de déshydratation et ses coûts économiques et énergétiques élevés par rapport à la pulvérisation (Mishra, 2015).

II.7.3. Encapsulation par coacervation

Le principe de la technique d'encapsulation par coacervation est la séparation des phases polyélectrolytiques de la solution et la formation de coacervat autour du matériau central. Le polyélectrolyte peut être autonome ou sous forme de mélange (Ezhilarasi et al., 2013).

Le nombre de polymères utilisés détermine le type de coacervation, ce qui signifie que lorsque vous utilisez un seul type de polymère la coacervation est simple, tandis que la coacervation complexe comprend l'utilisation d'un mélange de polymères comme matériau de paroi.

Pour améliorer la fermeté et la stabilité du matériau du mur, des agents de réticulation chimique ou enzymatique peuvent être utilisés (Ezhilarasi et al., 2013 ; Fang et Bhandari, 2010 ; Jia et al., 2016). Les interactions électrostatiques de l'agent de réticulation favorisent la formation de coacervats.

Les agents doivent être suffisamment puissants pour induire des interactions électrostatiques, mais en même temps l'interaction ne doit pas être trop importante pour empêcher les précipitations (Oancea et al., 2018). La coacervation est une technique prometteuse qui permet une haute efficacité d'encapsulation du matériau de base et une libération contrôlée. Mais l'inconvénient est que les capsules résultantes ne sont pas stables dans les solutions aqueuses et ont tendance à s'agglomérer. En outre, la technique et le procédé lui-même sont coûteux et sensibles au pH (Fang et Bhandari, 2010 ; Munin et al., 2011).

❖ Coacervation complexe

La coacervation complexe consiste en une séparation d'une solution de deux macromolécules en deux phases liquides. La phase la plus concentrée est la phase coacervée, l'autre phase étant la solution d'équilibre (Renard et Reddy, 2007).

Le principe de cette méthode est basé sur la désolvation partielle de deux colloïdes et

CHAPITRE II

leur agrégation par abaissement du pH. La coacervation complexe semble par ailleurs être une technique très intéressante de la microencapsulation, permettant d'atteindre des taux d'encapsulation élevés (**Gouin, 2004**).

L'encapsulation par coacervation complexe est une technique déjà employée dans l'industrie alimentaire afin de protéger des ingrédients fonctionnels tels que les vitamines, les antioxydants et les acides gras (**Champagne et Fustier, 2007**).

Ce procédé de microencapsulation par coacervation complexe se déroule de la façon suivante (voir figure 2) :

- Dans un premier temps, le produit à encapsuler (sous forme liquide ou solide) est dispersé dans une solution aqueuse contenant les deux polymères (phase a). (**Richard et Benoit, 2000**).
- Dans un deuxième temps, la coacervation est induite par un ajustement du pH de la solution, de façon que les charges positives du premier polymère équilibrent les charges négatives du second (phase b). L'attraction électrostatique des deux polyélectrolytes provoque l'apparition d'un coacervat mixte (**Richard et Benoit, 2000**).
- Dans un troisième temps, les gouttelettes de coacervat formé viennent s'adsorber (phase c) à la surface de la matière active à encapsuler et former un enrobage continu (phase d). Finalement, cet enrobage est consolidé par réticulation (phase e) des macromolécules constitutives du coacervat (**Richard et Benoit, 2000**).

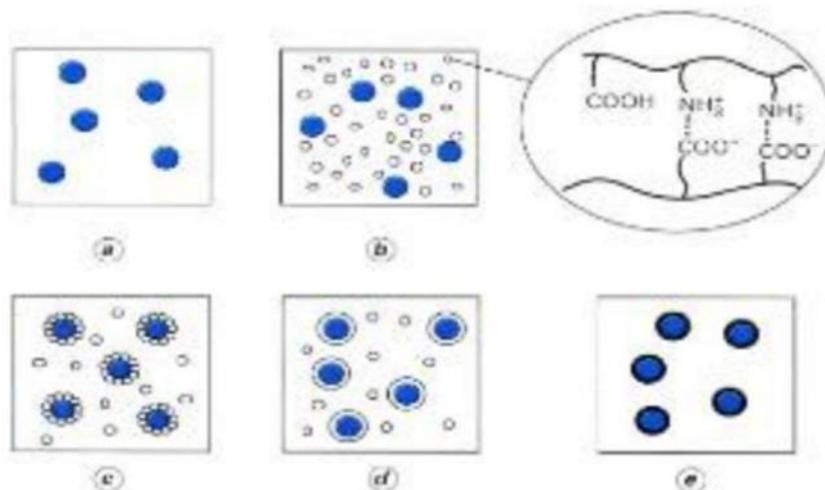


Figure 12 : Schéma de principe du procédé de microencapsulation par coacervation complexe (**Richard et Benoit, 2000**).

❖ Coacervation simple

La coacervation simple consiste en les répulsions polaires et apolaires entre deux solutés dont l'un doit être un polymère (**Lazko et al., 2004 ; Weib et al., 1995**).

La Coacervation simple est influencée par des facteurs tels que la température, le pH, la force ionique et la structure des macromolécules. Par illustration, au moment où le pH est ajusté à une valeur similaire du point isoélectrique (pI) de la gélatine à basse force ionique, la charge nette de la gélatine est équilibrée. Les molécules se séparent et se sédimentent pour créer des microcapsules (**Schmitt et al., 1998**).

Les étapes de ce procédé sont les mêmes à celles décrites pour la coacervation complexe. Les particules obtenues sont généralement des microcapsules. Cependant, dans certains cas ce procédé permet d'obtenir des microsphères. C'est le cas lorsque la proportion de substance active est faible par rapport au volume du coacervat. La taille des microparticules obtenues ainsi que la teneur en matière active sont semblables à celles résultant du procédé par coacervation complexe (**Richard et Benoit, 2000**).

II.7.4. Émulsion

L'émulsion peut être définie comme une technologie généralement appliquée pour l'encapsulation de bioactifs dans des solutions aqueuses. Ces solutions peuvent être employées directement à l'état séchées ou liquide pour former des poudres (par exemple, par séchage par pulvérisation) après l'émulsification, constituant ainsi une partie intégrante du processus d'encapsulation. Une émulsion se compose essentiellement d'au moins deux liquides non miscibles, généralement de l'huile et de l'eau, avec l'un des liquides dispersé sous forme de petites gouttelettes sphériques dans l'autre (**Freiberg et al., 2004**). Dans les systèmes alimentaires, les diamètres des gouttelettes varient typiquement de 0,1 à 100 µm (**McClements et al., 2009**). Les émulsions peuvent être catégorisées selon l'organisation spatiale des phases huile et eau. Un système où des gouttelettes d'huile sont dispersées dans une phase aqueuse est nommé émulsion huile-dans-eau (H/E), tandis qu'un système où des gouttelettes d'eau sont dispersées dans une phase huileuse est appelé émulsion eau-dans-huile (E/H). Par ailleurs, des systèmes simples H/E ou E/H, de divers types d'émulsions multiples peuvent être développés, tels que les émulsions huile-dans-eau-dans-huile (H/E/H) ou eau-dans-huile-dans-eau (E/H/E) (**Benichou et al., 2004; Vander Graaf et al., 2005**).

II.7.5. Polymérisation *in situ*

CHAPITRE II

La technique de polymérisation *in situ*, couramment employée pour la fabrication de nanocomposites, consiste à émulsifier les monomères, principalement des composés vinyliques et acryliques comme le styrène ou le méthacrylate de méthyle, dans une phase aqueuse en présence d'un surfactant approprié. Une fois lancée, la réaction de polymérisation produit un polymère insoluble dans l'eau qui prend la forme de microsphères (**Vandamme, 2007**). Un récent article explore la possibilité d'encapsuler la quercétine par polymérisation *in situ* et analyse l'incidence des paramètres de réaction. Il met en lumière l'effet de la présence de quercétine dans la solution de méthacrylate de méthyle sur la cinétique et la qualité de la polymérisation, tandis que l'acide ascorbique favorise cette réaction et limite l'oxydation de la quercétine immobilisée (**Bernardy, 2010**).

II.7.6. Extrusion

Encapsulation par extrusion a été brevetée la première fois en 1957 (**Swisher, 1957**) et ensuite développée par le même groupe. A ce stade, les huiles d'agrumes étaient mélangées à des solides de sirop de maïs et de la glycérine, puis chauffées à 125°C à l'aide de vapeur. Ce mélange ensuite introduit dans une chambre pressurisée par de l'azote et extrudé dans un liquide déshydratant tel que l'alcool isopropylique. Après solidification, le matériau était fragmenté en petits morceaux de 1 mm et séché sous vide. Par la suite, plusieurs paramètres influencent la qualité des microcapsules notamment l'équivalent en dextrose du sirop de maïs, la teneur en émulsifiant et en huile aromatisée (**Crocker et Pritchett, 1978**).

Cette technique se distingue comme étant la plus douce parmi toutes les méthodes de la microencapsulation, car elle évite l'utilisation de températures élevées, préservant ainsi l'intégrité des composés bioactifs (**Chew et Nyam, 2016**).

Son principe repose sur le passage des composés bioactifs mélangés avec le polymère de la paroi à travers une buse ou une aiguille d'extrusion, formant ainsi une goutte qui chute dans une solution de calcium. Cette réaction entraîne une gélification ionique, capturant ainsi les composés centraux. L'extrusion, par sa polyvalence, peut être réalisée avec des équipements sophistiqués comme l'Encapsulateur Buchi®, ou simplement avec une seringue, munie ou non d'une aiguille d'extrusion, plongée dans un bain de calcium (voir figure 13) (**Macías-Cortés et al., 2019**).

Cette méthode présente plusieurs avantages notamment: elle est facile à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire, les capsules obtenues ont une longue période de conservation, la capacité à encapsuler une large gamme de composants hydrophiles ou

CHAPITRE II

hydrophobes. Par contre à un inconvénient majeur qui est le coût élevé et la difficulté du passage à un échelle de production plus grande (Jia *et al.*, 2016).

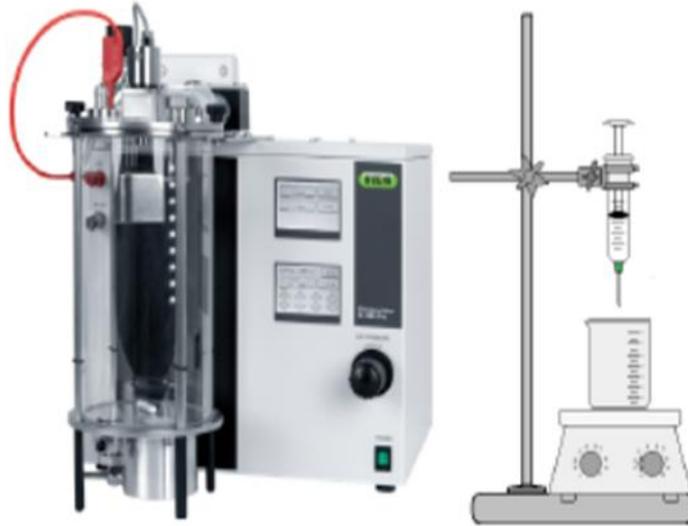


Figure 13: Buchi ® équipement pour la microencapsulation par extrusion et l'extrusion artisanale de microcapsules (Macías-Cortés *et al.*, 2019) .

