

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA-Bejaia

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département Sciences Alimentaires
Filière : Sciences Alimentaires
Option : Production et Transformation Litière



Réf :.....

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

MASTER

Thème

L'encapsulation des substances bio-actives.

Présenté par :

M^{elle} MEZIANI Kahina

M^{elle} BOUHAFS Farah

Devant le jury composé de :

M^{me} : BRAHMI .N .

Grade : MCA

Présidente

M^{elle} : MEKHOUKHE A.

MCB

Examinatrice

Mme OUKIL .N

MCA

Promotrice

Année universitaire : 2020/2021.

Remerciement

Nous remercions tout d'abord le Dieu, le tout puissant de nous avoir accordé santé, courage et foie.

*Au terme de ce travail nous tenons à exprimer nos remerciements et notre sincère gratitude à notre promotrice Mme **OUKIL Naima** Qui a dirigé ce travail et nous a fait bénéficier de son expérience et de ses conseils. Ainsi qu'à la doctorante Mlle **DJIHAD Nadjet**.*

*A Mme **BRAHMI Nabila** pour l'honneur qu'elle nous a fait de présider et le jury Mlle **MEKHOUKH Aida** d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

A toute personne ayant contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu, le tout puissant, ce travail est achevé.

Je dédie ce modeste travail :

*A ceux qui m'ont soutenu jour et nuit et durant tout mon parcours, à vous mes très chers parents, et à notre chère doctorante **DJIHAD N.** A ceux qui m'ont aidé pendant mes études du primaire jusqu'à l'obtention de mon diplôme. A ma très chère sœur Wassila, et à ma meilleure amiekatia*

Tous ceux qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

Kahina

Avec l'aide de Dieu, le tout puissant, ce travail est achevé.

Je dédie ce modeste travail :

*A ceux qui m'ont soutenu jour et nuit et durant tout mon parcours, à vous mes très chers parents, et à notre chère doctorante **DJIHAD N.**
A ceux qui m'ont aidé pendant mes études du primaire jusqu'à l'obtention de mon diplôme.*

*A ma très chère sœur Rachida et à mes frères Yougourta et Zizou
Et à mon fiancé Latif et à mes amies Ghada, Nabila, Aldja et sans oublier mes chers grands parents Djedi et Nana et à toute ma famille.*

Farah

Liste de tableaux

Tableaux	Titre	Page
I	Classification de citron	6
II	Composition en macronutriments pour 100 gr net de citron	8
III	Composition en vitamines pour 100 gr de citron	8
IV	Composition de minéraux et d'oligo-éléments pour 100 gr de citron net.	9
V	Composition de poly phénols	10
VI	Structure générale et quelques exemples des phénols simples	12
VII	Structures et exemples de quelques acides phénoliques	13
VIII	Différentes classes des flavonoïdes.	14
IX	Méthodes d'encapsulation	21
X	Polymères	26
XI	<i>Produits chimiques</i>	27
XII	<i>Formulation des microcapsules</i>	31
XIII	<i>Résultats du test d'humidité réalisé sur les feuilles du Citrus Limon (Euréka).</i>	33
XIV	<i>Taux d'inhibition des feuilles de citrus lmon</i>	35

Liste des figures

Figure	Titre	Page
1	Morphologie et la physiologie des agrumes (citron).	7
2	Photographie du citron	7
3	schéma simplifié des flavonoïdes	13
4	Quelques structures des tannins	15
5	Procédé de micro encapsulation par coacervation complexe	24
6	photographie des feuilles de citron.	27
7	photographie de la feuille de citron séché	28
8	Schéma représentatif du protocole expérimental du pouvoir anti radicalaire par la méthode du DPPH.	30
9	Protocole de préparation des microcapsules vides.	31
10	Protocole de préparation des microcapsules contenant des composants phénoliques	32
11	Les différentes solutions de DPPH	34
12	Les microcapsules vides	35
13	La microcapsule contenant les composants phénoliques	35
14	Photographies de différentes	36

	microcapsules.	
15	Photographies des microcapsules vides et des microcapsules de composés phénoliques.	37
16	Représentation graphique de rendement d'encapsulation	38

Liste des abréviations

OH: Groupe hydroxyle.

DPPH : 2,2-Diphényl-1-Picryl hydrazyl.

R : Radicaux libres

g : Gramme.

RO : Radicaux superoxydes.

% : Pour cent.

C °: Degré Celsius.

cm : Centimètre.

mm : Millimètre.

µl : Microlitre.

m : Mètre

t : Temps.

AA : l'Acide Ascorbique.

EE% : Efficacité de l'encapsulation en pourcent

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

***Introduction*.....1**

Partie I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur la plante

I-1-1-Généralités sur la plante *Citrus limon* (*Eureka*).....3

I-1-2- Genres et 'espèces.....3

I-1-3-Variétés.....4

I-2- Description morphologique..... 4

I-3- Classification botanique.....6

I-4-Composition chimique.....

I-5-Les bienfaits du *Citrus limon*
(*Eureka*).....10

Chapitre II : Généralités sur les métabolites des végétaux

II.1.1.Métabolites primaires.....11

II.1.2.Métabolites secondaires.....11

II.2.Généralités sur les polyphénols.....11

II.2.1.Biosynthèse des polyphénols.....11

II.2. Classification des composés phénoliques12

II.3. Activité biologiques des polyphénols.....16

II.3.1. Phénols.....	16
II.3.2. Flavonoïdes.....	16
II.3.3. Tannins.....	17
II.4. Radicaux libres.....	17
II .4.1. Les antioxydants.....	17
II.4.2. Classification des antioxydants.....	18

Chapitre III : La micro encapsulation.

III.1.1. Microencapsulation.....	20
III 1.2. Intérêt et matériaux utilisés dans la micro encapsulation.....	20
III.1.3. La micro encapsulation en industrie alimentaire.....	20
III.1.4. Procédés de micro encapsulation.....	21
III.2. Les différentes techniques de coacervation.....	22
III.2.1. La coacervation simple.....	22
III2.2. La coacervation complexe.....	22
III.2.3. Formation et propriétés du coacervat.....	22
III2.4. Paramètres influençant la formation des coacervats.....	23
III.2.5. Procédé de micro encapsulation par coacervation complexe.....	24
III.2.6. Avantages du procédé de l'encapsulation par coacervation complexe.....	24
Conclusion.....	39

Introduction

Depuis les temps les plus anciens, L'homme a utilisé les plantes pour se nourrir, mais à côté de cette fonction nutritionnelle, il découvrit bien d'autres fonctions que pouvaient lui procurer les plantes, notamment le pouvoir de guérison (Diallo, 2005). Un nombre de plantes ; aromatiques médicinales, plantes et épices et autres possèdent des propriétés biologiques très intéressantes, qui trouvent leurs applications dans divers domaines à savoir en médecine, pharmacie, cosmétologie et agriculture (Mohammedi, 2006).

Parmi ces plantes on trouve l'espèce citronnier qui est une plante très cultivée en Algérie, et présente de nombreux bienfaits pour la santé, dont les vertus sont utilisées depuis plus de 3000 ans. Cette plante stimule les défenses naturelles, favorise la digestion, combat la grippe, les angines, les maux de tête, ainsi qu'un grand nombre de maladies. Ces effets bénéfiques du citron sont principalement attribués à la présence des composés bioactifs, tels que les caroténoïdes (Craig, 1997), l'acide ascorbique (Hampl *et al.*, 1999) et les composés phénoliques (Ross *et al.*, 2000).

Les composés phénoliques se sont des métabolites secondaires, nécessaires pour la santé humaine ont des propriétés antioxydants, anti-inflammatoires (Djabou, 2006) et aussi anti hépatiques, ont été utilisés depuis des siècles en médecine traditionnelle permettant t une stabilisation des affections hépatiques (Ghedira k, 2005). Ils interviennent aussi dans le traitement des maladies cardiaques et cancéreuses (Attia, 2007).

Cependant ces substances sont instables au cours de temps, sensibles à l'oxydation, température, contenant des principes actifs facilement oxydables, insolubles dans l'eau, c'est-à-dire présentent une faible biodisponibilité non suffisante pour obtenir l'effet thérapeutique recherché ,D'où une stratégie attrayante tel que la microencapsulation par coacervation complexe semble être une solution pour protéger ces substances de l'environnement extérieur. Il s'agit de l'encapsulation du principe actif dans des matériaux tels les polymères biodégradables (Attia, 2007).

L'encapsulation trouve ses applications dans de nombreux domaines en pharmacie, cosmétique et alimentaire. (Champagne et Fustier 2007)

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

Le principe de cette méthode est basé sur la désolvation partielle de deux colloïdes et leur agrégation par abaissement du pH. La coacervation complexe semble par ailleurs être une technique très intéressante de microencapsulation, permettant d'atteindre des taux d'encapsulation élevés (Amkran R, 2019).

