

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 des Sciences Alimentaires
Spécialité Qualité des Produits et Sécurité Alimentaires



Réf :

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

MASTER

Thème

**Procédés d'encapsulation appliqués en
alimentaire**

Présenté par :

AHFIR LYDIA & ALITOCHE SOUAD

Soutenu le 08/09/2020

Devant le jury composé de :

Mme. BRAHMI Nabila

MCB

Président

Mme. OUKIL Naima

MCA

Encadreur

Mme. SMAIL Leila

MAA

Examineur

Année universitaire : 2019 / 2020

Remerciement

Nous remercions tout d'abord notre créateur Allah, Grand et Miséricordieux, le tout Puissant pour le courage qu'il nous a données durant toutes ses années d'étude et pour mener ce travail à terme.

On commence par exprimer nos profondes reconnaissances et nos vifs remerciements à notre promotrice Mme OUKIL NAÏMA pour ses orientations, encouragements, ses conseils et sa disponibilité. Merci de nous avoir guidé avec patience et d'avoir consacré autant d'heures pour notre travail ; on ne peut, Madame, que sincèrement vous exprimer notre respect et notre gratitude.

Toute notre gratitude s'adresse également à Mr AHFIR DJILLALI pour son aide précieux durant toutes ces années. Qu'il trouve ici nos sincères respects et nos profondes reconnaissances.

On tient à exprimer notre très grande considération, et notre profond respect à Mme BRAHMI NABILA d'avoir accepté la présidence du jury de notre travail, qu'elle trouve ici toutes nos expressions respectueuses.

On tient à remercier aussi Mme SMAÏL LEÏLA pour nous avoir accordé cette aimable faveur d'examiner notre recherche.

Nos remerciements vont enfin à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et on souhaite que cette recherche puisse être un support assez valorisant et profitable pour ceux qui auront à l'utiliser.

DÉDICACE

C'est avec un très grand honneur que je dédie ce modeste travail aux personnes les plus chères au monde, mes chers parents :

Ma mère, à qui je dois tout mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices qu'elle a consenti pour mon instruction et mon bien être. Qu'elle trouve ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera à la hauteur de ses sacrifices et ses prières pour moi.

Mon père, qui peut être fier et trouve ici le résultat de longues années de sacrifices pour m'aider à avancer et réussir dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit.

Que dieu vous préserve et vous procure santé et longue vie.

Je dédie aussi cette modeste réalisation à :

Ma chère sœur Lamia à qui je souhaite bonheur et réussite

Mes chères et adorables frères Mohand et Slimane

Mon binôme Lydia à qui je souhaite un futur brillant et une longue vie heureuse

A toute ma famille : petit ou grand, proche ou lointain.

Mes amies fidèles : Ferial, Nadjet, Celia.

Tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

Que ce travail soit une part de ma reconnaissance envers vous.

Souad

DÉDICACE

Je dédie ce Modest travail à

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma

*réussite et tout mon respect : **mon cher Papa ;***

*A la femme qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a
épargné aucun effort pour me rendre heureuse : **mon adorable***

Maman ;

*A mon grand frère **Syphax** et petite sœur **Manel** qui n'ont pas
cessés de me conseiller et encourager, que dieu les protège et leurs*

offre la chance et le bonheur ;

*Un merci pour **ma famille ;***

*A **mes amis** de la promotion, tant de souvenirs gardés tout au
long de mon parcours universitaire ;*

*Sans oublier mon binôme **Souad** pour son soutien moral, sa
patience et compréhension tout au long de ce travail.*

Lydia

Sommaire

Sommaire	I
Liste des abréviations	III
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	VI
Glossaire.....	VII
Introduction	1
Chapitre I : Généralité sur l'encapsulation.....	3
I.1.Aperçu historique.....	4
I.2. Définition de l'encapsulation.....	4
I.3. Intérêt de l'encapsulation.....	5
I.4. Différents domaines d'application.....	6
I.5. Microparticules obtenues	8
I.5.1.Taille	8
I.5.2.Structure interne.....	9
I.5.3.Quantification de l'actif encapsulé	10
I.6.Matériaux d'encapsulation.....	11
I.6.1.Polysaccharides.....	12
I.6.2. Protéines.....	14
I.6.3.Lipides.....	19
I.6.4.Levures.....	19
I.7. La matière active.....	20
I.8.Additifs	21
I.9.Libération contrôlée des molécules encapsulées	21

I.9.1. Les systèmes à libération déclenchée	22
I.9.2. Les systèmes à libération prolongée	22
I.10. Les techniques de caractérisations des microparticules	22
I.10.1. Taille, morphologie des microcapsules.....	22
I.10.2. Composition des microcapsules, état physique et libération	24
Chapitre II : Techniques d'encapsulation.....	26
II.1. Les différents procédés de micro-encapsulation	27
II.1.1. Procédés physico-chimiques.....	27
II.1.2. Procédés chimiques	34
II.1.3. Procédés physico-mécaniques	38
Conclusion.....	50
Références bibliographiques	51
Annexes	71

Liste des abréviations

AFSSA : Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments

CD: Cyclodextrine

CDs: Cyclodextrines

CLSM: Confocal Laser Scanning Microscopy

CO₂ : Dioxyde de carbone

DE : Dextrose Equivalent

FAO: Food and Agriculture Organization

FDA: Food Drug Administration

FTIR : Fourier transform infrared

ISP : Isolates de protéine de soja

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique en transmission

nm : Nanomètre

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

PA : Principe Actif

pH : Potentiel hydrogène

WPC : Whey Protein Concenter

WPI : Whey Protein Isolate

µm : Micromètre

Liste des figures

N° de la figure	Titre de la figure	Page
1	Représentation graphique de la répartition de l'utilisation de l'encapsulation dans les différents domaines d'application.	7
2	Représentation schématique des différentes formes de microparticules.	9
3	Photographie obtenue par MEB d'une solution de microcapsules.	9
4	Photographies obtenues par MEB : A. Microsphère où le PA est dissout dans la matrice. B. Microsphère où le PA est dispersé dans la matrice.	10
5	Principaux types de libération du principe actif	22
6	Schéma représentant le principe du procédé de la coacervation complexe.	29
7	Représentation schématique du principe de la coacervation simple.	30
8	Schéma du procédé d'encapsulation par précipitation/évaporation de solvant.	31
9	Représentation de la structure d'un phospholipide.	33
10	Présentation schématique du fonctionnement du procédé d'encapsulation par polymérisation interfaciale.	35
11	Représentation schématique du principe de micro-encapsulation par polymérisation interfaciale.	35
12	Schéma général de la formation d'un complexe d'inclusion entre une molécule hôte de cyclodextrine et une molécule invitée.	37
13	Schéma du procédé de l'extrusion.	38
14	Représentation schématique d'un appareillage complet de nébulisation/séchage (système à co-courant).	40
15	Schéma de principe d'un appareillage d'atomisation. a) à co-courant et b) à contre-courant.	41