II.8. Domaines d'application de l'encapsulation

II.8.1. Domaines pharmaceutiques

La technique d'encapsulation trouve une application primordiale dans le secteur pharmaceutique/biomédical pour assurer une administration contrôlée et durable de médicaments (Langer, 1990 ; Chowdary *et al.*, 2006), la libération contrôlée des médicaments et l'amélioration de la stabilité et le masquage des saveurs (Mendanha *et al.*, 2009). Ce système d'administration de médicaments ouvre la voie au remplacement d'agents thérapeutiques (qui ne sont pas pris par voie orale aujourd'hui comme l'insuline) (Naha *et al.*, 2008), la thérapie génique (Ross *et al.*, 2000) et l'utilisation de vaccins pour traiter le SIDA (McMahon *et al.*, 1990 ; Marx *et al.*, 1993), le diabète (Maria-Engler *et al.*, 2001) et les tumeurs (Hao *et al.*, 2005 ; Zhang *et al.*, 2007).

Dans une étude qui a été réalisée par Chen *et al.* (2014), ils ont créé des microcapsules associant la doxorubicine et de l'héparine pour une thérapie anticancéreuse synergique. En appliquant la microencapsulation pour but de protéger les tissus sains des effets toxiques de la doxorubicine. Le chitosane est un polymère chargé positivement a été employé pour former des capsules multicouches contenant de l'héparine, visant à protéger ce dernier de l'héparanase pour faciliter l'administration intracellulaire. Par conséquent les microcapsules ainsi

CHAPITRE II

obtenues étaient stables en présence d'héparanase et qu'elles ont une action synergique contre les cellules cancéreuses pulmonaires humaines (A549) (**Chen et al., 2014**).

Jańczyk et al. (2010), ont utilisé une méthode de "nez électronique" pour identifier la microencapsulation destinée à masquer le goût amer des principes actifs pharmaceutiques (API), particulièrement les deux médicaments l'ibuprofène et la roxithromycine fréquemment employés en tant qu'anti-inflammatoire non stéroïdien et antibiotique respectivement. Leurs résultats ont mis en évidence des différences significatives entre les profils chimiques obtenus à partir des mesures de solutions d'API pure et ceux des solutions d'API encapsulées avec des additifs masquant le goût. De plus, le caractère des changements observés suite à la microencapsulation était similaire pour les deux types d'API (**Jańczyk et al., 2010**).

II.8.2. Domaine cosmétique

L'industrie cosmétique investit dans des technologies innovantes et des avancées scientifiques pour répondre aux attentes croissantes des consommateurs, qui recherchent des produits naturels, sûrs et efficaces (**Kolar et al., 2009 ; Mukherjee et al., 2011**). Cette demande stimule le développement de nouveaux produits cosmétiques formulés avec des ingrédients naturels et nutraceutiques (**Patravale et Mandawgade, 2008**).

La microencapsulation a connu un impact mondial sur le marché cosmétique à la fin des années 1980, lorsque Kanebo Ltd. au Japon a développé des tissus parfumés grâce à cette technologie (**Wang et al., 2009**). Aujourd'hui, les techniques de microencapsulation sont utilisées pour créer un système de libération de composés actifs dans certaines formulations cosmétiques (**Patravale et Mandawgade, 2008**). Les principales méthodes industrielles de microencapsulation des arômes incluent la pulvérisation et l'extrusion, tandis que la lyophilisation, la coacervation et les techniques d'adsorption sont également utilisées à des fins industrielles. L'aspect le plus crucial de la microencapsulation pour l'industrie réside dans sa facilité de mise à l'échelle. Comprendre comment les variables de processus et les paramètres clés influencent une technique de microencapsulation spécifique est essentiel pour ajuster la production du laboratoire à l'industrie (**Madene et al., 2006**). Plusieurs études examinent l'impact des différentes variables de processus sur les propriétés finales des microparticules produites par la microencapsulation par pulvérisation. Cette technologie offre l'avantage de produire des microcapsules de manière simple, rapide et continue, avec des coûts de traitement relativement bas et des équipements disponibles (**Ré, 1998**).

Li et al. (2005) ont exploré les impacts de la polymérisation UV sur l'application

CHAPITRE II

d'une finition parfumée encapsulée sur du coton. Les résultats ont prouvé une elongation notable de la rémanence aromatique jusqu'à 50 cycles de lavage, comparativement à seulement 25 cycles avec la méthode de polymérisation habituelle. En traitant le coton avec la capsule aromatique sélectionnée, conjointement à une résine UV, et en procédant à une polymérisation dans des conditions optimales, il a été possible de garantir une persistance aromatique sur 50 cycles de lavage.

II.8.3. Domaine de l'industrie alimentaire

En ce moment, un mouvement vers un mode de vie plus sain se développe avec une prise de conscience croissante des consommateurs sur leur alimentation et les bienfaits de certains ingrédients pour la santé. Les aliments "fonctionnels" innovants, souvent enrichis en ingrédients bénéfiques pour la santé, offrent une solution unique pour la prévention des maladies par l'alimentation. Pourtant, l'ajout d'ingrédients pour améliorer la valeur nutritionnelle des produits alimentaires peut affecter leur goût, couleur, texture et arôme (**Kirby et al., 1991 ; Chiu et al., 2007**).

De plus, ces ingrédients peuvent se dégrader lentement, perdre leur efficacité ou devenir dangereux à cause des réactions d'oxydation. Ils peuvent aussi interagir avec d'autres composants présents dans les aliments, limitant ainsi leur biodisponibilité. Pour surmonter ces défis, la microencapsulation est utilisée. Cette technologie permet le masquage efficace du goût, de l'odeur et de la couleur, elle offre aux entreprises alimentaires la possibilité d'incorporer des minéraux, vitamines, arômes. De plus, la microencapsulation simplifie le processus de fabrication en convertissant les liquides en poudre solide, réduisant ainsi les coûts de production grâce à l'utilisation d'équipements de manipulation de poudre à faible coût. Les microcapsules également préservent les matériaux fragiles et sensibles pendant le traitement et l'emballage, stabilisant ainsi la durée de vie des ingrédients actifs (**Vasistha, 2008**).

Champagne et ses collègues (2005) ont examiné les effets de la microencapsulation par la technique de séchage par pulvérisation sur la stabilité des bactéries probiotiques dans la crème glacée. Récemment, plusieurs variétés de crèmes glacées fonctionnelles ont été développées en incorporant des bactéries probiotiques. Cependant, les conditions de traitement et de conservation influent sur la survie des bactéries probiotiques (**Champagne et al., 2005**). Ainsi, la microencapsulation a été adoptée afin d'améliorer la viabilité des bactéries probiotiques (**Sheu et al., 1993**). Les résultats ont démontré que les bactéries probiotiques

CHAPITRE II

encapsulées affichaient des taux de survie supérieurs à ceux de la culture non encapsulée.

Burin et al. (2011) ont étudié la stabilité des anthocyanes encapsulés dans divers agents porteurs dans un système de boisson gazeuse isotone. Les anthocyanes, des pigments hydrosolubles d'origine végétale, sont couramment utilisés comme colorants dans l'alimentation et les boissons en raison de leur puissance colorante élevée, de leur faible toxicité et de leur grande solubilité dans l'eau (**Ersus et Yurdagel, 2007**). De nombreuses recherches ont également souligné leurs propriétés antioxydantes et anticancéreuses (**Wang et Xu, 2007 ; De Rosso et al., 2008**). Toutefois, les anthocyanes sont sujets à l'instabilité et peuvent être dégradés en composés incolores par divers facteurs tels que le pH, la température, la lumière, l'oxygène et la composition de l'aliment (**Wang et Xu, 2007**). Ainsi, la microencapsulation a été employée pour accroître leur stabilité (**Giusti et Wrolstad, 2003**).

***Chapitre III : Domaines
d'application des composites
phénoliques encapsulés par
des différents techniques***

III.1.Séchage par pulvérisation (Spray drying)

L'étude réalisée par **Feihrmann et al. (2024)**, a exploré l'extraction assistée par ultrasons de composés bioactifs de feuilles de *Tradescantia zebrina* et l'encapsulation ultérieure de l'extrait par séchage par pulvérisation. Les conditions d'extraction optimales pour les teneurs en composés phénoliques et en anthocyanes correspondaient à 6,25 minutes, 60°C et 20% d'amplitude. Cette étude a révélé que Les microparticules obtenus par la technique de séchage par pulvérisation, ont montré une efficacité d'encapsulation de 98%, une hygroscopique de 7,5%, une teneur en phénol totaux de 92,25 mg de GAE /g d'extraits et une teneur en anthocyanes de 0,014 mg de cyanidine - 3 - glucoside /g. La taille des particules formées variait de 7 à 100 nm, et l'analyse FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) a prouvé la présence de composés bioactifs dans l'échantillon. Les images SEM (Scanning Electron Microscope) ont montré l'efficacité du processus d'encapsulation. Des différences ont été observées dans les paramètres de couleur L, a * et b *. Concernant l'évaluation sensorielle, la concentration des composés bioactifs à la fin de la digestion *in vitro* sont restés suffisants pour apporter des bénéfices au consommateur. Ainsi, l'extrait encapsulé de *Tradescantia zebrina* est une alternative efficace aux colorants artificiels utilisés dans l'industrie alimentaire et peut enrichir les aliments avec d'autres composés bioactifs (**Feihrmann et al., 2024**).