L'objectif de ce travail est un essai de mise au point des microcapsules contenant des substances bioactives en utilisant des polymères biodégradables gélatine/carraghénane.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres : Le premier consiste à définir l'espèce *Citrus Limon Eureka* et résumer les caractéristiques et bienfaits de la plante. Le 2ème chapitre s'intéresse à décrire les généralités sur les composés phénoliques. Le 3ème chapitre traitera le principe de la microencapsulation et les différentes techniques de préparation des microcapsules dont la coacervation complexe. La deuxième partie présente le protocole expérimental et les tests réalisés : test d'humidité, extraction des composés phénoliques, et antiradicalaire (Activité « scavenger » DPPH) de l'extraits de *Citrus Limon (Eureka)* partie feuille, la microencapsulation par coacervation complexe. Enfin, nous achèverons cette étude par une discussion dressant le bilan du travail réalisé.

Partie

Théorique



*Chapitre I : Généralités
sur la plante*

Chapitre I : Généralités sur la plante

I.1.1. Présentation de la famille de *citrus limon* (Eureka)

Le citronnier appartient à la famille des Rutaceae, sous-famille des Aurantioideae , et ordre des Térébenthales. Les Térébenthales ont des fleurs à disque nectarifère intra-staminal (Disciflores) (Ozenda, 1977).

Les Rutaceae s'identifient par la présence des poches sécrétrices de type Schizolysigène sur leurs organes aériens. Certaines Rutaceae sont des herbacées à petites baies et au goût poivré dont la pluparts sont des arbres odoriférants, à fruits juteux comme le citron.

Le caractère distinctif de la sous-tribue des Citrinae ou Hespéridés est le fruit appelé Hespéridie : les parois de ses loges sont garnies de poils vésiculaires, se développant dans la cavité ovarienne en sacs, remplis de grosses cellules à paroi mince et contenant le jus. Ce nom est issu de la mythologie grecque où les trois nymphes du couchant aux voix claires, appelées Hespérides, veillaient sur les "pomme d'or" du verger des Dieux.

Les trois genres Citrus, Fortunella et Poncirus regroupent les plantes fruitières exotiques couramment appelées Agrumes. (Ozenda, 1977).

I.1.2. Genre et espèce

Le citronnier appartient au genre citrus qui se caractérise par :

- Des petits arbres épineux,
- Des feuilles à une foliole dont le limbe est articulé sur un pétiole plus ou moins ailé,
- Des fleurs à l'aisselle des feuilles, avec un calice odorant à 4 ou 5 sépales, des étamines 4 à 10 fois plus nombreuses que les pétales, un disque nectarifère et un ovaire de 8 à 18 loges et 4 à 8 ovules par loges. Il peut être cité sous d'autres synonymes comme citrus limonum Risso, Citrus medica Linné, v. limonum, mais aussi sous divers noms vernaculaires comme limone en italien, lemon en anglais, zitrone en allemand, lymon et limoun en arabe. (Abderrahmane et Harrati, 2017).

I.1.3. Variétés

Les variétés de citronnier les plus exploitées sont sélectionnées selon un Plusieurs de ces trois critères :

- Le rendement en fruits,
- La qualité du jus de citron,
- La résistance de l'arbre aux principales maladies parasitaires.

Les cinq principales variétés de citrus limon (L.) Burman sont : Euréka ou des 4 saisons, Lisbon, Femminello, Monachello et Verna.(Abderrahmane et Harrati, 2017).

I.2.Description morphologique

Selon (Abderrahmane et Harrati, 2017).

• L'arbre :

Le citronnier est un arbre de petite taille (3 à 5 m), vigoureux, affectionnant les sols non calcaires sous un climat humide et chaud. Sa longévité naturelle peut approcher les 200 ans, mais en culture, son existence d'arbre productif se limite à 50 –60 ans.

• Les racines :

Les racines principales sont fortement pivotantes et s'enfoncent à plus de 1,5 m ; tant que les racines secondaires sont toutes proches de la surface du sol, entre 15 et 80 cm sous terre.

• Le tronc :

Est court et d'un bois dense, jaune veiné.

• La fondation :

La fondation est formée d'une succession de demi-sphères et son développement se déroule selon trois critères :

- 1.La fondation est plus importante au printemps, en été et au début de l'automne.
2. Le citronnier émet aisément, sur ses branches âgées, des rameaux ou ils dépassent alors la frondaison et constituent un nouvel étage.
3. Des bourgeons adventifs latents, d'origine endogène, existent sur les branches

Et permettent de régénérer la charpente d'un arbre endommagé.

•Les feuilles :

Les feuilles d'agrumes permettent l'identification des genres et espèces. La feuille de citronnier a une foliole. Elle est lancéolée, persistante contrairement au genre *Poncirus*, de couleur verte, brillante sur la face supérieure, constellée de petites glandes riches en huile essentielle et peu nervurée. Le pétiole est articulé au limbe et contrairement aux autres agrumes, très faiblement ailé.

• **Les fleurs :**

Les fleurs se situent à l'aisselle des feuilles et en bouquets sur les rameaux courts. La corolle, dite dialypétale, est constituée de 5 pétales, épais et libres, blancs bordés de pourpre, très odorants par leur huile essentielle très recherchée en parfumerie. Le calice, en cloche, est formé de 5 sépales verts, soudés. Les étamines sont généralement en nombre supérieur à 4 fois celui des pétales. Leurs filets sont soudés à la base en un verticille contenant le disque nectarifère sur lequel est fixé l'ovaire. Ce dernier est pluriloculaire, avec 8 à 12 carpelles entièrement indépendants qui deviendront autant de quartiers dans le fruit. L'ovaire se prolonge par un style de diamètre inférieur à celui du stigmate, comparativement gros. La floraison est dite remontante : en toute saison, des fleurs s'épanouissent alors que les fruits de l'année précédente sont encore parfois sur l'arbre.

• **Fruit :**

Le fruit du citronnier est une baie cortiquée. Cet agrume de taille moyenne (5 à 10 cm) est dit "limoni forme", à l'extrémité styloïde, un mamelon souvent cerné d'une dépression circulaire, sans persistance d'aucune pièce florale.

La peau du citron est appelée écorce ou zeste. Elle est brillante et d'une couleur variant du vert au jaune vif selon la maturité du fruit. Elle est utilisée pour son arôme et son amertume dans les préparations culinaires et pharmaceutique, ou en parfumerie.

Le zeste se développe à partir des parois externe et moyenne des carpelles floraux. Elle est constituée par le flavédo comprenant l'épicarpe et le mésocarpe externe, et l'albédo ou mésocarpe interne.

L'épiderme interne des carpelles floraux est à l'origine de l'endocarpe ou pulpe. Elle est formée d'un ensemble de poils vésiculeux, à paroi mince, contenant un jus plus ou moins acide, et groupés en 8 à 12 quartiers séparables les uns des autres.

• **Les pépins :**

Fusifformes, proviennent des deux rangs d'ovules. Ils sont blancs, à un seul embryon et le plus souvent exalbuminés. Un principe amer.

I.3. Classification botanique

Selon (Padrini et Lucheroni 1996), la classification de citron est illustrée dans le tableau I suivant :

Tableau n° I : La classification du citron

Règne	Planta
Embranchement	Spermaphytes
Classe	Eudicotylédones
Ordre	Sapindales
Famille	Rutaceae
Genre	Citrus
Espèce	Citrus limon

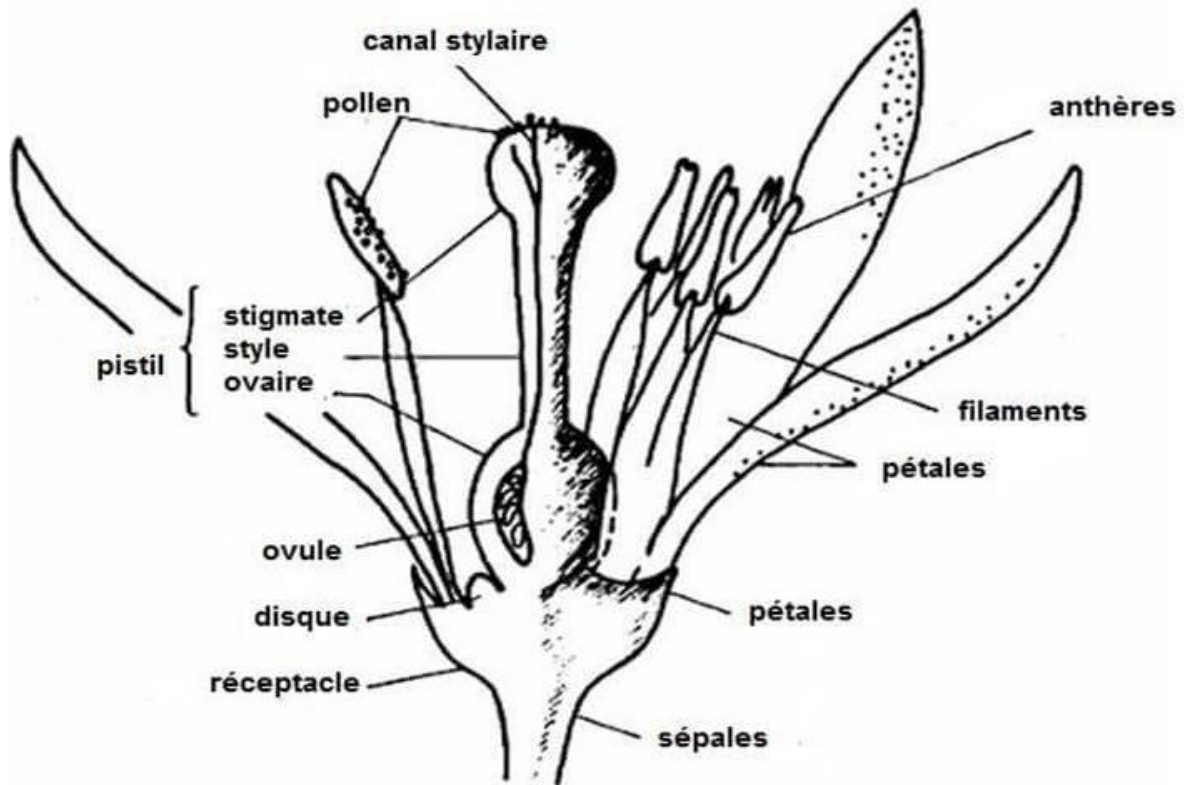


Figure n°1 : Morphologie et la physiologie des agrumes (citron). (www.aujardin.info).