16	Représentation schématique de la technique d'enrobage en lit d'air fluidisé.	43
17	Représentation schématique de la technique des fluides supercritiques.	45
18	Schéma de la technique de la lyophilisation.	46
19	Schéma d'une technique d'électrospray coaxial.	48

Liste des tableaux

N° de tableau	Titre de tableaux	Page
I	Exemples d'applications de micro-encapsulation.	7
II	Polymères naturels utilisés en micro-encapsulation dans le domaine d'alimentaire.	11

Glossaire

Acier inoxydable : Couramment appelés acier inox, c'est un acier en alliage à base de fer et de carbone. Dont la propriété est d'être peu sensible à la corrosion et de ne pas se dégrader en rouille.

Antioxydant : C'est un agent qui empêche ou ralentit l'oxydation en neutralisant des radicaux libres.

Emulsion : Une émulsion est un mélange hétérogène de deux substances liquides non miscibles, l'une étant dispersée sous forme de petites gouttelettes dans l'autre.

Micro-encapsulation : Un procédé par lequel on enferme un produit, solide, liquide ou pâteux, dans des microparticules.

Microparticules : C'est une particule dont la taille est comprise entre 0.1 et 100 µm.

Polymère : Est une macromolécule constituée d'une chaîne de molécules semblables, appelées monomères.

Principe actif : Substance active ou ingrédient actif désigne une substance chimique qui entre dans la composition d'un médicament parce qu'elle possède un effet thérapeutique.

Probiotique : Sont des micro-organismes (bactéries ou levures) qui ajoutées comme compléments à certains produits alimentaires comme les yaourts.

Pulsion coulombiennes : C'est une sorte de répulsion, qui se rapproche à l'attraction.

Pulvérisation : Action de réduire une matière en particule très fines, un liquide en brume ou un solide en poudre.

Solvant : C'est une substance liquide qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances.

Introduction

L'industrie agroalimentaire est l'une des plus grandes industries manufacturières du monde. Cette industrie traite de nombreuses matières premières et produits finis sous forme de poudre et de particules. Les nouvelles tendances de la vie imposent une alimentation qui remplit de nombreux critères (de bon goût, saine, de belle apparence). Par conséquent, l'amélioration des technologies existantes et le développement des nouvelles sont inévitables (Dordic *et al.*, 2016).

Dans cette optique, l'industrie alimentaire attend des propriétés de plus en plus complexes telles que la libération contrôlée, biodisponibilité améliorée, stabilité de stockage améliorée et de contrôle des saveurs désagréables, la protection thermique et le profil sensoriel approprié des ingrédients alimentaires (arômes, probiotiques, les composés bioactifs, additifs) qui ne pourraient souvent pas être obtenues sans l'encapsulation (Dordic *et al.*, 2016).

L'encapsulation est la technique qui consiste à piéger un composant actif (matériau central) dans un matériau polymère (paroi), elle a un impact important sur différents aspects de l'industrie alimentaire, comme en témoigne le grand nombre d'articles scientifiques publiés, de brevets et de rapports (Bile, 2015 ; Chang *et al.*, 2018 ; Comunian *et al.*, 2020). Poussé par la demande croissante des consommateurs pour des produits alimentaires plus sains, savoureux et sûrs.

L'encapsulation peut être réalisée par un large éventail de méthodes ou de techniques, en fournissant l'isolement, le piégeage, la protection ou libération contrôlée de matériaux sensibles ou réactifs (composés volatils) de / à travers la matière environnante (Abdallaoui, 2018).

Les matériaux de paroi courants comprennent les lipides et les polymères de qualité alimentaire tels que les polysaccharides et les protéines ou leurs combinaisons (Vimala *et al.*, 2018).

Le système d'encapsulation est choisi en fonction de l'utilisation prévue pour la formulation finale, qui peut varier en fonction de la taille, de la forme ou de la nature de la capsule (Abdallaoui, 2018).

L'objectif de cette recherche est de connaître les différents procédés d'encapsulation appliqués dans le domaine alimentaire. Dans ce contexte, notre étude vise une meilleure compréhension des bienfaits de l'encapsulation dans le but d'améliorer l'alimentation humaine, afin de mettre en exergue un aliment fonctionnel répondant à plusieurs critères, couvrir les besoins nutritionnels, une qualité organoleptique recommandée par le consommateur et enfin une protection contre les effets adverses de la santé.

Afin d'atteindre nos objectifs tracés, nous avons organisé et partitionné ce travail en deux chapitres distincts :

Le premier chapitre sera consacré à la partie « Généralités sur l'encapsulation » son principal but est de définir l'encapsulation et présenter son intérêt dans le domaine alimentaire et enfin les divers matériaux qui rentrent dans sa fonctionnalité.

Quant au chapitre deux « Les techniques d'encapsulation » englobe les différents procédés d'encapsulation appliqués dans le domaine alimentaire, où chaque technique est expliquée et caractérisée en détail.

Une conclusion générale de cette recherche sera présentée à la fin du mémoire.

Chapitre I : Généralité sur l'encapsulation

L'encapsulation représente une approche réalisable et efficace pour corriger les problèmes liés à la libération, la stabilité physique, la protection contre les réactions d'oxydation avec l'environnement, la volatilité, la bio activité, la toxicité. De nombreuses méthodes d'encapsulation ont été développées. Utilisant des polymères naturels. Cependant, les matériaux et les conditions de formulation utilisés devraient être doux et non toxiques.