Lors de l'étude réalisée par **Baltrusch et al. (2022)** sur la microencapsulation par séchage par atomisation d'extraits de thé en utilisant de l'amidon vert, de l'alginate ou de la carraghénane comme matériaux porteurs, les auteurs ce sont concentrés sur la préservation des caractéristiques antioxydantes des composants bioactifs du thé après encapsulation et sur la caractérisation des polymères glucidiques recyclés comme matériaux de support. L'industrie du thé génère de nombreux sous-produits qui pourraient être utilisés pour produire et incorporer des extraits de thé bioactifs. Le thé est un produit largement utilisé dans les applications nutraceutiques, cosmétiques et/ou cliniques. Cependant, la sensibilité aux facteurs externes est un inconvénient majeur freinant son utilisation. Cette étude porte sur la mise en œuvre et la caractérisation des systèmes d'administration de biopolymères adaptés à base d'amidon, de carraghénane ou d'alginate, sous forme de microencapsulation, pour stabiliser et protéger les extraits de thé grâce à des formulations innovantes enrobées de glucides fins. Ces extraits ont été séchés par pulvérisation et microencapsulés dans des matériaux de support recyclés (alginate, carraghénane ou amidon). Les rendements des

produits variaient de 55 à 58%. Des efficacités élevées de microencapsulation (60 à 93 %) et de chargement ont été obtenues (65 à 84 %). La capacité antioxydante variait de 32 à 46 g Equivalent Trolox/ 100 g d'extrait, dans différents systèmes de support (**Baltrusch et al. 2022**).

Le travail de **Rohini et al. (2024)** a étudié les paramètres d'optimisation de processus d'encapsulation de poudre de jus de citron séché par pulvérisation encapsulée pour améliorer et augmenter la biodisponibilité de la teneur en vitamine C. Dans cette étude, la maltodextrine a été utilisée comme matériau de support dans les techniques de séchage par pulvérisation à différents niveaux de concentration de 15 %, 20% et 25 %, pour enrober les jus de fruits, réduire le caractère collant et produire de gros quantités de jus de fruits en poudre. Dans cette méthode, les températures d'entrée variaient de 160 à 190°C tandis que les températures de sortie sont comprises entre 90 et 110°C. Les propriétés physicochimiques des poudres de jus de fruits séchés par pulvérisation ont été analysées afin d'améliorer également le contenu nutritionnel comme la durée de conservation. Le rendement en poudre de jus de citron séché par pulvérisation variait de 121,56 g à 221,72 g, selon la concentration de maltodextrine. La poudre de jus de citron séché par pulvérisation contient 4,7% à 5,7% d'humidité, 0,2141 à 0,2795 aw d'activité de l'eau, 14,28% à 17,64% d'hygroscopique, 91,23 g /100 g à 93,26 g /100 g de glucides et de 138,32 mg /100g à 192,43 mg /100 g de vitamine C (**Rohini et al., 2024**).

L'étude réalisée par **Bergesse et al. (2023)** a été portée sur la caractérisation et la microencapsulation des polyphénols des pellicules de graines de soja en utilisant la technique de pulvérisation, tout en examinant leurs propriétés physico-chimiques et sa stabilité lors du stockage. La maltodextrine (MD) a été choisie comme polymère encapsulant en raison de son coût économique, de son absence de goût et d'odeur, de sa capacité à résister à l'oxydation, et de sa faible viscosité même à haute concentration solide (**Loi et al., 2020**). Ce procédé est économique, reproductible et facile à mettre à l'échelle industrielle de microencapsulation c'est pour cette raison il est largement utilisé dans le domaine alimentaire (**Asensio et al., 2015**). Les résultats obtenus par **Bergesse et al. (2023)**, indiquent que les microcapsules produites et qui contiennent 30% de la maltodextrine (S30), ont présenté une meilleure efficacité d'encapsulation (EE) de 95,09%, car le degré de réduction des polyphénols était plus prononcé à la surface qu'à l'intérieur des microcapsules, ce qui a entraîné une diminution du ratio de la surface polyphénolique (SP)/la teneur totale en

polyphénolique (TP), par rapport aux microcapsules contenant 10% (S10) et 20% (S10) de maltodextrine (MD) (Bergesse et al., 2023). Les mêmes résultats ont été obtenus par Vidović et al. (2014) et Lorenzoni-Nunes et al. (2015) pour la microencapsulation de polyphénol provenant de *Satureja montana* et *Ilex paraguariensis*.

III.2. Lyophilisation (freeze-drying)

Lors de l'étude de Gheonea et al. (2021) réalisée sur la Microencapsulation de lycopène extrait de peaux de tomates par coacervation complexe et lyophilisation, les chercheurs ont développés des microparticules de lycopène à partir de pelures de tomates, car elles sont considérées comme une source riche de lycopène avec des valeurs variant entre 20 et 100 µg/g (Souza et al., 2018), et grâce à ces effets protecteurs contre les maladies cardiovasculaires chroniques et plusieurs types de cancer (Kulczyński et al., 2017 ; Singh et al., 2017). Les polymères utilisés dans cette étude sont l'isolat de protéine de lactosérum (Whey Protein Isolate, WPI) et la gomme d'acacia. Les extraits des pelures de tomates obtenus par ultrason ont présenté 72% de lycopène, et une efficacité d'encapsulation mesurée à 83,6%. Les microparticules constituées d'isolat de protéines de lactosérum et de gomme d'acacia ont une activité antioxydante de 2,15 mMol Equivalent Trolox/g de poids sec (DW) avec une conservation de 63% de leur teneur en lycopène après 14 jours de stockage à 4°C dans l'obscurité avec 27,34 mg de lycopène/g de poids sec (DW) de poudre obtenue. L'intégration de ces microparticules dans des échantillons de vinaigrette a provoqué une augmentation de leur activité antioxydante et elles ont montré un comportement rhéologique typique d'un matériau solide. Par conséquent, la microencapsulation a préservé la stabilité du lycopène contre les influences chimiques, conservant ainsi ses qualités fonctionnelles pour diverses applications dans l'industrie alimentaire (Gheonea et al., 2021).

Dans le but de comparer l'efficacité de la microencapsulation des anthocyanines extraites de l'hibiscus (*Hibiscus sabdariffa* L.), Nguyen et al. (2022) ont testé deux méthodes de séchage. La première technique de séchage est la pulvérisation, elle est employée pour l'encapsulation d'ingrédients alimentaires sensibles à la chaleur, en raison que le processus de séchage est très rapide (Angel et al., 2009). La deuxième technique de séchage est la lyophilisation ; est une technique coûteuse à cause de son fonctionnement prolongé (24 à 48 heures), de son équipement complexe et de sa consommation énergétique élevée (Rezvankhah et al., 2020). Les résultats obtenus en termes d'efficacité d'encapsulation ont

montré que l'efficacité d'encapsulation a été moins importante avec la lyophilisation avec des taux allant 43,6% à 55,4%, que celle obtenue avec le séchage par pulvérisation avec des valeurs comprises entre 83,0 et 95,7 % (Nguyen et al., 2022).

III.3.Emulsion

L'étude réalisée par Ferreira et al. (2019) a développé l'influence des méthodes d'émulsification et des paramètres de séchage par pulvérisation sur la microencapsulation de l'oléorésine de curcuma. Dans cette étude l'influence de la formulation de l'émulsion et des méthodes de séchage par pulvérisation sur l'efficacité d'encapsulation de l'oléorésine de curcuma a été évaluée. Les matériaux de paroi utilisés étaient la maltodextrine DE 10 et la gélatine bovine (240 Bloom). Les méthodes d'émulsification incluaient l'homogénéisation à cisaillement élevé avec et sans émulsifiant, ainsi que la sonication. Les résultats ont montré que la sonication produisait des émulsions plus stables avec des gouttelettes plus petites. La formulation optimale comprenait 26% de maltodextrine et 0,6% de gélatine pour 100 g d'émulsion. Les conditions de séchage par pulvérisation optimales étaient une température de l'air de 160°C, un débit d'air d'atomisation de 420 L/h, et un débit d'alimentation de l'émulsion de 6 mL/min. Les résultats de l'efficacité d'encapsulation montrent que la valeur la plus élevée (77,18%) est obtenue à 160°C avec un débit d'air de 418 L/h et un débit d'émulsion de 5 mL/min, tandis que des valeurs inférieures (<5%) sont observées à des températures plus basses comme 130°C et des débits d'air plus élevés de 536 L/h. En général, des températures plus élevées semblent favoriser une meilleure efficacité d'encapsulation. La teneur en eau varie entre 2,72% et 7,61%, les valeurs les plus basses étant généralement associées à des températures plus élevées, bien que des débits d'émulsion plus élevés tendent à l'augmenter. Quant à la solubilité, elle varie de 84,56% à 98,85%, les meilleures conditions étant 190°C, 536 L/h et 2 mL/min. En conclusion, les conditions optimales semblent être une température de séchage modérée à élevée (160-190°C), un débit d'air d'atomisation moyen (autour de 418 L/h) et un débit d'émulsion moyen (5 mL/min), offrant un bon compromis entre une efficacité d'encapsulation élevée, une faible teneur en eau et une bonne solubilité. En conclusion, l'étude souligne l'importance cruciale de l'optimisation de la formulation de l'émulsion et des conditions de séchage par pulvérisation pour améliorer la stabilité de l'émulsion et l'efficacité d'encapsulation de l'oléorésine de curcuma .

Une autre étude réalisée par Bušić et al. (2018) sur le potentiel des techniques combinées d'émulsification et de séchage par pulvérisation pour l'encapsulation des

CHAPITRE III

polyphénols du romarin (*Rosmarinus officinalis* L.), explore l'encapsulation des antioxydants polyphénoliques des feuilles de romarin en utilisant des techniques combinées d'émulsification et de séchage par pulvérisation. Les isolats de protéines de lactosérum (WPI) servent d'émulsifiants hydrophiles, tandis que les maltodextrines (MDE 10 et 21) sont utilisés comme agents d'enrobage. Des émulsions doubles eau-dans-huile-dans-eau (W1/O/W2) ont été préparées par microfluidisation haute pression, puis séchées par pulvérisation. Les émulsions primaires de polyphénols de romarin et d'huile ont été créées, suivies par les émulsions doubles de polyphénols/huile dans l'eau avec WPI et maltodextrines, avant d'être séchées par pulvérisation. La caractérisation des émulsions, des microcapsules et des microcapsules réhydratées a révélé que le type de maltodextrine et la teneur en protéines n'affectaient pas significativement la taille des particules des émulsions doubles. Des microcapsules sphériques ont été obtenues après séchage par pulvérisation, avec une efficacité d'encapsulation (EE) des polyphénols totaux significativement plus élevée (39,57-42,83%) à une teneur en protéines de 4% WPI, et une EE notable de l'acide rosmarinique de 62,15 à 67,43%. La stabilité et la morphologie des émulsions ont aussi fait l'objet d'une évaluation. Les microcapsules obtenues, encapsulant les polyphénols de romarin, peuvent être facilement incorporées dans divers mélanges secs et utilisées pour la délivrance dans différents produits fonctionnels. Cette étude démontre le potentiel de la combinaison de l'émulsification et du séchage par pulvérisation pour encapsuler efficacement les polyphénols de romarin, offrant une protection et une stabilité améliorées pour des applications alimentaires et nutraceutiques.