Figure N°2 : Photographie du citron.(www.aujardin.info).

I.4.Composition chimique :**A. Macronutriments :**

Tableau II : Composition en macronutriments pour 100g net de citron (Boudalia et Benammar 2017).

Composants	Quantités
Protéines	0,8g
Lipides	0,3g
Acides gras saturés	0,08g
Glucides	2,45g
Sucres	2 ,2g
Fibres	2g
Acides organiques	4,88g

B.Vitamines :

Les vitamines sont des éléments indispensables à notre vie. C'est d'ailleurs de là que vient leur nom, « vita » signifie vie en latin. Les 13 vitamines actuellement connues jouent des rôles clefs dans le fonctionnement du corps : réactions enzymatiques, rôle hormonal, assimilation des aliments ou encore action anti-oxydant (Boudalia et benammar, 2017)

Il existe deux types de vitamines, hydrosolubles ou liposolubles, qui définissent leur mode de stockage dans l'organisme.

Le citron est riche en vitamine C, les autres vitamines hydrosolubles sont présentes en quantité moindre.

Tableau III : Composition en vitamines pour 100g net de citron (Boudalia et Benammar, 2017).

Vitamines	Quantités
Provitamine A Béta-carotène	3 µg
Equivalent vitamine A	0 ,5 µg
Vitamine B1	0,05 µg
Vitamine B2	0,02 mg
Vitamine B3	0,2 mg
Vitamine B5	0,19 mg

Vitamine B6	0,08 mg
Vitamine B9	11 µg
Vitamine C	53 mg
Vitamine E	0,8 mg

C. Oligo-éléments :

-Les oligo-éléments font partie des micronutriments, avec les vitamines et les minéraux. Ils sont indispensables au bon fonctionnement de l'organisme. Ils sont apportés par l'alimentation en quantité faible de l'ordre de mg /j voire infime de l'ordre du µg/j (Constans, 1998). Leur absence comme leur excès peuvent être responsables de désordres importants (Chappuis, 1991).

Le citron contient de nombreux minéraux en faibles quantités. A l'exception du potassium qui représente 149 mg dans 100 gr du citron. Les autres minéraux et oligo-éléments sont en quantité inférieure.

Tableau IV : Composition de minéraux et d'oligo-éléments pour 100gr de citron net (Boudalia et benammar,2017).

Minéraux et oligo-éléments	Quantités
Calcium	18 mg
Cuivre	0,0335 mg
Fer	0,4 mg
Iode	0,93 µg
Magnésium	8,93 mg
Manganèse	0,0154 mg
Phosphore	15,5 mg
Potassium	149 mg
Sélénium	4,9 µg
Sodium	3 mg
Zinc	0,1 mg

D -Polyphénols :

Polyphénols, tels que les lignanes, les tannins ou les flavonoïdes, représentent une large classe

de composés naturels accessibles à partir d'extraits de bois ou végétaux. Ces molécules sont principalement connues comme antioxydants (Van et al. 2000).

Tableau V : Composition de polyphénols pour 100g de citron net (Ciquel, 2013)

Polyphénols	Quantités
Flavonoïdes	36,89 mg
Lignanes	0,02 mg
Polyphénols totaux	36,91 mg

I.5. Bienfaits du citron

Le citron est nommé le roi des fruits. Il présente de nombreux bienfaits pour la santé. C'est une plante médicinale puissante dont les très nombreuses vertus sont utilisées depuis plus de 3000 ans. (Boudalia et benammar,2017).

Il stimule les défenses naturelles, favorise la digestion, combat la grippe, les angines, les maux de tête, ainsi qu'un grand nombre de maladies.

De nombreuses études indiquent que la consommation d'agrumes, dont le citron et la lime, exerce un effet favorable contre le cancer, telle que le cancer d'œsophage, le cancer de l'estomac, le cancer du côlon, de la bouche et du pharynx (Chainani, 2002). Et aussi il peut prévenir des maladies cardiovasculaires et de la maladie d'inflammation, et même d'hypercholestérolémie. (Chainani, 2002).



*Chapitre II : Généralités
sur les métabolites des
végétaux*

Chapitre II : Généralités sur les métabolites des végétaux

Selon (Raven et al 2007), les composés produits par les plantes ont été séparés en métabolites primaires et secondaires, qui sont par définition :

II.1.1 Métabolites primaires

Sont des molécules caractérisées par leur caractère Vital à la survie de toutes les cellules végétales tels que : les glucides, les lipides et les acides aminés (Raven et al, 2007).

II .1 .2.Métabolites secondaires

Ces métabolites interviennent dans la défense des végétaux contre les agressions extérieures (microorganismes) tels que les polyphénols, les terpénoïdes, les stéroïdes et les composés azotés comme les alcaloïdes.

Les métabolismes secondaires dérivent d'intermédiaires biosynthétiques du métabolisme primaire

II.2. Généralités sur les polyphénols

Les métabolites secondaires des plantes, sont très nombreux et très variés. Les composés phénoliques se reconnaissent par la présence d'un ou de plusieurs groupes hydroxyle (OH), modifiés ou non, attachés à une structure aromatique [Richter, 1993].

II.2.1. Biosynthèse des polyphénols

Selon (Bruneton 1999), les composés phénoliques sont issus de deux grandes voies :

a- Voie des Shikimates : c'est la voie la plus courante, elle conduit les oses aux acides Aminés aromatiques puis, par désamination de ces derniers aux acides cinnamiques et à Leurs dérivés : coumarines, lignines et lignane.

b- Voie des acétates : conduit à des poly acétates, qui engendrent par cyclisation

Des Composés souvent polycycliques : iso coumarine, quinone, et xanthone.

De plus, la diversité structurale des composés phénoliques est plus accrue La possibilité, très fréquente, d'une participation simultanée du Shikimate et de l'acétate, à l'élaboration de composés d'origine mixte comme les flavonoïdes.

II.3. Classification des composés phénoliques :

Plusieurs classifications ont été proposées, la plus utilisée est celle basées sur la structure chimique (Ribereau-Gayon, 1968), classés comme suit :

- ✓ *Les acides phénoliques.*
- ✓ *Les flavonoïdes.*
- ✓ *Les tanins.*

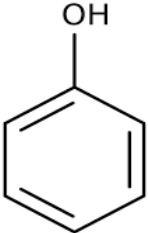
A. Acides phénoliques :

Le terme d'acide phénol s'applique à tous les composés organiques possédant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique (Bruneton, 1999). Dans cette catégorie on trouve les phénols simples et les phénoliques (Dubois et al, 1977).

. Phénols simples :

Sont des composés phénoliques rares dans la nature comme « le phloroglucinol » et « le gaiacol » (tableau VI) (krief, 2003).

Tableau n° VI : structure générale et quelques exemples des phénols simples (Bruneton, 1999)

Classes	Structures	Exemples	OH-substitution
Les phénols simples		Catéchol phloroglucinol	6-OH 3,5-OH

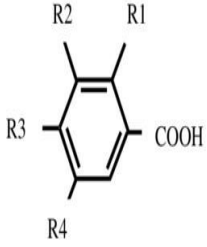
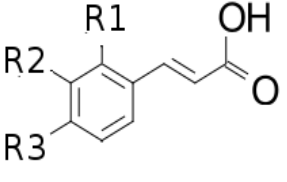
. Acides phénoliques :

Deux classes d'acides phénoliques sont à distinguer :

- Les dérivés de l'acide benzoïque (C6-C1)

➤ Les dérivés de l'acide cinnamique (C6-C3) (Bruneton, 1999).