I.1. Aperçu historique

L'encapsulation a été développée pour la première fois dans les années 50 aux USA, dans le domaine d'imprimerie pour la fabrication du papier autocopiant sans carbone dite « autocollant » (Green et Scheicher, 1955). Par la suite elle a été utilisée pour masquer le goût désagréable de certains ingrédients ou tout simplement dans le but de transformer des substances liquide en solide. Depuis le milieu des années 80, la communication olfactive s'est développée. Sont apparus des encarts parfumés dans les magazines pour faire connaître un parfum, un savon, un adoucissant pour le linge, ou un produit détergent. La plupart de ces publicités sont réalisées avec des encres contenant des microcapsules enfermant le parfum et permettant sa libération sous contrainte (Nelson, 2002).

Par la suite elle a été développée dans le domaine alimentaire où elle a été utilisée pour masquer le goût désagréable de certains ingrédients telles que les vitamines ou tout simplement dans le but de transformer des substances liquide en solide, elle peut permettre aussi de protéger les principes actifs vis-à-vis de l'oxydation (protection des arômes) ou encore de l'humidité (protection du sel et du sucre) (Augustin *et al.*, 2001 ; Heinzen, 2002).

Au cours des deux dernières décennies, la micro-encapsulation a reçu une attention croissante dans divers domaines de la recherche fondamentale (pharmaceutique, chimique, cosmétique et alimentaire) et les applications industrielles (Gouin, 2004 ; Madene, 2006).

I.2. Définition de l'encapsulation

L'encapsulation se définit comme le procédé par lequel des substances solides, liquides ou gazeuses sont emprisonnés dans des microcapsules qui libèrent leur contenu de façon contrôlée sur une période de temps prolongée (Champagne *et al.*, 2007).

La substance emprisonnée est appelée matériau cœur, le principe actif, la phase interne, ou encore le matériau couché. Le matériau extérieur est appelé membrane, matériau carapace, mur, ou encore matériau enrobant. La fabrication de microcapsules permet d'isoler le matériau cœur du milieu extérieur et de le protéger contre les variations de température, les

rayonnements, les solvants ou l'oxydation. Elle permet également de protéger l'utilisateur si le matériau cœur est toxique. Enfin, cette technologie permet de libérer la substance cœur au moment souhaité, pendant l'utilisation, de manière instantanée ou progressive. Ainsi, une des caractéristiques principales est la résistance des capsules produites, qui doit être appropriée au procédé de fabrication (pour ne pas casser les microcapsules avant usage) et à l'utilisation envisagée (Robin, 2012).

I.3. Intérêt de l'encapsulation

Dans différents domaines d'application (alimentaire, pharmaceutique, cosmétique...), l'encapsulation est présente afin de confiner des matériaux (PA), dans un objet particule, dans le but :

- **Immobiliser ou isoler**

L'immobilisation est souvent utilisée pour des cellules microbiennes (Zhu, 2007). Le confinement de ses cellules dans une membrane semi-perméable, s'effectue par une isolation physique du milieu extérieur tout en maintenant un environnement interne adapté pour leur croissance et leur métabolisme ce qui permet une activité optimum (Poe, 2000).

- **Protéger**

De nombreux composés actifs sont fragiles et doivent être protégés du milieu extérieur. Pour cela l'encapsulation permet leur protection vis-à-vis des contraintes appliquées.

Par exemple les vitamines E et C sont très souvent encapsulées car elles sont sensibles à la dégradation par contact avec la lumière, la chaleur ou encore l'oxygène (Dubernet *et al.*, 1991 ; Stevanović *et al.*, 2007).

Cette activité est utilisée également dans le domaine médical, par exemple l'encapsulation des bactéries probiotiques, ce qui apporte une protection vis-à-vis des conditions gastro intestinales (Chávarri *et al.*, 2010).

- **Libération**

L'industrie textile utilise la micro-encapsulation afin de limiter l'évaporation des molécules volatiles et d'assurer une action prolongée. Il est possible de citer les textiles en coton contenant des insecticides encapsulés, comme l'huile essentielle de citronnelle par exemple (Specos *et al.*, 2010).

- **Structurer**

L'encapsulation d'un composé liquide dans des microparticules solides permet d'obtenir une modification de l'état physique de l'actif qui passe de la forme liquide à solide (Fuchs *et al.*, 2006).

Afin de pouvoir répondre à ces objectifs, cinq critères sont importants pour un système d'encapsulation efficace à visée alimentaire : (McClements *et al.*, 2007).

- L'utilisation des méthodes en accord avec les principes de la chimie verte c'est-à-dire principalement sans solvants organiques toxiques tels que les acides organiques, l'acétate, le lactate, l'éthanol (Tamer, 2016).
- Le système doit pouvoir incorporer des composés bioactifs dans des matrices alimentaires présentant une stabilité physico-chimique élevée et avoir un impact minimal sur les propriétés organoleptiques du produit final (Donsi *et al.*, 2011).
- Le système doit être capable de protéger les composés encapsulés de l'interaction avec d'autres ingrédients alimentaires et de la dégradation due à la lumière, à la température ou au pH (McClements *et al.*, 2007).
- Le système doit maximiser l'absorption des composés encapsulés lors de la consommation et assurer une libération contrôlée en réponse à un stimulus environnemental spécifique (Tamer, 2016 ; McClements *et al.*, 2007).
- La capacité du système à une production au niveau industriel (Donsi *et al.*, 2011 ; Donsi *et al.*, 2010).

I.4. Différents domaines d'application

Il existe de nombreuses possibilités pour utiliser l'encapsulation comme technique d'obtention des produits à haute valeur ajoutée. La figure 1 nous montre la répartition, en pourcentage, de l'utilisation de l'encapsulation dans différents domaines d'application. Il est clair que le secteur qui a le plus haut niveau des applications est le secteur des médicaments (68%), suivi du secteur alimentaire (13%) et la cosmétique (8%). Au contraire, le secteur de l'électronique (ex : textile intelligent) ne représente que 1% (Abdallaoui, 2018).