L'étude réalisée par **Paulo et al. (2021)** sur la microencapsulation de la propolis par approche d'évaporation de solvant à double émulsion, vise à microencapsuler des extraits de propolis dans des matrices polymériques lipophiles en utilisant différents ratios extrait/polymère (1/4, 1/2 et 3/4) par la technique d'évaporation de solvant en double émulsion. Pour cela, trois polymères ont été étudiés comme matrices d'encapsulation : Poly (D,L-lactide-co-glycolide) (PLGA), Ethylcellulose (EC), et Polycaprolactone (PCL). La méthodologie comprenait l'extraction de la propolis par méthanol, la préparation des microparticules par double émulsion eau/huile/eau (w1/o/w2) et évaporation de solvant, suivie de la caractérisation des microparticules en termes de rendement, morphologie, distribution de taille et efficacité d'encapsulation. Les principaux résultats ont montré un rendement élevé de 80,3%, supérieur aux études précédentes, et une efficacité d'encapsulation des composés antioxydants et phénoliques indépendante du ratio extrait/polymère pour les trois polymères

étudiés. La taille moyenne des particules variait de 5 à 50 µm selon les formulations. La discussion a souligné que les microparticules obtenues protègent les composés bioactifs de la propolis tout en masquant ses propriétés sensorielles désagréables, et que le choix du polymère et du ratio extrait/polymère influence les caractéristiques des microparticules. En conclusion, cette étude fournit des approches prometteuses pour la production de microparticules chargées en extraits de propolis en vue d'une incorporation dans des matrices fonctionnelles, notamment alimentaires, avec une efficacité d'encapsulation élevée et indépendante du ratio extrait/polymère comme résultat important.

Lors de l'étude réalisée par **Carpenter et al. (2019)** sur l'encapsulation de la curcumine dans une émulsion multicouche huile-dans-eau, les chercheurs ont examinés l'effet d'un enrobage monocouche (isolat de protéines de lactosérum/alginate de sodium) sur la stabilité, l'activité antioxydante et les propriétés de libération de la curcumine dans des conditions intestinales simulées sur une période de stockage de 3 semaines. Les polymères utilisés incluent l'isolat de protéines de lactosérum (WPI) et l'alginate de sodium (SA), avec une technique d'encapsulation basée sur une émulsion multicouche préparée par ultrasonication. L'émulsion primaire (PE) contient 0,0022 % de curcumine, 9,99 % d'huile, et 0,9 % de WPI à un pH de 7, tandis que l'émulsion secondaire (SE) contient 0,00108 % de curcumine, 4,90 % d'huile, 0,443 % de WPI, et 0,2 % de SA à un pH de 5. Les principaux résultats montrent une efficacité d'encapsulation de 98,5 % pour l'émulsion primaire après 15 minutes d'ultrasonication et de 99,8 % pour la SE après 60 secondes d'ultrasonication supplémentaire, avec une meilleure stabilité de la SE pendant les 3 semaines de stockage. L'analyse FTIR et la microscopie électronique à balayage confirment la présence de tous les constituants après lyophilisation. L'activité antioxydante de la curcumine encapsulée dans la SE est plus élevée pendant le stockage comparée à la PE et aux autres systèmes testés, avec une libération maximale de 71 % pour la SE et de 63 % pour la PE après 2 heures de digestion simulée. En conclusion, l'émulsion multicouche s'avère être un système porteur efficace pour améliorer la protection et la libération contrôlée de la curcumine, offrant des applications potentielles dans les industries alimentaires et pharmaceutiques.

III.4. Polymérisation *in situ*

Mustapha et al. (2022), ont réalisé une étude systématique des mécanismes réactionnels pour la microencapsulation d'un matériau à changement de phase volatile (PCM) via une polymérisation *in situ* en une étape. La microencapsulation de matériaux à changement de

phase volatile (PCM) est très difficile à atteindre une charge utile et d'excellentes propriétés de barrière. Les travaux antérieurs indiquent que les émulsifiants utilisés dans le processus offrent des propriétés uniques aux microcapsules formulées. Un assortiment des émulsifiants hydrocolloïdes et synthétiques ont été utilisés pour s'attaquer aux mécanismes réactionnels du processus d'encapsulation. Des microcapsules avec des charges utiles exceptionnellement importantes (jusqu'à 95,6 % en poids) ont été produites avec excellente rétention du noyau. Les effets des émulsifiants ont été étudiés et il a été constaté que la qualité des microcapsules est fortement affectée par les groupes fonctionnels situés sur les émulsifiants. Tensions interfaciales et la rhéologie de dilatation interfaciale n'a pas prouvé de corrélation significative avec le type d'émulsifiant, bien que ces facteurs jouent toujours un rôle dans la stabilité de l'émulsion H/E. Il a été indiqué que le résorcinol est l'espèce de dihydroxybenzène la plus stable dans ce processus. Des alternatives au chlorure d'ammonium ont été exploitées, ce qui signifie que le carbonate d'ammonium et le nitrate d'ammonium peuvent également être utilisés avec succès dans ce processus.

L'étude de **Wu et al. (2019)** a développé la microencapsulation et la fonctionnalisation de surface du polyphosphate d'ammonium via polymérisation *in-situ* et réaction photogrisée thiol-ène pour application dans le caoutchouc naturel ignifuge. Pour cela, un nouveau type de polyphosphate d'ammonium microencapsulé (MAPP) avec une enveloppe double couche de cyanurate de triallyle (TAC) / SiO₂ a été synthétisé par polymérisation *in situ*, suivi du thiol – ène réaction photogrisée. Avec une double liaison dans la coque extérieure TAC, MAPP pourrait être utilisé comme ignifugeant très efficace pour le caoutchouc naturel ignifugé (NR) intumescent. MAPP présentait une caractéristique hydrophobe avec un WCA de 101°C en raison de sa coque externe organique, ce qui rend le MAPP bien dispersé dans la matrice NR ainsi et amélioré la compatibilité entre les matrices MAPP et NR. Les composés NR ignifuges intumescents obtenus non seulement excellentes performances ignifuges mais également obtenir une mécanique améliorée propriétés en raison de la présence de réseaux de réticulation 3 D entre la matrice MAPP et NR. Le NR / MAPP les composés présentaient également une bonne résistance à l'eau en raison de la microencapsulation de l'MAPP avec une coque interne en SiO₂ qui fournit une barrière étanche pour MAPP. Ce travail apporte une nouvelle idée pour le développement d'additifs ignifuges à base d'MAPP et explore également leurs applications potentielles dans les systèmes polymères ignifuges intumescents.

III.5. Extrusion

Une étude réalisée par **Vallejo – Castillo et al.** (2020), sur le développement de microcapsules alginate – pectine par extrusion pour encapsulation et libération contrôlée de polyphénols de papaye (*Carica papaya* L.). Les chercheurs ont développés et évalués les microcapsules à base d'alginate et de pectine pour l'encapsulation et la libération contrôlée de polyphénols extraits de la papaye (*Carica papaya* L.).

Le fruit de la papaye contient une grande variété de composés bioactifs, le piège et la libération de ces composés bioactifs restent une étape critique pour le développement de systèmes de stockage et de distribution fonctionnels, stables et rentable, car l'interaction des polymères sur les capsules et les molécules de charge utile peuvent influencer les performances du système de capsule dans des conditions opérationnelles.

Le meilleur rapport alginate : pectine pour l'encapsulation de l'acide gallique était de 55/ 45 et 61/39, atteignant capsules de 6,1 et 28,1 mg GAE /g lorsque l'extrait d'exocarpe de papaye a été encapsulé in situ et en deux étapes.

Les chercheurs ont évalués la version de la charge utile pour la performance des capsules obtenues dans des conditions in vitro simulant des conditions gastro-intestinales, et les résultats obtenues indiquent un effet protecteur accru au pH gastrique et libération ciblée de polyphénols lorsque l'encapsulation in situ est utilisée pour encapsuler l'extrait.

Le travail de Remigio **Pismag et al.** (2023), révèle que l'extrusion réactive Alpha-Amylase améliore la digestibilité des protéines de la farine de quinoa sans saponine tout en préservant sa teneur phénolique totale. Ce travail présente une étude sur l'optimisation d'un procédé intégré en une seule étape exploitant les synergies de l'amylolyse (< 0,42 % alpha-amylase thermostable, à base d'amidon) et extrusion (à différents profils de température) pour améliorer la digestibilité des protéines dans la farine de quinoa sans saponine tout en minimisant les pertes de polyphénols. Le taux de digestion des protéines *in vitro* (vitesse d'épuisement du substrat) et l'extension (pourcentage de substrat digéré à la fin de la réaction) ont été considérablement améliorés à chaque traitement d'extrusion, atteignant un taux de digestion des protéines jusqu'à quatre fois plus rapide et jusqu'à 47% de réduction des protéines résiduelles non digérées à 100°C (dernière température du fût) et 0,36 g /100 g concentration d'alpha- amylase par rapport à la farine native.

Généralement, l'extrusion réactive a réduit la teneur en polyphénols extractibles (libres) et

CHAPITRE III

proanthocyanines non extractibles, mais cet effet a été minimisé à des niveaux inférieurs températures d'extrusion et concentration plus élevée d'alpha-amylase. A l'inverse, l'hydrolysable plus thermorésistant les polyphénols liés ont augmenté dans tous les cas, en particulier dans des conditions d'extrusion difficiles.

Conclusion et perspectives

CONCLUSION

Conclusion et perspectives

Les composés phénoliques sont des constituants alimentaires largement répandus dans règne végétal. Les composés phénoliques comprennent des milliers de composés avec différentes structures chimiques. En raison de leur influence sur les fonctions sensorielles (couleur et astringence), leur analyse dans les aliments et les boissons ont été développées au cours des dernières décennies.

Il est bien connu que les composés phénoliques interagissent avec d'autres macromolécules au cours du processus digestif, telles que les fibres, les lipides, les protéines et les polysaccharides alimentaires, ce qui affecte leur bioaccessibilité.

Pour l'encapsulation de différents composés phénoliques, diverses méthodologies, notamment le séchage par pulvérisation, la lyophilisation, le refroidissement, l'extrusion, le piégeage, la complexation par inclusion et l'émulsification ont été examinées.

L'encapsulation en agroalimentaire consiste à piéger des molécules bioactives généralement sensibles à la température, l'humidité, aux micro-organismes ou d'autres composants du système alimentaire, dans une matrice permettant, une meilleure protection de leur activité biologique, une libération plus contrôlée de ces molécules au cours du temps, une augmentation de la stabilité physique des composés bioactifs, une amélioration du ciblage des ingrédients encapsulés, et une amélioration de la solubilité et de la biodisponibilité. Cette technologie a été souvent utilisée dans le domaine pharmaceutique où les molécules bioactives lorsqu'elles sont ingérées à l'état libre sont libérées ou même dégradées avant d'atteindre la cible due à l'environnement du système digestif

Les biopolymères, ont été largement utilisés comme matériaux de paroi des microparticules pour la protection des composés bioactifs, comme le chitosane, l'alginate de calcium, l'amidon modifié, les protéines de lait, d'autres polysaccharides et les cyclodextrines.