Tableau n° VII: Structure et exemple de quelques acides phénoliques (Cai et al, 2006)

Classes		Structures	Exemples	Substitution-OH
Les acides phénoliques	Acides hydroxy benzoïques		Acide gallique Acide p-hydroxy benzoïque Acide protocatéchique Acide vanillique	3, 4,5-OH 4-OH 3,4-OH 4-OH
	Acides hydroxycinnamiques		Acide ferulique Acide caféique Acide chlorogénique	4-OH 3,4-OH 3,4-OH

B. Flavonoïdes:

Le terme flavonoïdes désigne une très large gamme de composés naturels appartenant à la famille des polyphénols (*Hadi, 2004*). Ils ont une origine de biosynthèse commune et par conséquent possèdent tous un même squelette de base à 15 atomes de carbones « C6-C3-C6 », et organisés en deux unités aromatiques (deux cycles) « A et B » (*Bruneton, 1999*).

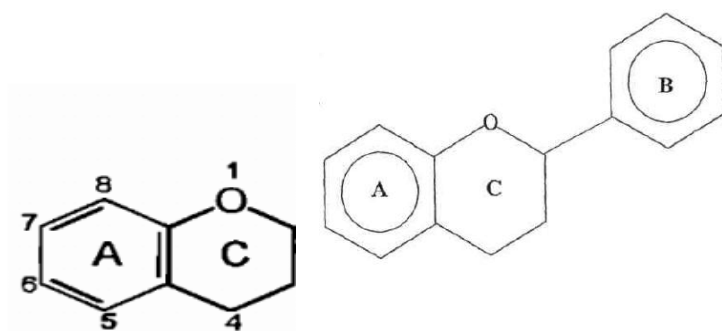


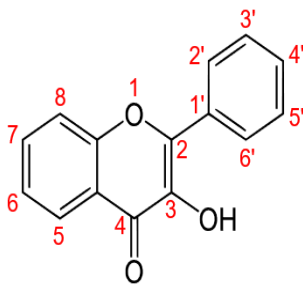
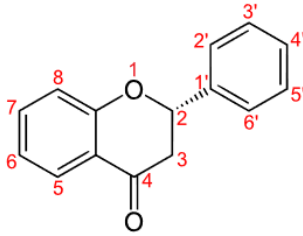
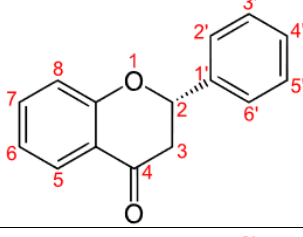
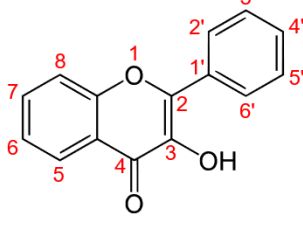
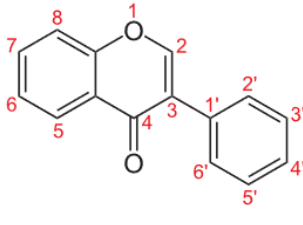
Figure 3 : schéma simplifié des flavonoïdes

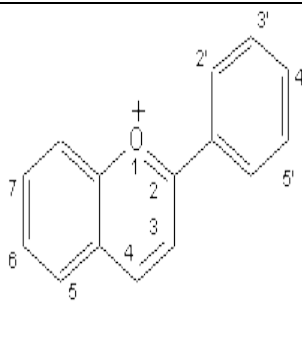
(Dacosta, 2003)

Ils sont localisés dans divers organes : racine, tige, feuille, fleur et fruit et considérés comme des pigments quasi universels des végétaux) (*Ghedira, 2005*). Selon leur structure, les

flavonoïdes sont repartis en plusieurs classes dont les plus importantes sont mentionnées dans le tableau ci-dessous (Ramos, 2007).

Tableau n° VIII : les différentes classes des flavonoïdes (Ramos, 2007).

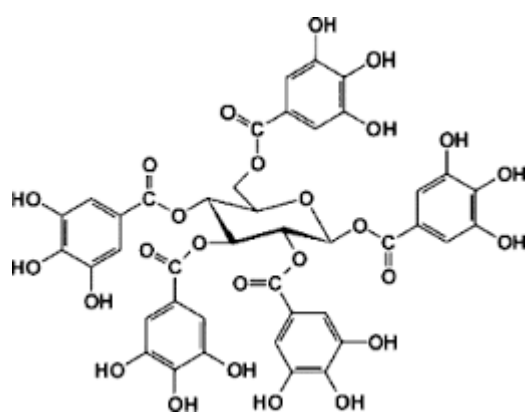
Classes		Structures	Exemples	Substitution-OH
Flavones	Flavanols		Epicatchine gallate (ECG) Epicatchine (EC) Catchine	5,7,3',4',3'',4'',5''-OH 3,5,7,3',4',3'',5''-OH 3,5,7,3',4'-OH
			Luteoline Apigénine Chryse	5,7,3',4'-OH 5,7,4'-OH 5,7-OH
	Flavanones		Naringénine Hesperidine Naringine	5,7,4'-OH 5,7,3'-OH 5,4'-OH
	Flavonols		Quercétine Myricétine Kaempférol	3,5,7,3',4'-OH 3,5,7,3',4',5'-OH 3,5,7,4'-OH
	Isoflavones		Genistéine Daidzéine	5,7,4'-OH 7,4'-OH

Anthocyanes		Pelargonidine	3, 5, 7,3'-OH
		Cyanidine	3, 7,3'4'-OH
		Malvidine	3, 5, 7,4'-OH

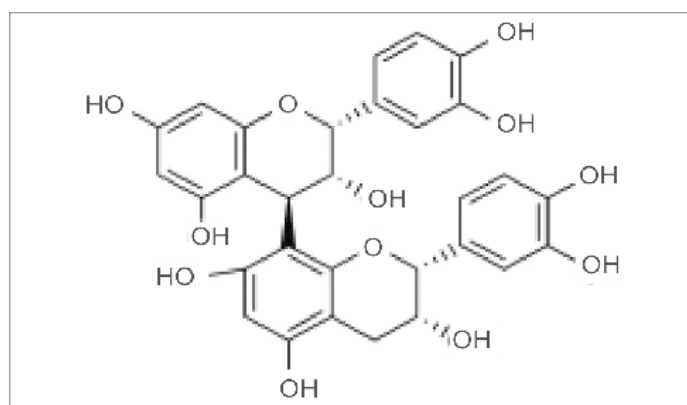
C. les tanins :

Tanner les peaux des animaux, autrement dit pour transformer une peau en cuir (Hopkins, 2003) Le terme « tannin » provient d'une pratique ancienne qui utilisait des extraits de plante pour

Les tannins sont des polyphénols d'origine végétale (Berthod et al, 1999), existant dans presque chaque partie de la plante : écorce, bois, feuilles, fruits et racines. Ils sont divisés en deux groupes, tannins hydrolysables et condensés (fig. 3), ils peuvent être constitués par la condensation des dérivés flavanes qui ont été transportés aux tissus des bois des plantes (Cowan, 1999).



(A)



(B)

Figure 4 : quelques structures des tanins. (Peronny et Kumbasli, 2005)
 (A) : Tannins hydrolysables (Penta-O-gallolyl- β -D-glucose)
 (B) : Tannins condensé (Procyanidin B2)

II.4. Activité biologiques des polyphénols

Les plantes médicinales sont utilisées depuis des milliers d'années contre plusieurs maladies. Ce n'est que récemment que les éléments actifs à l'origine de ces actions thérapeutiques ont été isolés et étudiés. Il est indispensable de connaître la composition des plantes pour comprendre comment elles agissent sur l'organisme

II.4.1 Phénols

Les plantes produisent les composés phénoliques pour se protéger contre les infections et les insectes phytophages. Les acides phénoliques, comme l'acide rosmarinique, sont fortement antioxydants, anti-inflammatoires, antiseptiques ils peuvent avoir des propriétés antivirales (Djabou, 2006).

Les stilbènes sont connus pour leur propriété antioxydant vis-à-vis des lipoprotéines à basse densité. Ils pourraient ainsi jouer un rôle protecteur contre les maladies cardiovasculaires et tumorales (Attia, 2007)

II.4.2 Flavonoïdes

- Les flavonoïdes jouent un rôle important dans le contrôle de la croissance et le développement des plantes en interagissant d'une manière complexe avec les diverses hormones végétales de croissance (Marfak, 2003)
- Les flavonoïdes ont des propriétés anti hépatotoxiques, ont été utilisés depuis des siècles en médecine traditionnelle dans le traitement des affections hépatiques (Ghedira K, 2005)
- Ils jouent un rôle dans la protection contre les rayonnements ultraviolets (UV), dans la défense contre les micro-organismes et dans la fertilité des plantes (Girotti-chanu, 2006)
- Ils interviennent dans le traitement des maladies cardiaques et cancéreuses [Attia, 2007]
- Les flavonoïdes sont également reconnus pour leurs activités antiallergiques. Antivirales et anti-inflammatoires, ces activités sont en général attribuées à leur capacité à piéger le radical libre chélate les ions métalliques ou inhiber les enzymes responsables de la formation des radicaux libres (Marfak, 2003)
- Les flavonoïdes sont capables de protéger la muqueuse gastrique contre divers agents Ul érogènes (Ghedira, 2005)
- Les flavonoïdes sont des inhibiteurs enzymatiques à l'égard de l'aldose réductase, de la phospholipase A2 et des enzymes de l'inflammation. La quercétine a une action sur la lipo-oxygénase et la cyclo-oxygénase (Chung et al, 1996)