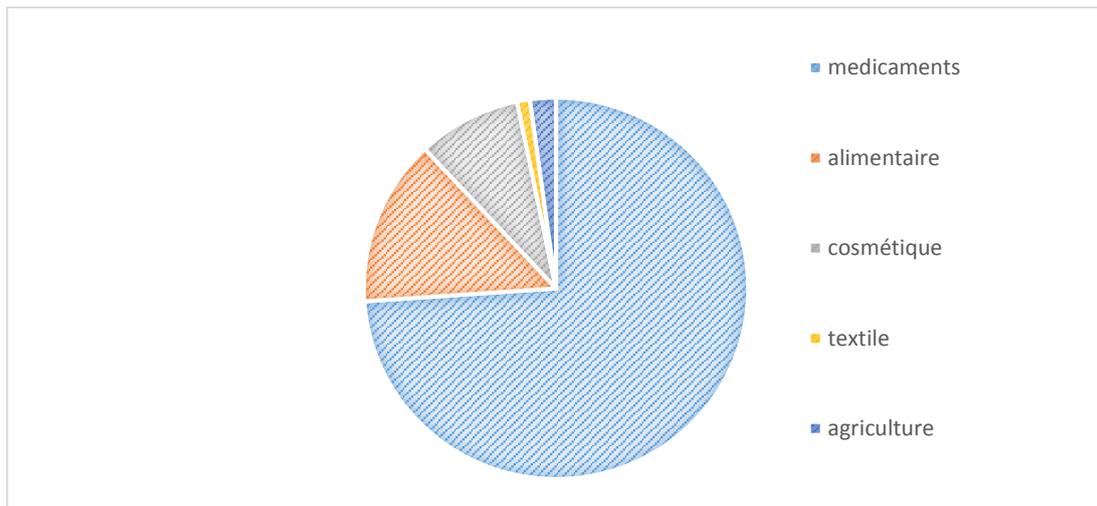


Figure 1 : Représentation graphique de la répartition de l'utilisation de l'encapsulation dans les différents domaines d'application (Abdallaoui, 2018).

Les domaines d'application de l'encapsulation sont très larges et diversifiés. Chaque procédé d'encapsulation répond à des critères bien définis. Ainsi le choix d'une technique se fera en fonction de la nature de l'actif à encapsuler, de la taille de particule souhaitée, de l'application envisagée (cosmétique, pharmaceutique, agroalimentaire, peinture...), de la vitesse et des conditions de libération prévues, des rendements d'encapsulation nécessaires, mais également des contraintes de fabrication et de coût (Akdin, 2017). Le tableau I représente quelques exemples d'application de l'encapsulation.

Tableau I : Exemples d'applications de micro-encapsulations (Madene, 2006 ; Vandamme *et al.*, 2007).

Domaines d'applications	Exemples de composés encapsulés
Pharmacie et médical	Antibiotiques, contraceptifs, enzymes, vaccins, bactéries, vitamines, minéraux, antigènes, anticorps...
Cosmétique	Parfums, huiles essentielles, anti transpirants, agents bronzants, crèmes solaires, colorants capillaires, baumes démêlants, mousses à raser...
Alimentaire	Huiles essentielles, graisses, épices, arômes, vitamines, minéraux, colorants, enzymes, levures, micro-organismes...
Agriculture	Herbicides, insecticides, engrais, répulsifs, hormones végétales...

Biotechnologie	Enzymes immobilisées, microorganismes, cellules vivantes, cellules artificielles, cultures tissulaires, composés nutritionnels...
Chimie	Catalyseurs, enzymes, additifs pour plastiques, eau (plâtre et béton), inhibiteurs de corrosion, retardateurs d'incendie, colorants et pigments, agents UV protecteurs, parfums, huiles essentielles, agents lubrifiants...
Détergents	Adoucissants, antistatiques, agents décolorants, agents moussants, silicones, cires, détachants...
Textile	Colorants, parfums, pigments, bactéricides, fongicides, répulsifs d'insectes, agents antistatiques, retardateurs d'incendie, agents imperméabilisants, adhésifs, composés bioactifs médicaux, composés bioactifs cosmétiques
Graphismes et Impression	Colorants, pigments, parfums, révélateurs, cristaux liquides, toners, composés photosensibles...
Photographie	Halogénures d'argent, pigments, colorants, composés photopolymérisables, révélateurs pour photographies couleurs, plastifiants...
Electronique	Cristaux liquides, matériaux semi-conducteurs, adhésifs, agents de séchage, retardateurs de flammes, antistatiques...
Traitement des déchets	Microorganismes, substrats, détoxifiants, déchets liquides (solidification), déchets industriels à risques, déchets radioactifs

I.5. Microparticules obtenues

Les microparticules sont des systèmes colloïdes qui se développent en vue de leur utilisation thérapeutique principalement, selon la nature des éléments qui les constituent et leur structure.

I.5.1.Taille

La taille des microparticules peut dépendre de la technique d'encapsulation utilisée et de la taille du principe actif. Car elle peut varier de 1 à 1000 µm, on parlera de nanoparticules (nanocapsules ou nanosphères) lorsque la taille est au-dessous de 1 µm. Les particules dont la

taille dépasse les 1000 μm sont appelées macroparticules (Jyothi *et al.*, 2010 ; Whelehan *et al.*, 2011).

I.5.2. Structure interne

Deux types de structures internes de microparticules polymériques peuvent être observés comme l'illustre la figure 2

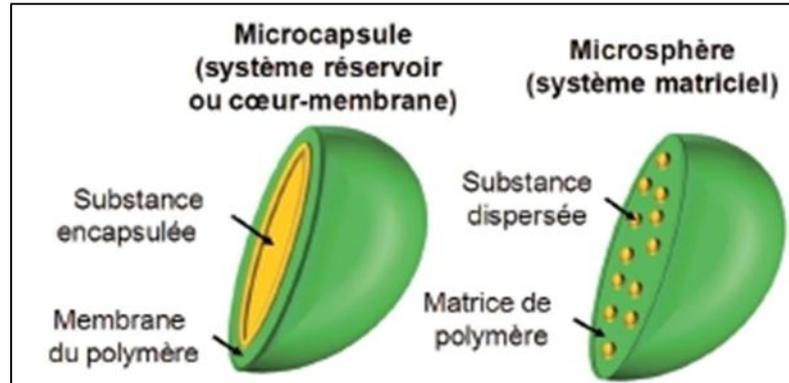


Figure 2 : Représentation schématique des différentes formes de microparticules (Giraud, 2002).