Une preuve de concept de la protection des agents bioactifs par micro/nanoencapsulation a été fournie par différents auteurs, via des systèmes d'administration liposomale, des microémulsions, et des microcapsules biopolymères, suggérant des mécanismes responsables de l'amélioration de la bioactivité.

CONCLUSION

Le rendement et l'efficacité de l'encapsulation peut être influencée par de nombreux facteurs tels que la technique d'encapsulation, les propriétés des matériaux de revêtement et des composés actifs, les interactions entre les composés, etc.

Les différents résultats de recherche rapportés dans ce travail, ont révélés que l'encapsulation offrait une protection significative contre des conditions drastiques telles que l'oxydation et la dégradation thermique, contribuant ainsi à augmenter la durée de conservation du principe actif encapsulé. En outre, il a également été démontré que l'encapsulation masque une saveur, une odeur ou un goût indésirable, contrôle la libération, modifie les propriétés physiques du matériau initial et améliore la biodisponibilité du composé polyphénolique.

Les progrès devraient accélérer l'utilisation raisonnée des composés polyphénoliques naturels, non seulement comme additifs alimentaires ou comme compléments nutritionnels, mais aussi comme actifs cosmétiques ou comme médicaments.

*Références
bibliographiques*

A

- **Aguayo- Solis, R., Contreras- Fleury, M., Hernandez, B., Vazquez-Munoz , D. (2019).** Gelificación de alginatos. Academia de Ciencias de Morelos, A.C.
- **Aude, M., Florence E-L. (2011).** Encapsulation of Natural Polyphenolic Compounds. *Review Pharmaceutics*, 3, 793-829.
- **Asensio, C. M., Grosso, N. R., Juliani, H.R. (2015).** Quality characters, chemical composition and biological activities of oregano (*Origanum* spp.). Essential oils from Central and Southern Argentina. *Industrial Crops and Products*, 63, 203–213.
- **Angel, R.C. M., Espinosa-Muñoz, L.C., Aviles-Aviles, C., González-García, R., Moscosa-Santillán, M., GrajalesLagunes, A., Abud-Archila, M., et al. (2009).** Spray-drying of Passion Fruit Juice Using Lactose-maltodextrin Blends as the Support Material. *Braz. Arch. Biol. Technol.* 52(4), 1011–1018.

B

- **Bakan,J.A.(1973).**Microencapsulation of foods and related products. *Food Technology*, 27, 34.
- **Bartkowiak, A., Krawczyńska, W., & Federowicz, A. (2017).** Novel polymer systems and additives to protect bioactive substances applied in spray-drying. *New Polymers for Encapsulation of Nutraceutical Compounds*, 97-119.
- **Baur JA, Sinclair DA. (2006).**Therapeutic potential of resveratrol: the un vivo evidence. *Nature reviews Drug discovery*, 5(6):493-506.
- **Beirao- Da -Costa, S ., Duarte, C ., Bourbon , A .I ., Pinheiro , A.C., Janeiro, M .I.N., Vicente, A .A., Beirao-Da-Costa, M.L., Delgadillo, I .(2013).** Inulin potential for encapsulation and controlled delivery of Oregano essential oil. *Food Hydrocoll* , 33, 199 – 206 .
- **Ben Farhat , M ., Landoulsi , A ., Chaouch – hamada , R ., Sotomayor , J . A., Jordan, M. J. (2013).** Characterization and quantification of phenolic compounds and antioxidant properties of *Salvia* s Pieces growing in different habitats. *Industrial Crops and Products*, 49, 904 – 914 .
- **Bylka W ., Mathawska I . et Pilewski N . A . (2004) .** Natural flavonoid as antimicrobial agents . *Journal of the American Nutraceutical Association .*, 7 (2) : 24 – 26 .

- **Baltrusch, K. L., Torres, M. D., Domínguez, H., & Flórez-Fernández, N. (2022).** Spray-drying microencapsulation of tea extracts using green starch, alginate or carrageenan as carrier materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, 203, 417-429.
- **Bergesse, A. E., Asensio, C. M., Quiroga, P. R., Ryan, L. C., Grosso, N. R., Nepote, V. (2023).** Microencapsulation of phenolic compounds extracted from soybean seed coats by spray-drying. *Journal of Food Science*, 88(11), 4457-4471.
- **Bušić, A., Komes, D., Belščak-Cvitanović, A., Vojvodić Cebin, A., Špoljarić, I., Mršić, G., Miao, S. (2018).** Potencijal kombiniranih tehnika emulgiranja i sušenja raspršivanjem za inkapsulaciju polifenola iz lišća ružmarina (*Rosmarinus officinalis* L.). *Food Technology and Biotechnology*, 56(4), 494-505.
- **Bernardy, N.; Romio, A.P.; Barcelos, E.I.; Dal Pizzol, C.; Dora, C.L.; Lemos-Senna, E.; Araujo, P.H.H.; Sayer, C. (2010).** Nanoencapsulation of quercetin via miniemulsion polymerization. *J. Biomed. Nanotechnol* , 6, 181–186 .
- **Bianco A. Chiacchio M .A. Grassi G. Iannazzo D. Piperno A et Romeo R. (2006).** Phenolics compounds of *Olea europaea*: Isolation of new tyrosol and hydroxytyrosol derivatives. *Food Chemistry*, 95, 562 – 565.
- **Burda, S.; Oleszek, W. (2001)** .Antioxidant and antiradical activities of flavonoids. *J. Agric. Food Chem*, 49, 2774–2779.
- **Blenn, C., Wyrsh, P., Althaus, F.R. (2011).** The ups and downs of tannins as inhibitors of poly (ADP-ribose) glycohydrolase. *Molecules (Basel, Switzerland)* 16 (2), 1854–1877.
- **Bruneton, J. (1999).** Pharmacognosie, phytochimie et plantes medicinales. Édition Technique et Documentations. pp. 227–445.
- **Burin VM, Rossa PN, Ferreira-Lima NE, Hillmann MC and Boirdignon-Luiz MT. (2011).** Anthocyanins: optimisation of extraction from Cabernet Sauvignon grapes, microcapsulation and stability in soft drink. *Int. J. Food Sci. Technol* , 46, 186-193.
- **Benichou, A., Aserin, A., & Garti, N. (2004).** Double emulsions stabilized with hybrids of natural polymers for entrapment and slow release of active matters. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108-109, 29-41.

C

- **Carocho, M., Ferreira , I. C . F .R. (2013).** A review on antioxidants, prooxidants and related controversy : Natural and synthetic compounds , screening and analysis

methodologies and future perspectives. *Food and Chemical Toxicology*, 51 , 15 - 25

- **Carocho, M ., Ferreira , I. C .F. R . (2013).** The Role of Phenolic Compounds in the Fight against Cancer – A Review. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 13, 1236- 1258 .
- **Catarino , M.D ., Talhi , O ., Rabahi , A ., Silva , A . M . S ., Cardoso , S . M . (2016).** The Anti-inflammatory Potential of Flavonoids The Anti-inflammatory Potential of Flavonoides : Mechanistic Aspects. *In Studies in Natural Products Chemistry*, 48 , 65 -99.
- **Champagne C.P., Fustier P. (2007).** Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods. *Current Opinion in Biotechnology*, 18, 184-190.
- **Champagne, CP., Gardner, NJ., Roy, D. (2005).** Challenges in the addition of probiotic cultures to foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nut*, 45, 61-84.
- **Carpenter, J., George, S., & Saharan, V. K. (2019).** Curcumin Encapsulation in Multilayer Oil-in-Water Emulsion : Synthesis Using Ultrasonication and Studies on Stability and Antioxidant and Release Activities. *Langmuir*, 35(33), 10866-10876.
- **Chen, G ., Li, X ., Saleri , F., Guo , M. (2016).** Analysis of Flavonoids in *Rhamnus davurica* and Its Antiproliferative Activities. *Molecules*, 21, 1- 14.
- **Chen, J-X., Liang, Y., Liu, W., Huang, J.,Chen, J-H. (2014).** Fabrication of doxorubicin and heparin co-loaded microcapsules for synergistic cancer therapy. *Int. J. Biol. Macromol*, 69, 554-560.
- **Chew, S .C., Nyam , K .L . (2016) .** Microencapsulation of kenaf seed oil by co-extrusion technology . *Journal of Food Engineering*, 175, 43- 50 .
- **Cheyrier ,V.,Fulcrand H., Sarni P., Moutounet, M. (1997).** Application des techniques analytiques à l'étude des composés phénoliques et de leurs réactions au cours de leur vinification. *In vino Analytica Scientia. Analysis*, 25,14-44.
- **Chira, K., Suh, J-H., Saucier, C., Teissedre, P.-L. (2008).** Les polyphénols du raisin. *Phytothérapie*, 6, 75–82.
- **Chiu, Y. T., Chiu, C. P., Chien, J. T., Ho, G. H., Yang, J. Chen, B. H. (2007).** Encapsulation of Lycopene extract from tomato pulp waste with gelatin and poly (-Glutamic acid) as carrier. *J. Agric. Food Chem* , 55(13) 5123-130.

- **Choe , K . I., Kwon , J . H ., Park , K .H ., Oh , M .H., Kim , M .H ., Kim , H .H et al. (2012).** The Antioxidant and Anti – inflammatory Effects of Phenolic Compounds Isolated from the Root of *Rhodiola sachalinensis* A . BOR . *Molecules*, 17, 11484 – 11494 .
- **Chowdary, K. P.R ., Mohapatra, P., Murali Krishna M . N. (2006).** Evaluation of olibanum resin as microencapsulating agent for controlled drug delivery. *Indian J. Phar . Sci* , 68 , 461 – 64 .
- **Collin, S., & Crouzet, J. (2011).** *Polyphénols et procédés: transformation des polyphénols au travers des procédés appliqués à l'agro-alimentaire*. Lavoisier.
- **Crocker, GC., Pritchett, DE., (1978).** Improved encapsulated citrus oils. *Food Technol*, 32, 36-45.
- **Croteau, R., Kutchan, T. M., & Lewis, N. G. (2000).** Natural products (secondary metabolites). *Biochemistry and molecular biology of plants*, 24, 1250-1319.
- **Crozier, A. (2003).** Classification and biosynthesis of secondary plant products: an overview, 27-48.