II.4.3 Tannins

Les tannins ont des propriétés qui sont liées à leur structure chimique. Propriété due à l'acidité des molécules (le pKa) et à l'oxydation de l'ion phénolate (Zimmer et cordesse, 1996)

- Toutes les plantes contiennent des tanins à un degré plus ou moins élevé ceux-ci donnent un goût amer à l'écorce ou aux feuilles et les rendent impropres à la consommation pour les insectes ou le bétail (Djabou, 2006)

- Les tannins sont des composés phénoliques qui contractent les tissus en lisant les protéines et en les précipitant, d'où leur emploi pour « tanner » les peaux (Djabou, 2006)
- Ils permettent de stopper les hémorragies et de lutter contre les infections, les plantes riches en tannins sont utilisées pour rendre les tissus souples, comme dans le cas des veines variqueuses, pour drainer les sécrétions excessives, comme dans la diarrhée, et pour réparer les tissus endommagés par un eczéma ou une brûlure (Djabou, 2006) .
- Les tannins se fixent préférentiellement aux protéines mais aussi aux polysides tels que la cellulose, l'hémicellulose ou la pectine, en modifiant leurs propriétés (Zimmer et cordess, 1996)

II.5. Radicaux libres

L'oxygène, molécule essentielle à la vie pour les organismes aérobies qui entre dans une réaction d'oxydoréduction, est à l'origine de la formation de composés peu stables mais hautement réactifs et toxiques (Girotti- chanu, 2006). l'oxydoréduction est le transfert d'un ou plusieurs électrons d'un atome vers un autre. Un tel processus est nécessaire pour la vie en aérobie et pour notre organisme, puisque l'oxygène est l'accepteur ultime d'électrons au niveau de la chaîne respiratoire pour former de l'énergie sous forme d'ATP. Cependant, dans le cas où il y a transfert d'un nombre d'électrons impair, nous assistons à la formation d'espèces toxiques ayant des électrons impair, nous assistons à la formation d'espèces toxiques ayant des électrons non appariés (célibataires), appelées radicaux libres (marfak, 2003).

II.5.1. Antioxydants

Ce sont des substances qui sont capables d'interagir sans danger avec les radicaux libres et de mettre fin à la réaction en chaîne avant que les molécules vitales ne soient endommagées, ayant ainsi un rôle de protection au sein de la membrane cellulaire et protégeant le système biologique (Eymard, 2003 ; prior et al, 2003). Un antioxydant peut également être toute molécule qui va céder un électron u radical libre pour le stabiliser ; c'est le cas des vitamines et pigments de toutes sortes. Tout est donc une question d'équilibre entre la quantité de radicaux libres et notre capacité à les neutraliser ; la résultante est ce qu'on appelle le stress oxydatif (Balch, 1998 ; LeCren ,1999).

L'organisme est doté d'un ensemble de systèmes de défenses très efficaces contre la surproduction d'ERON (Gueye, 2007).

L'alimentation contient un grand nombre d'antioxydants, non seulement les vitamines (E, C, β -carotène) et les oligo-éléments (sélénium, cuivre, zinc, manganèse), mais aussi toutes sortes de caroténoïdes, polyphénols et flavonoïdes (trouvés dans les choux, le thé, le vin, les céréales, les fruits), des alcaloïdes, des acides organiques et des dérivés soufrés de l'ail et de l'oignon etc. (Favier, 2003).

II.5.2. Classification des antioxydants

Pour lutter contre les radicaux libres nocifs, notre organisme possède des systèmes de défense antioxydants. Certains sont endogènes, alors que d'autres sont obtenus à partir de molécules apportées par l'alimentation (exogènes) (Marfak, 2003).

a. Antioxydants endogènes

Le système endogène est formé par des enzymes qui agissent en synergie, à savoir la glutathion peroxydase, la catalase et le super oxyde dismutase (SOD). En effet, la SOD transforme le super oxyde en peroxyde d'hydrogène tandis que la catalase métabolise ce dernier en une molécule d'eau et une autre d'oxygène, selon la réaction suivante (Marfak, 2003).

b. Antioxydants exogènes (les antioxydants naturels)

A cause des agents externes comme les polluants de l'air, la radiation UV et l'alcool, les radicaux libres peuvent être produits en excès. De ce fait, notre système endogène de défense se trouve incapable de réduire toutes ces espèces réactives. Pour diminuer ces dommages oxydatifs, notre organisme a alors besoin d'une alimentation riche en antioxydants exogènes. Parmi ces antioxydants, on trouve les vitamines C, E et A, ainsi que les flavonoïdes (Marfak, 2003).

Ce sont des antioxydants qui peuvent provenir des composés qui se produisent, naturellement, dans les produits alimentaires ou des substances formées pendant leur traitement (Pratt et Hudson, 1990).

Ils sont présents dans presque toutes les plantes, tous les micro-organismes, les champignons et même dans les tissus animaux.

Le groupe le plus important d'antioxydants naturels comprend la vitamine E (tocophérol), la vitamine C (acide ascorbique) les flavonoïdes, les tanins, les anthocyanes et caroténoïdes (Pelli et Lyly, 2003).

c. Polyphénols

Ce sont des substances organiques possédant un noyau aromatique portant au moins deux fonctions phénols. Ils sont répartis en quatre classes : flavonoïdes, acides phénoliques, les lignanes et les stilbènes (Delaveau, 1988 ; Krisa et al. 1997 ; Quintin et al. 2004).

Les polyphénols ont la capacité de donner l'atome d'hydrogène, ce sont des antioxydants de rupture, ils peuvent également chélater des ions métalliques de transition et par conséquent empêcher la formation des radicaux libres (Hannebelle et al. 2002).

d. Flavonoïdes

Les flavonoïdes ont une capacité de piéger les radicaux libres : radicaux hydroxyles (OH), anions super oxyde (O₂) et radicaux peroxylipidiques (Robards et al. 1999).

Chapitre II : Généralités sur les métabolites des végétaux

Les flavonoïdes ont des effets anti-inflammatoire, antiallergique, antiulcéreux, antitumoral et antidiabétique (Middleton et al. 2000).

e. les anthocyanines

Les anthocyanines ont un caractère amphotère, responsable du passage d'une coloration généralement pourpre lorsqu'on approche de la neutralité (Adrian et al. 2003).

f. les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont de longues molécules à caractère lipophile. Ces composés naturels possèdent dans leur structure chimique de très nombreuses doubles liaisons conjuguées qui sont responsables de leur activité antioxydant (Curtay, 2000 ; Grolier et al. 2003 ; Gayathri et al. 2004).

III.1.1. Microencapsulation

La micro encapsulation regroupe l'ensemble des technologies permettant la préparation de microparticules individualisées, constituées d'un matériau enrobant contenant une matière active. Les microparticules présentent une taille comprise entre 1µm et 1mm et contiennent typiquement entre 5 et 90% (en masse) de matière active » (Richard et Benoît 2013).

L'encapsulation permet de transformer un liquide en solide, de masquer une odeur ou un goût désagréable, de protéger des substances sensibles des effets délétères de l'environnement extérieur, ainsi que d'obtenir une libération contrôlée et ciblée des principes actifs (Gouin 2004).

III.1.2 .Intérêt et matériaux utilisés dans la micro encapsulation

De nombreux principes actifs ont été micro encapsulés dans le but d'obtenir non seulement une libération plus lente mais aussi une protection vis-à-vis de différents agents chimiques ou physiques et augmenter la biodisponibilité des principes actifs en modifiant leur vitesse de mise à disposition. Ces formes permettent aussi de protéger des principes actifs contre la dégradation provoquée par les enzymes intestinales et de prolonger leur durée d'action. La micro encapsulation permet également de réduire l'irritation du tractus gastro-intestinal lors d'une administration par voie orale.

Les matériaux utilisés pour obtenir les microparticules sont nombreux et variés. Ils peuvent être de nature hydrophile, hydrophobe ou une combinaison des deux, et doivent être capables de former un film stable et compatible avec la molécule à encapsuler (patel.K.R, et, et, et al, 2011).

On distingue les polymères synthétiques (le polycaprolactone, les polymères d'acides lactiques et glycoliques...), les polymères semi-synthétiques (dérivés cellulosiques tels que l'éthylcellulose, la carboxyméthylcellulose,...), les lipides et les cires minérales (corps gras solides, glycérides, cires d'abeilles, les cires minérales...) (Richard et Benoit, 2000, Agnithotri.N, et al, 2012).

III.1.3.La micro encapsulation en industrie alimentaire

Shahidi et Hans (1993) ont proposé six raisons pour l'application de la micro encapsulation en industrie alimentaire à savoir :

- La réduction de la réactivité des composants avec les facteurs du milieu environnemental ; elle permet la séparation des différents agents réactifs dans les formulations de catalyseurs, d'enzymes, d'oxydants ;
- Diminuer le pourcentage de transfert des composants vers l'environnement extérieur tel que les huiles essentielles, les arômes, ce qui participe à prolonger leur durée de conservation ;
- Le Ciblage de l'activité ou de la libération des composés bioactifs ;
- La préservation du le goût ou la flaveur des composés bioactifs incorporés dans les aliments ;

- la dilution des composés bioactifs lorsqu'ils doivent être utilisés en faibles quantité.