- **Les systèmes vésiculaires (microcapsules)**

Les microcapsules sont des systèmes réservoirs, constitué d'un cœur généralement huileux entouré d'une écorce polymérique piégeant un principe actif liquide, solide ou gazeux (Qv *et al.*, 2011). Les taux d'encapsulation peuvent être particulièrement élevés : entre 85 et 90% de masse de matière active par apport à la masse de microparticule (Richard, 2000). Les microcapsules ne sont pas nécessairement sphériques mais peuvent prendre la forme ovoïde également.

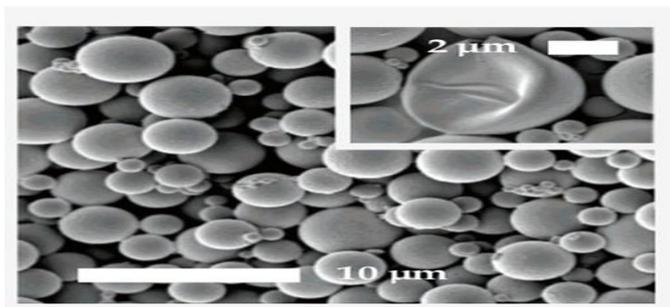


Figure 3 : Photographie obtenue par MEB d'une solution de microcapsules (Pisani *et al.*, 2006).

- Les systèmes matriciels (microsphères)

Les microsphères sont des systèmes sphériques, formées d'une matrice continue de polymère ou de lipide au sein de laquelle le principe actif PA est dissout ou dispersé (Boukhouya, 2019). Le taux d'encapsulation (masse de matrice active/masse de microparticules) est de 20 à 35% (Benyahya *et al.*, 2006).

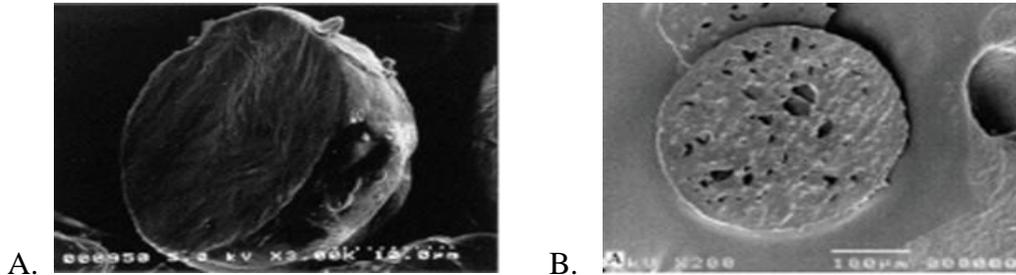


Figure 4 : Photographies obtenues par MEB : A. Microsphère où le PA est dissout dans la matrice (Jeong *et al.*, 2003) ; B. Microsphère où le PA est dispersé dans la matrice (Yang *et al.*, 2001).

I.5.3. Quantification de l'actif encapsulé

Le principe actif présent au sein des microparticules est caractérisé par plusieurs grandeurs (Gupta *et al.*, 2001 ; Shu *et al.*, 2006). La plus commune est le rendement d'encapsulation (yield en anglais) qui a pour formule :

$$\text{Rendement d'encapsulation} = \frac{\text{masse de microsphère obtenues en g}}{\text{masse de polymères} + \text{PA introduits en g}} * 100$$

Il est aussi utilisé la teneur en principe actif (loading en anglais) ou taux d'encapsulation, qui est défini comme :

$$\text{Teneur en PA} = \text{Taux d'encapsulation} = \frac{\text{masse de PA encapsulé en g}}{\text{masse de particules en g}} * 100$$

Enfin, l'efficacité d'encapsulation (encapsulation efficiency en anglais) est également un paramètre utilisé lors de la réalisation de microparticules :

$$\text{Efficacité d'encapsulation} = \frac{\text{masse de PA encapsulé en g}}{\text{masse de PA introduit en g}} * 100$$

I.6. Matériaux d'encapsulation

En général, Le choix d'un matériau enrobant approprié constitue une étape clé dans le processus d'encapsulation. Sa sélection dépendra des caractéristiques désirées des microparticules (taille, charge, porosité, dégradabilité, résistance mécanique), du principe actif à encapsuler (solubilité, polarité, stabilité) et du mode de libération du principe actif souhaité (pH, force ionique, température) (Gharsallaoui *et al.*, 2007 ; Davidov-Pardo *et al.*, 2015).

Les propriétés intrinsèques du polymère, notamment sa non-toxicité, sa biodégradabilité, ses propriétés mécaniques, filmogènes, sa stabilité, mais aussi son coût, jouent un rôle décisif (Gharsallaoui *et al.*, 2007, Sharif *et al.*, 2017). La libération de l'actif sur son site d'action, à la concentration requise et pour la durée souhaitée repose sur lui (Ma *et al.*, 2014).

En agro-alimentaire, les polymères doivent appartenir à une liste positive d'autorisation, être approuvés par le FDA ou l'AFSSA, comestible, non réactifs et souvent sans goût particulier, en plus d'un coût modéré (Madene, 2006).

Le tableau suivant regroupe les principaux polymères naturels utilisés dans le domaine alimentaires en micro-encapsulation.

Tableau II : Polymères naturels utilisés en micro-encapsulation dans le domaine d'alimentaire (Renard et Reddy, 2007).

Origine	Polysaccharide	Protéine	Lipide
Végétale	Amidon	Gluten (blé)	Huile de palme hydrogénée
	Cellulose et dérivés		Huile de ricin hydrogénée
	Pectine		Lécithine (soja)
	Gomme arabique		Cires
	Gomme caroube		
Marine	Gomme guar		
	Carraghénane		
	Alginate		
Microbienne ou animale	Agarose		
	Dextran	Caséines	
	Chitosan	Protéines de lactosérum	
	Gomme gellane	Collagène	
	Gomme xanthane	Gélatine	
		Albumines	

Parmi tous les matériaux, les plus largement utilisés en micro-encapsulation dans le domaine agro-alimentaire sont :

I.6.1. Polysaccharides

Les hydrocolloïdes de type polysaccharide ont largement fait leur preuve dans le domaine de la micro-encapsulation surtout dans le séchage par atomisation de principes actifs (O'zguir et Mustafa, 2005 ; Madene, 2006).