D

- **Del Rio, D. Rodriguez –Mateos., A., Spencer, J.P.E., Tognolini, M., Borges, G., Crozier, A. (2013).** Dietary (poly) phenolics in human health: Structures, bioavailability, and evidence of protective effects against chronic diseases. *Antioxid . Redox Signal* , 18 , 1818 – 1892 .
- **Dugas, A.J., Castañeda-Acosta, J., Bonin, G.C., Price, K.L., Fischer, N.H., Winston, G.W. (2000).**Evaluation of the total peroxy radical-scavenging capacity of flavonoids: Structure-activityrelationships. *J. Nat. Prod*, 63, 327–331.
- **De Rosso, VV., Hillebrand, S., Montilla, EC., Bobbio, FO., Winterhalter, P., Mercadante, AZ. (2008).** Determination of anthocyanins from acerola (*Malpighia emarginata* DC.) and açai (*Euterpe oleracea* Mart.) by HPLC–PDA–MS/MS. *J. Food Compos. Anal*, 21 , 291-299 .
- **De-Vos , P ., Faas , M .M ., Spasojevic, M ., Silkkema, J . (2010) .** Encapsulation for preservation of functionality and targeted delivery of bioactive food components . *International Dairy Journal*, 20 , 292 – 302 .

- **Dias, D . R ., Botrel, D . A., Fernandes, R.V. D.B., Borges ,S .V. (2017) .** Encapsulation as a tool for bioprocessing of functional foods . *Curr . Opin . Food Sci* , 13 , 31- 37.
- **Decloitre F . (1993) .** Impact des facteurs alimentaires sur les mécanismes de la cancérogénèse : bases d'une prévention des cancers par l'alimentation . *Cahiers de Nutrition et de diététique .*, 28 (2) : 85 – 95 .

E

- **Edreva, A., Velikova, V., Tsonev, T., Dagnon, S., Gürel, A., Aktaş, L., Gesheva, E . (2008) .** Stress-protective role of secondary metabolites: Diversity of functions and mechanisms. *General and Applied Plant Physiology.* 34(1–2), 67–78.
- **Eghbal, N., Choudhary, R . (2018).** Complex coacervation: Encapsulation and controlled release of active agents in food systems. *LWT*, 90, 254-264.
- **Ersus, S., & Yurdagel, U. (2007).** Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray drier. *Journal of food engineering*, 80(3), 805-812.
- **Estevinho, B.N., Rocha. (2018).** Application of Biopolymers in Microencapsulation Processes , In : Grumezescu , A . M ., Holban , A . M . (Eds .) , *Biopolymers for Food Design* . Academic Press , Cambridge , Massachusets , USA , pp . 191 – 222 .
- **Estevinho , L., Pereira , A . P ., Moreira , L ., Dias , L. G .,Pereira , E . (2003) .** Antioxidant and antimicrobial effects of phenolic compounds extracts of Northeast Portugal honey. *Food and Chemical Toxicology*, 46 (12) , 3774- 3779 .
- **Ezhilarasi , P.N .,Karthik , P .,Chhanwal , N .,Anandharamakrishnan , C .(2013) .** Nanoencapsulation Techniques for food bioactive components : A Review . *Food Bioproc . Tech* , 6 , 628- 647.

F

- **Fanger, G.O. (1974).** Microencapsulation: A Brief History and Introduction. In: Vandegaer J.E.(eds). *Microencapsulation*. Springer, Boston, MA, pp. 1-20
- **Fang, T., Bhandari , B . (2012) .** Spray drying , freeze drying and related processes for food ingredient and nutraceutical encapsulation , In : Garti , N ., McClements , J . (Eds .) , *Encapsulation Technologies and Delivery Systems for Food Ingredients and Nutraceuticals* . Woodhead Publishing , Philadelphia , USA , pp . 73 – 109 .

- **Feihrmann, A. C., da Silva, N. M., de Marins, A. R., Matiucci, M. A., Nunes, K. C., Nakamura, C. V., de Souza, M. L. R., de Oliveira, O., & Gomes, R. G. (2024).** Ultrasound-assisted extraction and encapsulation by spray drying of bioactive compounds from *Tradescantia zebrina* leaves. *Food Chemistry Advances*, 4, 100-621.
- **Ferreira, S., Piovanni, G. M. O., Malacrida, C. R., & Nicoletti, V. R. (2019).** Influence of emulsification methods and spray drying parameters on the microencapsulation of turmeric oleoresin. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 31(7), 491-500.
- **Fang, Z., Bhandari, B. (2010).** Encapsulation of polyphenols—a review. *Trends in food science & technology*, 21(10), 510-523.
- **Ferguson, J. L. (1985).** Polymer encapsulated nematic liquid crystals for display and light control applications. In *SID Int. Symp. Dig.* (pp. 268-270).
- **Friberg, S., Larsson, K., Sjöblom, J. (2004).** Food emulsions, (4th ed.). New York: Marcel Dekker.

G

- **Giusti, M. M., Wrolstad, R. E. (2003).** Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochemical engineering journal*, 14(3), 217-225.
- **Gheonea, I., Aprodu, I., Cîrciumaru, A., Râpeanu, G., Bahrim, G. E., & Stănciuc, N. (2021).** Microencapsulation of lycopene from tomatoes peels by complex coacervation and freeze-drying: Evidences on phytochemical profile, stability and food applications. *Journal of Food Engineering*, 288, 110-166.
- **Gonzalez –Barrio, R., Borges, G., Mullen, W., Crozier, A. (2010).** Bioavailability of anthocyanins and ellagitannins following consumption of raspberries by healthy humans and subjects with an ileostomy. *J. Agric. Food Chem.*, 58, 3933-3939.
- **Gouin, S. (2004).** Micro-encapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science and Technology*, 15, 330 – 347.
- **Green, B. K., Schleicher, L. (1957).** The National Cash Register Company, Dayton, Ohio. Oil containing microscopic capsules and method of making them. US Patent 2,800,457.

- **Gonzalez – Gallego , J ., Sanchez – Campos, S ., et Tunon M . J . (2007) .** Anti-inflammatory properties of dietary flavonoids . *Nutrition hospitalaria* , 22 (3) : 287 – 293.
- **Green, B.K. (1957).** The National Cash Register Company, Dayton, Ohio. Oil containing microscopic capsules and method of making them. US Patent 2,800,458.
- **Grgić, J., Šelo, G., Planinić, M., Tišma, M., & Bucić-Kojić, A. (2020).** Role of the encapsulation in bioavailability of phenolic compounds. *Antioxidants*, 9(10), 923.

H

- **Hao , S ., Su , L ., Guo , X ., Moyana , T . Xiang , J . A . (2005) .** novel approach to tumor suppression using microencapsulated engineered J558 / TNF – alpha cells . *Exp . Oncol* , 27 (1) , 56 – 60 .
- **Hart.J.H.(1981).** Role of phytoestrogens in decay and disease resistance .*Ann.Rev. phytopathol*, 19, 437-458.
- **Haslam, Edwin.(1989).** Plant polyphenols: vegetable tannins revisited. CUP Archive.
- **Heim, K.E., Tagliafeno, A.R., Bobilya, D.J. (2002) .** Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure–activity relationships. *Journal of Nutritional Biochemistry* , 13, 572–584.
- **Hollman, P. C. H., Katan, M. B. (1999).** Dietary flavonoids: intake, health effects and bioavailability. *Food and Chemical Toxicology*, 37, 937–942.
- **Huang , D ., Ou , B., & Prior , R . L . (2005) .** The Chemistry behind Antioxidant Capacity Assays . *Agricultural and Food Chemistry* , 53 , 1841-1856 .
- **Hertog, M . G . (1996) .** Epidemiological evidence on potential health properties of flavonoids . *Proceeding of the nutrition society .*, 55 (1) : 385 – 397 .

I

- **Ignat I., Volf I., Popa, V. (2011).** A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry*, 126 ,1821-1835.

J

- **Jańczyk, M., Kutyla, A., Sollohub, K., Wosicka, H., Cal, K., and Ciosek, P. (2010) .** Electronic tongue for the detection of taste-masking microencapsulation of active pharmaceutical substances. *Bioelectrochemistry*, 80 , 94-98 .

- **Jia, Z., Dumont, M.-J., Orsat, V. (2016).** Encapsulation of phenolic compounds present in plants using protein matrices. *Food Biosci* , 15, 87–104 .
- **Jyothi , N .V . , Prasanna , P.M ., Sakarkar , S . N ., Prabha , K .S ., Ramaiah , P .S ., Srawan , G . Y. (2010).** Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency . A Review . *J . Microencapsul* , 27 , 187 – 197 .

K

- **Kaewmanee , T ., Bagnasco , L ., Benjakul , S ., Lanteri , S ., Morelli , C .F ., Speranza , G ., Cosulich , M .E . (2014) .** Characterisation of mucilages extracted from seven Italian cultivars of flax . *Food Chemistry* , 148 , 60 – 69 .
- **Karekar, S.E. Bagale, U.D. Sonawane, S.H. Bhanvase, B.A Pinjari,. D.V. (2018).** A smart coating established with encapsulation of zinc molybdate centred nanocontainer for active corrosion protection of mild Steel: release kinetics of corrosion inhibitor, *Composite Interfaces* 25 (9) 785-808 .
- **Kirby, C. J., Whittle, C. J., Rigby, N., Coxon, D. T., Law, B.A.(1991).** Stabilization of ascorbic acid by microencapsulation in liposomes. *Int. J. Food Sci. Technol*, 26, 437-49.
- **Kulczyński,B., Gramza-Michałowska, A., Kobus-Cisowska, J., Kmiecik, D.(2017).** The role of carotenoids in the prevention and treatment of cardiovascular disease – current state of knowledge. *Journal of Functional Foods* , 38, 45–65.
- **Kolar, M.H., Urbancic, S., Dimitrijevic, D. Elsevier, Burlington. (2009).***Nutritional Cosmetics*, pp. 399–419.
- **Ksouri R ., Megdiche W ., Debez A ., Falleh H ., Grignon C ., Abdelly C . (2007)** . Salinity effects on polyphenol content and antioxidant activities in leaves of the halophyte *Cakilemaritima* . *Plant . Physiol Bioch* 45 : 244 – 249 .

L

- **Labuschagne, P. (2018).** Impact of wall material physicochemical characteristics on the stability of encapsulated phytochemicals: A review. *Food Research International* ,107, 227-247 .
- **Langer , R .(1990) .** New methods of Drug Delivery. *Science*, 249 , 1527 – 533 .
- **Lazko J ., Popineau, Y., Legrand J . (2004) .** Soy glycinin microcapsules by simple coacervation method . *Colloid Surface* , 37 , 1- 8 .