III.1.4.Procédés de micro encapsulation

La sélection du processus d'encapsulation dépend des propriétés physiques et chimiques du noyau et de la coquille des microcapsules (Mishra, 2016). Une grande variété de méthodes d'encapsulation a été développée pour diverses fonctions.

Tableau IX: méthodes d'encapsulation (Richard et Benoit 2000) ; (Finch et Bodmeier, 2000)

Type de procédé	Mode d'encapsulation	Taille des microcapsules	Types de produits obtenus
Procédés physicochimiques	Séparation de phases ou coacervation (simple ou complexe)	2 – 1200	Microcapsules Microsphères
	Evaporation – extraction de solvant	0,5 – 200	Microsphères
	Gélification thermique d'émulsions (hot melt)		Microsphères
Procédés chimiques	Polycondensation inter faciale	2 - 2000	Microcapsules
	Polymérisation inter faciale	2 – 2000	Microcapsules
	Polymérisation en milieu dispersé par voie radicalaire ou anionique		
Procédés mécaniques	Nébulisation/ séchage (spray drying)	1 - 200	Microsphères
	Gélification ou congélation de gouttes (priling)	200 - 800	Microsphères
	Enrobage en lit fluidisé (spray-coating)	35 - 5000	Microcapsules
	Extrusion /sphéronisation	Plus de 200	Microsphères

III.2. La coacervation

Les processus de coacervation s'opèrent dans des conditions douces (pas de solvant agressif). Ces méthodes sont un bon potentiel pour la micro encapsulation de cellules vivantes et de

molécules labiles, lesquelles ne peuvent pas résister aux conditions dures (chaleur, solvants organiques) qui accompagnent les autres procédés de micro encapsulation (Onesippe.C.2005).

III.2.1.La coacervation simple

Elle consiste à abaisser la solubilité d'un polymère, initialement solubilisé en milieu aqueux, en variant la température ou par ajout d'un électrolyte, d'un non-solvant ou d'un deuxième polymère (agent de coacervation). Il se formera 2 phases : l'une riche en polymère (coacervat) et l'autre pauvre en polymère (Richard et benoit.2000).

III.2.2. La coacervation complexe

La coacervation complexe est définie comme une séparation de phases dans un système colloïdal, induite par des interactions électrostatiques entre deux polymères de charges opposées (IUPAC ,1997). La phase la plus concentrée représente le coacervat et l'autre phase représente la solution d'équilibre. La désolvation simultanée des deux polyélectrolytes hydrosolubles portant des charges opposées est le plus souvent provoquée par une modification de pH du milieu aqueux (Richard et Benoit .2013). Le coacervat complexe est ainsi formé par précipitation de deux polymères de charges électriques opposées en interaction électrostatique.

Les protéines et les polysaccharides sont des polymères d'origine naturelle largement utilisés dans l'industrie alimentaire, notamment pour les émulsions et l'encapsulation (Matalanis et al. 2011 ; Bouyer et *al.* 2011), (Jones et *al.* 2010). Ces polymères peuvent interagir par des interactions attractives ou répulsives, Dans l'eau, le mélange de protéines et de polysaccharides peut conduire à quatre situations : la formation de complexes solubles, la coacervation ou précipitation, l'incompatibilité thermodynamique et la cosolubilité.

III.2.3.Formation et propriétés du coacervat

La coacervation complexe est un phénomène de séparation de phase associative induit par des interactions électrostatiques entre au moins deux polymères généralement une protéine et un polysaccharide portant des charges opposées (Cooper et al. 2005), mais, d'autres interactions faibles (les liaisons hydrogènes et les interactions hydrophobes), peuvent contribuer à la formation de coacervation complexe (Turgeon et al, 2007).

La coacervation complexe se produit lorsqu'un déplacement du PH vers le point isoélectrique de l'un des deux polymères leur conférant des charges opposées. Il crée des interactions électrostatiques qui conduisent à la formation de complexes solubles neutres, montrant une interaction attractive.

L'association de ces polymères conduit à la formation de complexes insolubles qui forment alors des gouttes liquides composées des polymères et de molécules de solvant ; le coacervat (De Kruif et al, 2004), (Doublie et al, 2000), ces gouttelettes apparaissent d'abord sous forme de petites gouttes puis grossissent par la modification du PH.

III.2.4. Paramètres influençant la formation des coacervats

Plusieurs paramètres physicochimiques interviennent dans la formation du coacervat, les principaux sont :

A/ le pH : le pH est un principal paramètre influençant le phénomène de coacervation complexe, en effet, les interactions entre protéine/polysaccharide sont observées lorsque les deux polymères portent des charges électriques opposées. Lorsque que le pH de la solution est inférieur au point isoélectrique de la protéine.

Le pH influence le volume de coacervat. Le volume maximal de coacervat est observé sur une gamme de pH limité (entre 2,5 et 5,5) comme décrit par (Brgess et Carless, 1984). De plus le pH influence sur la mobilité électrophorétique des mélanges de polymères (la mobilité est nulle au pH où les deux polymères portent des charges égaux mais de signes opposés).

B/ la force ionique : La force ionique joue un rôle important dans la formation du coacervat, car elle affecte la charge des polymères. Une force ionique très faible ou très élevée entraîne une suppression des interactions électrostatiques entre protéine et polysaccharides (de Kruif et al. 2004). L'addition de sels entraîne la diffusion des charges à la surface des polymères. Cette dernière réduit l'attraction entre les deux polymères et ainsi la coacervation (Burgess et al. 1984).

L'étude de (Chai et al. 2014) sur la coacervation complexe de l'albumine de sérum bovin et des carraghenanes a montré que l'addition de sel nécessite d'abaisser davantage le pH pour observer les interactions entre les biopolymères et conduisent à la coacervation. La force ionique influence par conséquent la formation des microcapsules (Jun Txia et al. 2011), (Tsung et al. 1997).

C/ le ratio protéine/polysaccharide :

Il existe une relation protéine/polysaccharide optimal qui correspond à un équilibre des charges entre les deux polymères (Liu et al, 2009) ; inférieur ou supérieur au ratio optimal.

Dans le cas du système bêta-lactoglobuline/ gomme d'acacia, (Schimat et al. 2001) observé la formation de précipités plus gros et plus nombreux lorsque la protéine est en excès, alors que (Siow et al. 2013) ont observé la formation de plus de complexes solubles que de coacervat due à la présence de charges non neutralisées lorsqu'un des polymères est en excès.

III.2.5. Principe de micro-encapsulation par coacervation complexe

Le procédé microencapsulation par coacervation complexe se déroule comme suit :

-Dans un premier temps, le produit à encapsuler est dispersé dans une solution aqueuse contenant les deux polymères (phase a) (voire figure 5).

-Dans un deuxième temps, la coacervation est induite par un ajustement du pH de la solution, de façons que les charges positives du premier polymère équilibrent les charges négatives du second (phase b). L'attraction électrostatique des deux poly électrolytes provoque l'apparition d'un coacervat mixte ;

-Dans un troisième temps, les gouttelettes de coacervat formé viennent s'absorber (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) de la macromolécule constitutive du coacervat. (Richard et al, 2000).

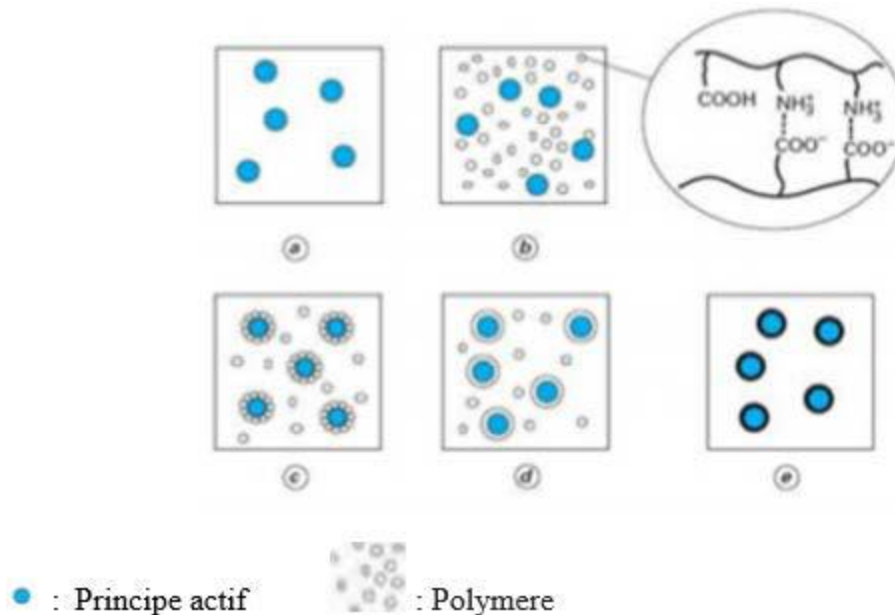


Figure 5 : procédé de micro-encapsulation par coacervation complexe (Richard et al,2000).