L'amidon, les maltodextrines, la gomme arabique, chitosane, pectine sont beaucoup utilisés en alimentaire. L'avantage majeur de ces matériaux réside dans leur diversité, leur capacité à lier le principe actif, une faible viscosité à une concentration élevée dans la solution, une bonne solubilité et un faible coût. Ils peuvent agir en tant que matériaux d'encapsulation et également en tant que stabilisateurs d'émulsion pour les autres matières enrobantes (Nesterenko, 2012).

a. Polysaccharides végétales

- Amidon

L'amidon et ses dérivés (amidon modifié, cyclodextrines) sont intensivement rependus dans le domaine agroalimentaire dans le but de maintenir et protéger les composés volatils. Ils peuvent être utilisés en tant que matériaux d'encapsulation et également en tant que stabilisateurs d'émulsion (Kerhaili, 2005 ; Shaikh *et al.*, 2006 ; Murúa-Pagola *et al.*, 2009).

De nombreuses études ont porté sur l'amélioration des propriétés technologiques et fonctionnelles des amidons natifs, de nouveaux amidons ont été développés par modifications chimiques et/ou physiques telles que la réticulation, la stabilisation ou la pré-gélatinisation (Boutboul *et al.*, 2002).

- Maltodextrines

Les maltodextrines sont obtenues par l'hydrolyse acide ou enzymatique de l'amidon et elles se différencient par leur teneur en dextrose équivalent (DE), qui est une mesure du degré d'hydrolyse des polymères d'amidon (Madene, 2006).

Selon (Apintanapong et Noomhorm, 2003) les maltodextrines présentent un bon compromis entre le coût et l'efficacité. Elles présentent une saveur douce, une basse viscosité à un rapport élevé en matière sèche et sont disponibles avec différents poids moléculaires. Mais, leurs inconvénients résident dans leur faible capacité d'émulsification et leur faible conservation des composés volatils (Reineccius, 1991).

- Gomme arabique

La gomme arabique est très répandue dans le domaine agroalimentaire surtout dans l'encapsulation d'arôme. Elle consiste en un exsudat de sève obtenu par incision du tronc et des branches de certains acacias dont principalement l'Acacia du Sénégal.

Sa solubilité, sa basse viscosité, ces caractéristiques d'émulsification et sa bonne conservation des composés volatils la rendent très souple pour la plupart des méthodes d'encapsulation. Cependant, son application dans l'industrie alimentaire est limitée, du fait qu'elle est plus chère que la maltodextrine. De plus, sa disponibilité et son coût sont sujets à des fluctuations. Pour pallier à ce problème, la gomme arabique est souvent associée à la maltodextrines. En effet, plusieurs études ont montrées l'efficacité du mélange des maltodextrines avec de la gomme arabique dans la rétention et la protection de la matière active encapsulée (Kenyon, 1995 ; Shiga *et al.*, 2001 ; Madene, 2006).

- Pectine

Les pectines sont des extraits des plantes (pépins des tomates, écorces d'agrumes et betteraves, pulpes de pommes) (Ridley *et al.*, 2001). C'est un polysaccharide, dont la molécule est longue une chaîne d'acide pectique et d'acide pectinique. Ce polymère provient de la membrane cellulaire de plantes, où son rôle est de joindre les cellules végétales entre elles (Field, 2011).

Dans la littérature, selon (Oliveira *et al.*, 2007) les probiotiques et plus précisément *Lactobacillus acidophilus* ont vu leur viabilité augmentée jusqu'à 90 jours de stockage à 7 °C par encapsulation sur lit fluidisé composé de pectine. Plusieurs études (Cuheval, 2009 ; Marcela *et al.*, 2012 ; Benyahia *et al.*, 2016) ont été portées sur le complexe (pectine-caséine) peut être un biopolymère de choix pour la micro-encapsulation en agroalimentaire vue sa biodégradabilité ainsi que son innocuité. La formation de complexe se fait grâce aux interactions ioniques entre le polysaccharide (la pectine) chargé positivement et la protéine (caséine) chargée négativement à un pH inférieur à son pH isoélectrique.

b. Polysaccharides marins

- Alginate

Les alginates sont utilisés comme épaississants, gélifiants, émulsifiants et stabilisants de produits industriels les plus variés depuis les gelées alimentaires, les desserts lactés gélifiés. Les billes d'alginates sont également utilisées en tant que matrices pour encapsuler des

médicaments ou des substances biologiques fragiles (enzymes, microorganismes, cellules animales ou humaines). (Draget *et al.*, 2011 ; Goh *et al.*, 2012).

D'après (Krasaekoopt *et al.*, 2004 ; Cheow *et al.*, 2013) l'encapsulation des probiotiques dans les billes d'alginate permet d'augmenter leur viabilité. Elle permet aussi un relargage contrôlé des polyphénols telle que la curcumine (Song *et al.*, 2012). Généralement les billes d'alginate sont associées au calcium, au chitosane et forme des matrices mixtes plus résistantes (Krasaekoopt *et al.*, 2006 ; Lopez *et al.*, 2013).

c. Polysaccharides animales

- Chitosane

Le chitosane, est un copolymère linéaire flexible et un polysaccharide tel que la cellulose. Cette macromolécule est obtenue par N-déacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants, la chitine, extraite des carapaces de crustacés tels que les crabes et les crevettes. (Muzzarelli, 2013).

Grâce à ces propriétés d'interactions et à sa capacité à former des gels, le chitosane est fréquemment utilisé comme matrice d'encapsulation pour des relargages contrôlés de bioactifs (Rinaudo, 2006 ; Pillai *et al.*, 2009). Il permet d'améliorer la solubilité de la lutéine (Hong *et al.*, 2016) et d'inhiber l'oxydation des antioxydants présents dans le thé vert (Sabaghi *et al.*, 2015) ou les catéchines extraites du Gambier (Kailaku *et al.*, 2014). Il peut être aussi associé à d'autres polysaccharides tels que l'alginate (Krasaekoopt *et al.*, 2006 ; Zou *et al.*, 2011) et l'amidon (Khosravi *et al.*, 2014) ou même à des protéines tels que les protéines sériques comme la β -lactoglobuline (Ha *et al.*, 2013) ou les caséines sous forme de caséinate (Anal *et al.*, 2008) pour former des matrices d'encapsulation mixtes plus efficaces.