- **Labieniec, M., Gabryelak, T., Falcioni, G.(2003).** Antioxidant and pro-oxidant effects of tannins in digestive cells of the freshwater mussel *Unio tumidus*. *Mutation Research*. 19–28.
- **Landete,J.M.(2012).** Plant and mammalian lignans: a review of source, intake, metabolism, intestinal bacteria and health, *Food Res. Int* , 46, 410-424.
- **Li, S., Boyter, H. & Qian, L.(2005).** ‘UV curing for encapsulated aroma finish on cotton’, *Journal of the Textiles Institute*, vol. 96(6), pp. 407-411 .
- **Loi, C. C., Eyres, G. T., Silcock, P., & Birch, E. J. (2020).** Preparation and characterisation of a novel emulsifier system based on glycerol monooleate by spray-drying. *Journal of Food Engineering*, 285, 100-110.
- **Lorenzoni Nunes, G., Boaventura, B. C. B., Silva Pinto, S., Verruck, S., Murakami, F. S., Schwinden Prudencio, E., & Dias de Mello Castanho Amboni, R. (2015).** Microencapsulation of freeze concentrated *Ilex paraguariensis* extract by spray drying. *Journal of Food Engineering*, 151, 60–68.
- **Lourenço , S .C ., Torres , C . A.V ., Nunes , D ., Duarte , P ., Freitas , F ., Reis , M . A.M ., Fortunato , E ., Moldao – Martins , M ., Beirao – da – Costa , L ., Alves , V . D . (2017) .** Using a bacterial fucose – rich polysaccharide as encapsulation material of bioactive compounds. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104 , 1099 – 1106 .

M

- **Macheix, J.J., Fleuriet, F., Jay-Allemand, C. (2005).** Les composés phénoliques des végétaux : Un exemple de métabolites secondaires d’importance économique. PPUR presses polytechniques, p 134.
- **Macías-Cortés, E., Gallegos-Infante, J. A., Rocha-Guzmán, N. E., Moreno-Jiménez, M. R., Medina-Torres, L., González-Laredo, R. F., & TecNM/Instituto Tecnológico de Durango. (2019).** Microencapsulation of phenolic compounds : Technologies and novel polymers. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19(2), 491-521.
- **Madene, A., Jacquot, M., Scher, J. and Desobry, S.(2006).** Flavour encapsulation and controlled release – a review. *Int. J. Food Sci. Technol* , 41, 1–21 .
- **Maria – Engler , S .S ., Correa , M . L .C ., Oliveira , E . M . C ., Genzini , T ., Miranda , M . P . , Vilela , L . & Sogayar , M . C . (2001) .** Microencapsulation

and tissue engineering as an alternative treatment of diabetes . *Brazilian J . Med . Biol Res* , 34(6),691-97.

- **Martin, S., Andriantsitohaina, R .(2002).** Mécanisme de la protection cardiaque et vasculaire des polyphénols au niveau de l'endothélium. *Annales de Cardiologie et d Angéiologie* ,51, 304–315.
- **Marx , P .A .,Compans , R .W ., Gettie , A ., Staas , J . K ., Gilley , R .M ., Mulligan , M . J ., Yamshchikov , G .V ., Chen , D . & Eldridge , J .H . (1993) .** Protection against vaginal SIV transmission with microencapsulated vaccine . *Science* , 260 (5112) 1323 – 327 .
- **Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Remesy, C., Jimenez, L. (2004).** Polyphenols: food sources and bioavailability. *Amer. J. of Clin. Nut* , 79, 727-747.
- **McClements, D. J., Decker, E. A., Park, Y., &Weiss, J. (2009).** Structural design principles for delivery of bioactive components in nutraceuticals and functional foods. *Critical Reviews in Food Scienceand Nutrition*, 49, 577-606.
- **McMahon , J ., Schmid , S ., Weislow , O ., Stinson , S ., Camalier , R .; Gulakowski , R .; Shoemaker , R .; Kiser , R .; Harrison , S ., Mayo , J ,Boyd , M . (1990).** Feasibility of cellular microencapsulation technology for evaluation of anti- human immunodeficiency virus in vivo . *J . Nat . Cancer Inst* , 82 (22) , 1761 – 765 .
- **Mendanha, D.V., MolinaOrtiz, SE., Favaro-Trindade, CS., Mauri, A, Monterrey-Quintero, ES., Thomazini, M. (2009).** Microencapsulation of casein hydrolysate by complex coacervation with SPI/pectin. *Food Res. Int* , 42, 1099-1104.
- **Merken, H. M., Beecher, G. R. (2000).** Measurement of food flavonoids by high-performance liquid chromatography: a review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 , 577–599.
- **Mishra, M.(2015).** Materials of natural origin for encapsulation. *Handbook of Encapsulation and Controlled Release*; Mishra, M., Ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA 493-509.
- **Middleton, E ., Kandaswami , C ., Theoharides , T . C. (2000).** The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease and cancer. *Pharmacol Rev* , 52 ; pp : 673- 839 .

- **Moser , P ., Telis , V. R . N ., de Andrade Neves , N ., Garcia – Romero , E ., Gomez – Alonso , S ., Hermosin – Gutierrez , I . (2017) .** Storage stability of phenolic compounds in powdered BRS Violeta grape juice microencapsulated with protein and maltodextrin blends . *Food Chemistry* , 214 , 308 – 318 .
- **Mukherjee, P.K., Maity, N., Nema, N.K.and Sarkar, B.K.(2011).** Bioactive compounds from natural resources against skin aging. *Phytomedicine* , 19, 64–73.
- **Munin, A., and F. Edwards-Lévy.(2011).** Encapsulation of natural polyphenolic Compounds: A review. *Pharmaceutics* 3 (4):793–829 .
- **Mustapha, A. N., Zhang, Y., Zhang, Z., Ding, Y., & Li, Y. (2022).** A systematic study on the reaction mechanisms for the microencapsulation of a volatile phase change material (PCM) via one-step in situ polymerisation. *Chemical Engineering Science*, 252, 117-497.
- **Marfak, A . (2003) .** Radiolyse gamma des flavonoides . Etude de leur réactivité avec les radicaux libres issus des alcools : formation des depsides . Thèse de doctorat de l'université de Limoges .

N

- **Naczk , M .,Shahidi , F . (2006) .** Phenolics in cereals , fruits and vegetables : Occurrence , extraction and analysis . *J . Pharm . Biomed . Anal* , 41 , 1523 – 1542 .
- **Naha , P .C .,Kanchan , V ., Manna , P.K.& Panda , A . K. (2008).** Improved bioavailability of orally delivered insulin using Eudragit – L 30 D coated PLGA microparticles . *J. Microencap* , 25 (4) , 248 – 56 .
- **Narsaiah, K., Jha , S ., Wilson , R ., Mandge , H ., Ramarathinam , M .(2012) .** Optimizing microencapsulation of nisin with sodium alginate and guar gum . *J . Food Sci . Technol* , 51 , 4054 – 4059.
- **Nedovic, V., Kalusevic, A., Manojlovic, V.,Levic, S., Bugarski, B. (2011).** An overview of encapsulation technologies for food applications. *Procedia Food Science* ,1, 1806-1815.
- **Nesterenko , A ., Alric , I ., Silvestre , F ., Durrieu , V . (2013) .** Vegetable proteins in microencapsulation : A review of recent interventions and their effectiveness . *Industrial Crops and Products* , 42 , 469 – 479 .

- **Nguyen, Q.-D., Dang, T.-T., Nguyen, T.-V.-L., Nguyen, T.-T.-D., Nguyen, N.-N. (2022).** Microencapsulation of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) anthocyanins : Effects of different carriers on selected physicochemical properties and antioxidant activities of spray-dried and freeze-dried powder. *International Journal of Food Properties*, 25(1), 359-374.
- **Nie , X ., Wang , L ., Wang , Q ., Lei , J ., Hong , W ., Huang , B .,et al. (2018).** Effect of a sodium alginate coating infused with tea polyphenols on the quality of fresh Japanese Sea Bass (*Lateolabrax japonicas*) fillets . *Journal of Food Science* , 83 , 1695 – 1700 .

O

- **Oancea , A . –M ., Hasan , M ., Vasile , A.M ., Barbu , V ., Enachi , E ., Bahrim , G .; Râpeanu , G .; Silvi , S .; Stanciuc , N. (2018) .** Functional evaluation of microencapsulated anthocyanins from sour cherries skins extract in whey proteins isolate . *LWT*, 95,129 -134 .
- **Oetjen, G.-W., & Haseley, P. (2004).** Freeze-drying. Weinheim: WileyVCH Verlag GmbH & Co. KgaA .

P

- **Parlamento Europeo . (2009) .** Reglamento (CE) N° 258 / 97 del Parlamento Europeo y del Consejo sobre nuevos alimentos y nuevos ingredientes alimentarios , In : Parlamento Europeo (Ed .) . Diario Oficial , p . 10 .
- **Paulo, F., Paula, V., Estevinho, L. M., & Santos, L. (2021).** Propolis microencapsulation by double emulsion solvent evaporation approach : Comparison of different polymeric matrices and extract to polymer ratio. *Food and Bioprocess Processing*, 127, 408-425.
- **Patravale, V.B., Mandawgade, S.D. (2008).** Novel cosmetic delivery systems: an application update. *Int. J. Cosmet. Sci* , 30, 19–33 .
- **Pillai , D . S ., Prabhasankar , P ., Jena , B .S., Anandharamakrishnan , C .(2012) .** Micoencapsulation of Garcinia Cowa fruit extract and effect of its use on pasta process and quality . *Int . J. Food Prop* , 15 , 590 – 604 .
- **Pietta, P.G.(2000).** Flavonoids as Ant ioxidants. *J. Nat. Prod* , 63, 1035–1042.

- **Pismag, R., Pico, J., Fernández, A., Hoyos, J. L., & Martínez, M. M. (2023).** α -Amylase reactive extrusion enhances the protein digestibility of saponin-free quinoa flour while preserving its total phenolic content. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 88, 103-448.
- **Popa, VI., Dumitru, M., Volf, I., Anghel, N. (2008).** Lignin and polyphenols as allelochemicals. *Industrial crops and products*, 27(2):144-9.