III.2.6. Avantages du procédé de l'encapsulation par coacervation complexe

Le procédé de coacervation complexe comporte plusieurs avantages. Les rendements d'encapsulation peuvent atteindre jusqu'à 90% (Kerdudo et al, 2015). De plus, cette méthode ne nécessite pas l'utilisation de solvants organiques et se déroule à température ambiante. Cependant, en raison de la complexité du procédé et de son coût de production. La technologie de coacervation est surtout réservée à des applications spéciales comme l'encapsulation de composés actifs coûteux ou pour masquer les fortes odeurs ou les arômes d'ingrédients nutritionnels. En général, les deux poly électrolytes les plus souvent utilisés sont la gomme arabique (chargée négativement) et la gélatine (chargé positivement) et l'agent réticulent souvent mis en œuvre est le glutaraldehyde (Lemetter et al, 2009). Cet agent réticulent est efficace et peu onéreux, mais présente une toxicité non négligeable tant pour le manipulateur que pour l'utilisateur et doit être utilisé à des doses élevées (environ 100 à 500g/kg de gélatine).

Références bibliographiques

A

- Abderrahmane F, Harrati M. 2017. Etudes de l'activité antimicrobienne de l'huile essentielle extraite de citrus limon, conservation alimentaire, application sur un poisson bleu : mémoire Master valorisation de substances naturelles végétales, Mostaganem université de Abdelhamid Ibn badis pp.,11,12,13,14,15
- Adrian J., Potus J. et Frangne R. (2003). La science alimentaire de A à Z. ED : TEC et DOC. ISBN 7430-0568.p269-277.
- Agnihotri N., Mishra R., Goda C., Arora M. (2012). Microencapsulation – A Novel Approach in Drug Delivery. A Review, Indo Glob. J. Pharm. Sci., 2(1).P 1-20
- Amokran R et Omakhlouf H. (2019). Elaboration d'un aliment fonctionnel à la curcumine. Qualité des produits et sécurité alimentaire. Bejaia université Abderrahmane mira, p : 1-20.
- Attia F. (2007). Effet du stress hydrique sur le comportement écophysologie et la maturité phénolique de la vigne vitisvinifera L : Etude de cinq pages autochtones de MIDI-PYRENEES. Thèse de doctorale.P 52-96.
- Afnor,(1985).contrôle de la qualité des produits laitiers-Analyses physiques et chimiques,3^{ème} édition .

B

- Bahorun T. (1997). Substances naturelles actives : La flore mauricienne une source d'approvisionnement potentielle. Ed AMAS. P1558.
- Balch J. (1998). Super antioxydants. Edition Evans, NY. p 158.
- Belayel Z (2010). Activité antioxydante et dosage des composés phénolique de la partie aérienne et de la racine de Rutachalepensis. Biochimie. Béjaia Université Abderrahmanemira, p 36.
- Berthod A., Billardello, B and Geoffroy. (1999). Polyphenos in countereurrent chromatography. An example of large scale separation Analisis. EDP, Sciences. Wiley. Vch.27, p : 750-757.
- Boudalia S, Benammar,2017. Mesure de la vitamine C et de l'activité anti-radicalaire et anti-oxydante des citro-flavoides du citron, Mémoire Master,Alimentation et nutrition,Tlemcen, Université AbouBekerBelkaid pp.,3,4,5,6.
- Bouyer E., Mekhloufi G., Le Potier I., du Fou de Kerdaniel T., Grossiord J L., Rosilio V., Jones O., Decker E.A., McClements J. (2010). Thermal analysis of lactoglobulin

complexes with Pectins or carrageenan for production of stable biopolymer particles. *Food Hydrocolloids*, 24 (2 3). P 239-248.

- Bruneton, J. (1999). *Pharmacognosie, Phytochimie, plantes médicinales*, 3ème Edition Technique et Documentation Lavoisier, p : 784-873.
- Burgess D.J. et Carless J.E. (1986). *Microelectrophoretic Studies of Gelatin and Acacia for the Prediction of Complex Coacervation*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 98 (1). P 1- 8.

C

- Cai, Y.Z., Mei Sun, B., Jie Xing. C., Qiong Luo and Harold Corke. (2006). *Structure-radical scavenging activity relationships of phenolic compounds from traditional Chinese medicinal plants*. *Life sciences* 78, p: 2872-2888.
- Chainani-Wu, 2002. *Diet and oral, pharyngeal, and esophageal cancer*. *NutrCancer* ;44 :104-126. Communiqué de presse de l'INAO.
- Champagne C.P., Fustier P. (2007), *Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods*. *Current Opinion in Biotechnology*, 18:184-190.
- Chappuis P, 1991. *Les oligo-éléments en médecine et biologie*. EMI, LAVOISIER TEC & DOC, Paris.
- Chung Y., Lif de Mao-jung (1996). *Polyphénols comme inhibiteurs de la carcinogénèse*. Université de Rutgers. P 187-255.
- Constans T, 1998. *Besoins nutritionnels de la personne âgée Nutrition et alimentation de la personne âgée*.
- Cooper C.L., Dublin P.L., Kayitmazer A.B, Turksen S. (2005). *Polyelectrolyte protein Complexes*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. P 52-78.
- Cowan, M.M. (1999). *Plant Products as Antimicrobial agents* *Clinical Microbiology Reviews*. 12 (4), p: 564-582.
- Craig W.J. 1997. *Phytochemicals: Guardians of our health*. *Journal of the American Dietetic Association*, 97: S199-S204.
- Curtay J-P., et Robin J-M. (2000). *Intérêt des complexes antioxydants*. Centre d'étude et de Développement de ma Nutrithérapie. P1-4.

D

- De Kruijff C.G., einbreck F., de Vries R. (2004). *Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9, 340-349.
- Djabou N. (2006). *Sambucus Nigra L. une plante de la pharmacopée traditionnelle Nord-africaine*. Université ABOU BEKR BELKAID (COSNA). P 23-25.
- Dong Z., Ma Y., Hayat K., Jia C., Xia S., Zhang X. (2011). *Morphology and release profile of microcapsules encapsulating peppermint oil by complex coacervation*. *Journal of Food Engineering*, 104: 455-460.

- *Doublier J. L., Garnier C., Renard D., Sanchez C. (2000). Protein polysaccharide interactions. Current Opinion in Colloid & Interface Science. P 5, 202- 214.*
- *Dubois, G, E., Grosby, G.A and Saffron, P. (1977).Non-nutritiveSweeteners: Taste structure relationships with for some new simple dihydrochalcones. Science 195, p : 397-399.*

E

- *Eymard S. (2003). Mise en évidence et suivi de l'oxydation des lipides au cours de la conservation et de la transformation du chinchard (Trachurus trachurus) : choix des procédés. Thèse de doctorat. Université de Nantes Ecole Polytechnique de l'université de Nantes Ecole Doctorale Mécanique, Thermique et Génie Civil De Nantes. P 1-126.*

F

- *Favier A (2003). Le stress oxydant intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. L'actualité chimique. P 108-115.*
- *Finch C.A, Bodmeier R.: (2000): Microencapsulation, in: Ullman's Encyclopedia of.*

Fontaine E., Barnoud D., Schwebel C. et leverve X. (2002). Place des antioxydants dans la nutrition du patient septique. Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS.11.P 411-20.

G

- *Ghedira K. (2005). Les flavonoïdes : structure, Propriétés biologiques, Rôle prophylactique en thérapeutique.4.P 162-169.*
- *Ghedira, K. (2005). Les flavonoïdes : structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique. Phytothérapie.4, p : 162-169.*
- *Girrotti-Chanu C. (2006). Etude de la lipolyse et de la synthèse de composés du derme sous l'effet de la cirsimarine, flavone extraite de *Microtea debili*. Thèse de doctorat. Ecole doctorale interdisciplinaire Sciences-Santé.P 32-36.*
- *Gouin S. (2004), Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. Trends in Food Science and Technology. P 330- 347.*
- *Gueye P. (2007). Phénotypes majeurs de l'haptoglobine humaine et stress oxydant induit par l'hémoglobine extra-érythrocytaire sur le globule rouge. Thèse doctorat. Université Louis Pasteur-Strasbourg institut Gilbert Laustriat Faculté de Pharmacie. P 1-247.*

H

- Hadi, M. (2004). *La Quercetine et ses dérivés : molécules à caractères pro-oxydant ou capteur des radicaux libres ; étude et application thérapeutique*. Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur en science de l'université Louis Pasteur domaine pharmacochimie. P155.
- Ham p I J.S., Christopher A.T., Johnston C.S. 1999. *Intakes of Vitamin C, Vegetables and Fruits: Which School Children Are at Risk*. *Journal of the American College of Nutrition*, 18(6): 582-590.
- Hopkins, W.G (1999). *Physiologie végétale*. Edition. Bock, p: 280.

I

- IUPAC Compendium of Chemical Technology. (1997).

J

- JunTxia X., HaiTyan Y., Jian Y. (2011). *Microencapsulation of sweet orange oil by complex coacervation with soybean protein isolate/ gum Arabic*. *Food Chemistry*, 125 : 1267T1272.