I.6.2. Protéines

Les protéines animales, comme la caséine, ont beaucoup été étudiées, et ont montré leur faisabilité, notamment en raison de leur meilleure solubilité, sur une plus grande gamme de pH, en comparaison avec les protéines végétales, et de leur caractère plus flexible, leur permettant de diffuser plus rapidement à l'interface avec la matière active et ainsi de la stabiliser plus efficacement (Can Karaca *et al.*, 2015).

Bien que les protéines d'origine animale aient de meilleures qualités nutritionnelles, les protéines végétales peuvent se substituer à ces dernières, car elles présentent l'avantage d'être peu couteuses, de ne pas présenter de risque sanitaire et d'être accessibles en grande quantité (Renard et Reddy, 2007 ; Vandamme *et al.*, 2007).

a. Protéines végétales

- Protéines de soja

Les protéines de soja sont actuellement parmi les protéines végétales les plus étudiées, de par le fait qu'elles sont isolées à partir d'une ressource largement disponible, peu coûteuse et renouvelable, et contenant une fraction importante de protéines (35 à 45%) (Pastor-Cavada *et al.*, 2010 ; Huang *et al.*, 2012). Ces protéines sont majoritairement composées de glycidine et conglycine, une fois isolées et purifiées, présentent une relative hydrophilie, et des propriétés gélifiantes, émulsifiantes et tensioactives tout à fait adaptées à la micro-encapsulation, comme le montrent les nombreux travaux publiés sur le sujet et la grande variété de matières actives encapsulées par des isolats protéiques de soja (Nesterenko *et al.*, 2013 ; Sharif *et al.*, 2017). Elles représentent actuellement dans ce domaine une des meilleures alternatives aux protéines laitières. (Tang et Li, 2013).

Les isolats protéiques de soja (ISP) sont utilisés pour l'encapsulation de matières actives hydrophobes telles qu'huiles, phospholipides, tocophérol, propolis (Nori *et al.*, 2011 ; Nesterenko *et al.*, 2014b ; Liu *et al.*, 2014 ; Tambade *et al.*, 2020) mais ils sont aussi tout à fait pertinents pour des actifs hydrophiles tels que les hydrolysats de caséine ou l'acide ascorbique (Mendanha *et al.*, 2009 ; Nesterenko *et al.*, 2014a).

- Protéines de pois

Les extraits protéiques de pois sont reconnus pour leurs propriétés gélifiantes et interfaciales (Akintayo *et al.*, 1999 ; Raymundo *et al.*, 2005) et pour leur faible caractère allergène, comparés aux autres sources de protéines végétales (Ducel *et al.*, 2004). Cependant, dans le domaine de la micro-encapsulation, les protéines de pois ont tout d'abord été utilisées préférentiellement en combinaison avec différents polysaccharides (maltodextrine, amidon, pectine). Ce n'est que plus récemment qu'elles sont envisagées comme unique matériau enrobant. L'atomisation, en générale le procédé qui est utilisé avec ses protéines (Tamm *et al.*, 2016).

- Protéines de lentille et pois chiche

Les isolats de protéines de lentille et de pois chiche ont démontré leur faisabilité comme matériau enrobant en encapsulation, notamment grâce à leurs propriétés tensioactives et émulsifiantes (Can Karaca *et al.*, 2011 ; Joshi *et al.*, 2012).

Avramenko et Karaca (Karaca *et al.*, 2013 ; Avramenko *et al.*, 2016) ont tous deux encapsulés de l'huile de lin par des protéines de lentille et de pois chiche, associées à des maltodextrines, l'un par gélification froide (Avramenko *et al.*, 2016) et l'autre par atomisation

(Karaca *et al.*, 2013). Les efficacités d'encapsulation obtenues sont plus que satisfaisantes, de l'ordre de 60% par gélification froide, et supérieures à 80% par atomisation. Quel que soit le procédé utilisé, l'encapsulation par les isolats protéiques a conféré à l'huile une protection contre l'oxydation pendant le stockage à température ambiante.

- **Protéines de maïs**

Le taux de protéines contenues dans les grains de maïs varie, suivant les espèces entre 6 et 12%. Les deux fractions majoritaires sont la zéine et la glutéline. La zéine, protéine de réserve, appartient à la classe des prolamines, spécifique aux céréales. Elle est largement utilisée dans l'industrie alimentaire notamment pour ses propriétés antimicrobiennes et gélifiantes (Shukla et Cheryan, 2001). Plusieurs études (Xue *et al.*, 2013 ; Xu et Zhang., 2014 ; Cheng et Jones, 2017) ont montré l'intérêt et la faisabilité de la zéine comme matériau enrobant principalement dans des applications à visée alimentaire.

- **Protéines de blé et d'orge**

Orge et blé contiennent tous deux du gluten, mélange protéique obtenu à partir de la farine après extraction de l'amidon. Le gluten de blé est un mélange complexe contenant une faible fraction de polysaccharides et deux protéines majoritaires, la gliadine et la gluténine. (Bietz, 1970), alors que les deux fractions protéiques majoritaires du gluten d'orge sont glutéline et hordéine (Wang *et al.*, 2011). Ces deux glutes ont d'excellentes propriétés gélifiantes, émulsifiantes et filmogènes (Sun *et al.*, 2009) qui en font des matériaux de choix pour la micro-encapsulation.

La gliadine et plus généralement le gluten de blé ont été étudiés dans le domaine de la micro-encapsulation depuis plusieurs années, tout d'abord en combinaison avec des polysaccharides (Ducel *et al.*, 2004 ; Ducel *et al.*, 2005) et plus récemment en matériau enrobant unique (Liao *et al.*, 2012), tout comme le gluten d'orge (Wang *et al.*, 2011).

- **Protéines de tournesol**

Dans le domaine de la microencapsulation, Nesterenko *et al.* (Nesterenko *et al.*, 2013 ; Nesterenko *et al.*, 2014b) ont démontré les performances de ces isolats protéiques, notamment pour l'encapsulation de principes actifs hydrophobes par atomisation. Des taux d'encapsulation élevés ont pu être atteints avec des efficacités meilleures que celles obtenues avec les protéines de soja. Mais les microparticules obtenues ont des diamètres moyens. Cependant, en raison de la difficulté à trouver des isolats protéiques commerciaux, contrairement aux isolats protéiques de soja, ces protéines ne sont pas encore valorisées dans le domaine alimentaire au niveau de leur potentiel.