R

- **Ranadheera, C.S., Liyanaarachchi, W.S., Chandrapala, J., Dissanayake, M., Vasiljevic, T. (2016).** Utilizing unique properties of caseins and the casein micelle for delivery of sensitive food ingredients and bioactives. *Trends in Food Science & Technology*, 57, 178 – 187.
- **Rohini, C., Kanchana, S., Geetha, P. S., Mini, M. L., & Arul Arasu, P. (2024).** Optimize the Process for Encapsulated Spray Dried Lemon Juice Powder to Enhance the Vitamin C. *World J. Adv. Res. Rev*, 21(1), 2064-2072.
- **Rezvankhah, A., Emam-Djomeh, Z., Askari, G. (2020).** Encapsulation and Delivery of Bioactive Compounds Using Spray and Freeze-drying Techniques: A Review. *Drying Technol.* 38(1–2), 235–258.
- **Ré, M.I.(1998).** Microencapsulation by spray drying. *Dry. Technol*, 16, 1195–1236.
- **Renard, D., Reddy, T. (2007).** Polymère d'origine biologique pour la microencapsulation, in *Microencapsulation – Des sciences aux technologies*, Vandamme T., Poncelet D. et Subra – Paternault P. (Eds), Paris : Tec & Doc Lavoisier, 175 – 188.
- **Richard, J., Benoit, J. P. (2000).** Microencapsulation. *Techniques de l'ingénieur*, J 2210, 1 – 20.
- **Ross, C. J. D., Ralph, M., Chang, P. L. (2000).** Somatic gene therapy for a neurodegenerative disease using microencapsulated recombinant cells. *Exp. Neurol*, 166 (2), 276 – 86.
- **Robards, K., Prenzler, D.P., Tucker, G., Swatsitang, P., Glover, W. (1999).** Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chemistry*, 66, 401– 436.

S

-
- **Schmitt, C., Sanchez C., Desobry-Banon, S and Hardy J. (1998).** Structure and Technofunctional Properties of Protein-Polysaccharide Complexes: A Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 38, 689-753.
 - **Singh, A.K., Sharma, N., Ghosh, M., Park, Y.H., Jeong, D.K . (2017).** Emerging importance of dietary phytochemicals in fight against cancer: role in targeting cancer stem cells. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr* , 57, 3449–3463.
 - **Souza, A.L.R., Hidalgo-Chávez, D.W., Pontes, S.M., Gomes, F.S., Cabral, L.M.C., Tonon, L. V. (2018).** Microencapsulation by spray drying of a lycopene-rich tomato concentrate: characterization and stability. *LWT - Food Sci. Technol. (Lebensmittel-Wissenschaft -Technol.)* , 91, 286–292.
 - **Sheu, T., Marshal R. (1993).** Microencapsulation of lactobacilli in calcium alginates gels. *J. Food Sci* , 54 , 73-77.
 - **Sosnik , A ., & Seremeta , K . P . (2015) .** Advantages and challenges of the spray – drying technology for the production of pure drug particles and drug – loaded polymeric carriers . *Advances in colloid and interface science* , 223 , 40 – 54 . .
 - **Shanthi, C.N., Gupta, R., Mahato, A.K. (2010).** Traditional and emerging applications of microspheres:A review. *Int. J. PharmTech Res* , 2, 675–681.
 - **Soobrattee, M.A., Neergheen, V.S., Luximon-Rammaa A., Aruomab O.I., Bahorun, T. (2005) .** Phenolics as potential antioxidant therapeutic agents: Mechanism and actions. *Mutation Research* , 579, 200–213.
 - **Stalikas, C. D. (2007).** Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids Review. *J. Sep. Sci* . 30, pp: 3268 – 3295.
 - **Su, L., Yin, J.J., Charles, D., Zhou, K., Moore, J., Yu, L.(2007).** Total phenolic contents, chelating capacities, and radical-scavenging properties of black peppercorn, nutmeg, rosehip, cinnamon and oregano leaf. *Food Chemistry*, 100, 990–997.
 - **Swisher, HE. (1957).** US Patent No , 2,809-895

T

- **Teixeira, José, Alexandra Gaspar, E., Manuela Garrido, Jorge Garrido, et Fernanda Borges.(2013).** Hydroxycinnamic acid antioxidants: an electrochemical overview. *BioMed research international*.

U

- **Urquiaga, I. N. E. S., Leighton, F. E. D. E. (2000).** Plant Polyphenol Antioxidants and Oxidative Stress. *Biol. Res.* 33: 55 – 64.

V

- **Vidović, S. S., Vladić, J. Z., Vaštag, Ž. G., Zeković, Z. P., Popović, L. M. (2014).** Maltodextrin as a carrier of health benefit compounds in *Saturejamontana* dry powder extract obtained by spray drying technique. *Powder Technology*, 258, 209–215.
- **Vander Graaf, S., Schroen, C. G. P. H., Boom, R. M. (2005).** Preparation of double emulsions by membrane emulsification: a review. *Journal of Membrane Science*, 251, 7-15.
- **Van Acker, S.A.B.E., Van Den Berg, D.-J., Tromp, M.N.J.L., Griffioen, D.H., Van Bennekom, W.P., Van Der Vijgh, W.J.F., Bast, A. (1996)** .Structural aspects of antioxidant activity of flavonoids. *Free Radic. Biol. Med*, 20, 331–342.
- **Vandamme, T.F., Poncelet, D., Subra-Paternault, P. (2007)** .*Microencapsulation: des sciences aux technologies*; Lavoisier Tec & Doc: Paris, France .
- **Vasistha, N.** Microencapsulation: delivering a market advantage-food ingredients-cover story [assessed on 2 June 2008] .
- **Vallejo-Castillo, V., Rodríguez-Stouvenel, A., Martínez, R., & Bernal, C. (2020).** Development of alginate-pectin microcapsules by the extrusion for encapsulation and controlled release of polyphenols from papaya (*Carica papaya* L.). *Journal of Food Biochemistry*, 44(9).

W

- **Wang, J.-M., Zheng, W., Song, Q.-W., Zhu, H. and Zhou, Y. (2009).** Preparation and characterization of natural fragrant microcapsules. *J. Fiber Bioeng. Inform*, 1, 293–300.
- **Wang W-D and Xu S-Y. (2007).** Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. *J. Food Engin* , 82 , 271-275.
- **Weib G ., Knoch A ., Laicher A ., Stanislaus F . and Daniels R . (1995) .** Simple coacervation of hydroxypropyl methylcellulose phthalate (HPMCP) I .

Temperature and pH dependency of coacervate formation . *Int J Pharm* , 124 , 87 – 96 .

- **Welch, CR., Wu, Q., Simon, JE.(2008).** Recent advances in anthocyanin analysis and characterization. *Current analytical chemistry*, 4(2):75-101.
- **Wink , M . (2015) .** Modes of Action of Herbal Medicines and Plant Secondary Metabolites . *Medicines* , 251 – 286 .
- **Woodward, G.,Kroon, P.,Cassidy, A., et al.(2009).** Anthocyanin stability and recovery: implications for the analysis of clinical and experimental samples, *J. Agr. Food Chem* , 57, 5271-5278.
- **Wrolstad, RE.(2004).** Anthocyanin pigments-Bioactivity and coloring properties. *Journal of Food Science* ; 69(5):C419-25.
- **Wu, C., Wang, X., Zhang, J., Cheng, J., & Shi, L. (2019).** Microencapsulation and Surface Functionalization of Ammonium Polyphosphate via In-Situ Polymerization and Thiol–Ene Photogated Reaction for Application in Flame-Retardant Natural Rubber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(37), 17346-17358.

Y

- **Yahia , E . M ., Carrillo – Lopez , A ., Bello – Perez , L . A . (2019) .** Postharvest Physiology and Biochemistry of Fruits and Vegetables , In : Yahia , E . M ., Carrillo – Lopez , A . (Eds .) , Carbohydrates 1 st ed . Woodhead Publishing , pp . 175 – 205.
- **Yadav D, Kumar H, Kumar A, Jha A, Kumar P, Goyal A.(2016).** Optimization of polyphenolic fortification of grape peel extract in stirred yogurt by response surface methodology. *Indian Journal of Dairy Science*, 69(1).
- **Y. Li, S. Xie, J. Ying, et al.(2018).** Chemical structures of lignans and neolignans isolated from Lauraceae, *Molecules* 23, 3164.

Z

- **Zhang , Y ., Wang , W ., Zhou , J ., Yu , W ., Zhang , X .,Guo ,et al., (2007) .** Tumor anti – angiogenic gene therapy with microencapsulated recombinant CHO cells . *Ann . Biomed . Eng* , 35 (4) , 605 – 14 .

Résumé

Les composés phénoliques sont des constituants alimentaires largement répandus dans règne végétal. Les composés phénoliques comprennent des milliers de composés avec différentes structures chimiques. Pour l'encapsulation de différents composés phénoliques, diverses méthodologies, notamment le séchage par pulvérisation, la lyophilisation, le refroidissement, l'extrusion, le piégeage, la complexation par inclusion et l'émulsification ont été examinées. Par conséquent, il a été révélé que l'encapsulation offrait une protection significative contre des conditions drastiques telles que l'oxydation et la dégradation thermique, contribuant ainsi à augmenter la durée de conservation du principe actif encapsulé. En outre, il a également été démontré que l'encapsulation masque une saveur, une odeur ou un goût indésirable, contrôle la libération, modifie les propriétés physiques du matériau initial et améliore la biodisponibilité du composé polyphénolique.

Mots clés : Composés phénoliques, Encapsulation, polymères, Techniques

Abstract

phenolic compounds are widely distributed food constituents in the plant kingdom. Phenolic compounds include thousands of compounds with different chemical structures. For encapsulation of different phenolic compounds, various methodologies including spray drying, freeze drying, cooling, extrusion, entrapment, inclusion complexation and Emulsification were examined. The results revealed that encapsulation provided significant protection against drastic conditions such as oxidation and thermal degradation, thereby helping to increase the shelf life of the encapsulated active ingredient. Additionally, encapsulation has also been shown to mask an undesirable flavor, odor, or taste, control release, alter the physical properties of the initial material, and improve the bioavailability of the polyphenolic compound

Keywords: Phenolic compounds, Encapsulation, polymers, Techniques.

ملخص

المركبات الفينولية هي مكونات غذائية منتشرة على نطاق واسع في المملكة النباتية. تشمل المركبات الفينولية على آلاف المركبات ذات التركيبات الكيميائية المختلفة. لتغليف المركبات الفينولية المختلفة، تم فحص منهجيات مختلفة بما في ذلك التجفيف بالرش، والتجفيف بالتجميد، والتبريد، والبيثق، والانحباس، ومعقدات التضمين، والاستحلاب. وكشفت النتائج أن التغليف يوفر حماية كبيرة ضد الظروف القاسية مثل الأكسدة والتدهور الحراري، مما يساعد على زيادة العمر الافتراضي للمكون النشط المغلف. بالإضافة إلى ذلك، فقد ثبت أيضًا أن التغليف يخفي نكهة أو رائحة أو طعمًا غير مرغوب فيه، ويتحكم في إطلاقه، ويغير الخصائص الفيزيائية للمادة الأولية، ويحسن التوافر البيولوجي لمركب البوليفينول

الكلمات المفتاحية : المركبات الفينولية، التغليف، البوليمرات، تقنيات