K

- Kerdudo A., De O., Kerdudo A., Antipolis N.S. & Directeur C., 2015. *Optimisation de la conservation des cosmétiques : impact de la formulation, recherche de nouveaux conservateurs naturels, encapsulation*. Thèse.
- Krief, S. (2003). *Métabolites secondaires des plantes et comportement animal. Surveillance sanitaire et observation de l'alimentation des chimpanzés (Pan troglodytes schweinfurthi) en Ouganda*. Muséum National d'histoire Naturelle. Thèse de doctorat.
- Krisa S., WaffoTeguo P., Decendit A., Deffieux G., Huguet F., Fauconneau B., et Mérillon N J-M. (1997). *Production, purification et activité Biologique des picéides (Stibènes) Extraits de cultures cellulaires de Vitis vinifera L.* p 7-18.

L

- Lemetter C.Y.G., Meeuse F.M., Zuidam N.J. (2009). *Control of the Morphology and the Size of Complex Coacervate Microcapsules using ScaleUp*. *ICHe Journal*, 55 (6): 1487T1496.

- Liu S., Low N.H., Nickerson M.T. (2009). *Effect of pH, Salt, Biopolymer Ratio on the Formation of Pea Protein Isolate–Gum Arabic Complexes*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 4357: 1521–1526.

M

- Marfak A. (2003). *Radiolyse Gamma des flavonoïdes, Etude de leur réactivité avec les radicaux issus des alcools. Thèse de doctorat, université de LIOGES, Ecole Doctoral Science Biologique santé.p 1-220.*
- Mata A-T., Proenc C., Ferreira A-R., et Serralheiro M-L-M (2006). *Antioxidant and antiacetylcholinesterase actives of five plants used as portuguese food spices.40.p 1-8*
- Matalanis A., Jones O.G., McClements J. (2011). *Structured biopolymer based delivery systems for encapsulation, protection, and release of lipophilic compounds. Food Hydrocolloids*, 25 (8), 1865-1880
- Middleton JR E., Kandaswami C., etTheoharides T-C. (2000). *The effects of plant flavonoids on mammalian cells: Implications for inflammation, Heart Disease, and Cancer. 52, p 673-751.*
- Mishra M. (2016). *Handbook of Encapsulation and Controlled Release. CRC Press Taylor & Francis Group. New York. pp. 4-15.*
- Mohammedi Z. (2006). *Etude du pouvoir antimicrobien et antioxydant des huiles essentielles et flavonoïdes de quelques plantes de la région de Tlemcen. Université Abou BakrBelkaid. Mémoire de magistères. P 15-58.*

N

- Naczki M, Shahidi F. 2004. *Extraction and analysis of phenolics in food. Journal of Chromatography A*, 1054 : 95-111.

O

- Onesippe.C. (2005). *Etude des systèmes poly électrolytes/ Tensioactifs en phase aqueuse et à l'interface liquide /gaz. Mémoire de Doctorat, Université Montpellier II Sciences et techniques du Languedoc*
- Ozenda P. *flore de Sahara, 2ème Pédition,1977.*

P

- Padrini F., Lucheroni M. T. 1996. *Le grand livre des huiles essentielles - guide pratique pour retrouver vitalité, bien-être et beauté avec les essences et l'aromassageEnergétiques avec Plus de 100 Photographies. Ed. De VecchParis, pp.11, 15, 61 et 111.*

- Patel K.R., Patel M. R., Mehta T. J., Patel A. D., Patel N. M: « Microencapsulation: Review on novel approaches », *Int. J. Pharm. Technol.*, 3 (1), 894-911.(2011).
- Pelli K et Lyly M. (2003). *Les antioxydants dans l'alimentation*. Institut National de Recherche Agronomique. VTT Biotechnology Finlande, Ed : Paris, ISBN. 3, p 1-28.
- Pratt D-E et Hudson B J-F (1990). *Natural antioxidants not exploited commercially*. In *Food Antioxidants*, Hudson, B.J.F. Edition: Elsevier applied Science, London, ISBN. 8. P 171-190.

R

- Ramos, S. (2007). *Effects of dietary flavonoids on apoptotic pathways related to cancer chemoprevention*. *Journal of Nutritional Biochemistry* 18, p: 427-442.
- Rekh a C., Poornima G., Mansa M., Ab h ipsa V., Pavithra Devi J., Vijay Kumar H.T., PrashithKekuda T.R. 2012. *Ascorbic Acid, Total Phenol Content and Antioxidant Activity of Fresh Juices of Four Rip e and Unrip e Citrus Fruits*: 303-310.
- Ribereau-Gayon, P. (1968). *Notions générales sur les composés phénoliques*. In : *Composés Phénoliques des Végétaux*. Edition Dunod, paris : p : 5-7, 10-13, 72-75, 85-86.
- Ribréreau-Gayon, P. (1968). *Notions générales sur les composés phénoliques*. In : *composés phénoliques des végétaux*. Edition Dunod, paris : p : 5-7,10-13, 55, 72, 75, 85,86.
- Richard, J., Benoit, J.P. (2000). *Microencapsulation*. *Techniques de l'Ingénieur*, J 2210, p 1-20
- Richard, J., Benoit, J.P. (2000). *Microencapsulation*. *Techniques de l'Ingénieur*, J 2210, p 1-20.
- Richard.J, Bendoit.J.(2013).*Microencapsulation*. *Techniques de l'Ingénieur*, traité Génie des procédés.
- Richter, G. (1993). *Métabolisme des végétaux – physiologie et Biochimie*. Presses polytechniques ET Universitaire Romandes : p : 436-642.
- Richter, G. (1993). *Métabolisme des végétaux- physiologie et biochimie*. Presses polytechniques ET Université Romandes p : 436-642.
- Ross S.A., Ziska D.S., Ke Z h ao., ElSohly M.A. 2000. *Variance of com m on flavonoids b y b rand of grap e fruit juice*. *Fitoterapia*, 71 : 154-161.

S

- Sarni-Manchado, P. and Cheynier, V. (2006). *Les polyphénols en agroalimentaire*. Ed Tec et Doc Lavoisier, 02-11.
- Shahidi, F. and Han, X.Q. In Poshadri, A. and Aparna, K. (1993). *Microencapsulation Technology: A Review*. Nutriplus. International Crops Research institute for semi-Arid

Tropics, Hyderabad, Post Graduate & Research Centre, ANGR Agricultural University, Hyderabad. p 38, 89-102.

- *Siow et Ong .2013 : Siow LTF. et Ong CTS. (2013). Effect of pH on Garlic Oil Encapsulation by Complex Coacervation. Food Processing & Technology, 4 (1).*

T

- *Tsung M. et Burgess D.J. (1997). Preparation and Stabilization of Heparin/Gelatin Complex Coacervate Microcapsules. Journal of Pharmaceutical Sciences, 86 (5): 603-607.*
- *Turgeon S.L., Schmitt C., Sanchez C. (2007). Protein polysaccharide complexes and coacervates. Current Opinion in Colloid & Interface Science. P 166 -178.*

Z

- *Zimmer N., Cordesse R. (1996). Influence des aliments des ruminants. IN RA-ENSA. M unités de zootechnie méditerranéenne.9 (3).P 167-1779.*

Résumé

Le citron comme d'autres fruits et légumes sont une source importante de différents antioxydants (polyphénols, caroténoïdes, acide ascorbique ... ect) qui peuvent inhibés les effets néfastes des radicaux libres sur l'organisme humain. L'extraction des composants phénoliques à partir des feuilles de citron variété (*Citrus Limon Eureka*). Les composants phénoliques sont extraites, puis vient la réalisation de la micro-encapsulation par coacervation complexe, des polymères sont utilisée qui est le carraghenane , et la gélatine.

Dans le but d'étudier les activités biologiques des composants phénoliques, nous sommes contentés d'étudier une seule activité qui est l'activité antioxydant et aussi on a effectué le test d'humidité sur la plante citrus limon Euréka montre une teneur moyenne en 1 eau (52.33%) Le protocole d'extraction des composés phénoliques a permis d'obtenir un rendement massique équivalent à 19,4% Dans la partie feuille de citrus limon. Et d'un taux d'activité anti radicalaire à 77.5%.

Mots clés : Composants phénoliques, Extraction, Coacervation complexe, Citrus.

Summary

Lemon fruits and vegetables are an important source of various antioxidants (polyphenols, carotenoids, ascorbic acid ... ect) that can inhibit the harmful effects of free radicals on the human body. Extraction of phenolic components from lemon leaves (*Citrus Limon Eureka*). The phenolic components are extracted, then comes the realization of micro-encapsulation by complex coacervation, polymers are used which is carraghenane , and gelatin.

In order to study the biological activities of the phenolic components, we are content to study only one activity which is antioxidant activity and also carried out The moisture test was carried out on the plant citrus silt Euréka shows an average content in 1 water (52.33%) The protocol of extraction of phenolic compounds made it possible to obtain a mass yield equivalent to 19,4%. In the part of citrus silt. And anti-free radical activity of 77.5%.

Keywords: Phenolic components, Extraction, Complex coacervation, Citrus.