- **Protéines de colza**

Le tourteau de colza, après l'extraction des huiles végétales, est un sous-produit d'agro-industriel. La fraction protéique est principalement constituée de deux familles de protéines : globulines et albumines (Chabanon *et al.*, 2007). Ces protéines ont démontré de bonnes propriétés fonctionnelles, notamment émulsifiantes, gélifiantes et filmogènes (Dong *et al.*, 2011 ; Rodrigues *et al.*, 2012).

Wang *et al.* (Wang *et al.*, 2015) ont démontré la possibilité de ces isolats protéiques comme matériau enrobant, pour la fabrication de microparticules de peptides par atomisation avec des rendements satisfaisants et des efficacités d'encapsulation variant de 87 à 95%. Les protéines de colza représentent ainsi un nouveau matériau enrobant, efficace et peu coûteux, pour des applications en micro-encapsulation, particulièrement dans le domaine alimentaire.

b. Protéines animales

Les protéines animales ont déjà fait leur preuve, notamment dans l'industrie alimentaire. Les protéines couramment utilisées sont l'albumine de sérum bovin, les protéines d'œufs, le collagène, la gélatine, la caséine ou encore les protéines de lactosérum (Davidov-Pardo *et al.*, 2015). Mais les protéines animales présentent certains inconvénients, comme :

- Leur coût plus élevé que celui des protéines végétales ;
- Un risque de contamination : risque de maladies comme l'encéphalopathie spongiforme bovine ;
- Des restrictions d'utilisation alimentaires (régimes végétariens) et culturelles, de sorte que l'intérêt pour les protéines végétales comme matériau enrobant en micro-encapsulation a considérablement augmenté (Davidov-Pardo *et al.*, 2015).

- **Gélatine**

Elle est obtenue par hydrolyse partielle du collagène contenu dans les os et la peau des animaux. (Johnston-Banks, 1990). La gélatine est classée parmi les additifs alimentaires en tant que stabilisant, gélifiant, émulsifiant, épaississant et support d'additifs (FAO et OMS, 1995) et utilisée pour stabiliser les mousses de produits laitiers (Duquenne *et al.*, 2016). D'après le travail publié par (Thompson, 2003) l'encapsulation de la curcumine par la gélatine permet de préserver l'activité antioxydante et d'augmenter sa concentration dans l'eau, son activité antimicrobienne contre *L. monocytogenes*, *S. enterica*, *S. aureus*, et *E. coli*.

- Caséines

Les caséines α_1 sont riches en proline ce qui leur confère un caractère hydrophobe important contribuant à son auto-assemblage et lui permettant d'interagir avec des bioactifs hydrophobes tels que la curcumine, augmentant ainsi la stabilité du polyphénol (Sneharani *et al.*, 2009). En outre, elle protège les bioactifs thermosensibles à l'exposition aux températures élevées (Yong *et al.*, 2010). Elle peut également interagir avec d'autres polyphénols tels que la génistéine de soja et le resvératrol (Bourassa *et al.*, 2013).

La caséine β possède deux résidus de tryptophane permettant l'interaction avec les bioactifs hydrophobes et plus précisément les polyphénols. Elle interagit avec la curcumine, le resvératrol et la génistéine de soja et les stabilise mieux que la caséine (Bourassa *et al.*, 2013). Selon (Forrest *et al.*, 2005) la caséine β interagit aussi avec la vitamine D via des interactions hydrophobes.

Les caséinates, eux, sont obtenus à partir d'une solution basique de caséines. En effet, de nombreux travaux ont été publiés sur les caséinates, selon (Semo *et al.*, 2007) elles interagissent avec la vitamine D via des interactions hydrophobes. De plus, elles sont utilisées dans les émulsions directes en tant qu'agent de stabilisation et d'encapsulation (Day *et al.*, 2007 ; Nielsen *et al.*, 2009). Ils permettent la protection de l'huile de poisson contre l'oxydation (Nielsen *et al.*, 2009 ; Kosaraju *et al.*, 2009). Ils peuvent s'associer aux oligosaccharides par conjugaison et former une véritable matrice d'encapsulation de probiotiques tels que les *Bifidobacterium* et les *Lactobacillus aseii* afin de les protéger de la digestion gastrique et de les relarguer au niveau intestinal (Crittenden *et al.*, 2006 ; Nag *et al.*, 2011).

- Protéines sériques

De nombreuses études ont permis de définir la β -lactoglobuline comme matrice d'encapsulation de bioactifs hydrophobes tels que les arômes, les vitamines, les acides gras (Loch *et al.*, 2013) et les polyphénols comme catéchines (Zorilla *et al.*, 2011). De plus d'après (Liang *et al.*, 2010) elle permet d'encapsuler l'acide folique et diminue sa photodégradation et elle permet aussi d'augmenter la photostabilité et la solubilité du resvératrol (Liang *et al.*, 2008) et de l' α -tocophérol (Liang *et al.*, 2011 ; Relkin *et al.*, 2012).

De nombreuses études ont permis de définir l' α -lactalbumine comme matrice d'encapsulation de bioactifs. Elle peut interagir avec l'acide palmitique et le rétinol (Considine *et al.*, 2014). Son hydrolyse enzymatique lui permet de s'auto-assembler et de former des nanotubes plus rigides que l' α -lactalbumine seule et résistants aux températures de pasteurisation et de lyophilisation (Graveland-Bikker *et al.*, 2006).

Les concentrés ou WPC sont fortement utilisés pour l'encapsulation en industrie alimentaire. En effet, l'encapsulation de l' α -tocophérol par les WPC améliore sa stabilité pendant le stockage (Relkin *et al.*, 2012). Les WPC permettent aussi l'encapsulation des huiles essentielles d'origan et des arômes extraits de citronella et de majoram (Arôme extraite de *Majorana hortensis*) (Baranauskienė *et al.*, 2006) mais aussi des arômes acides tels que le sumac (Bayram *et al.*, 2008). Grâce à leur capacité à former des hydrogels, ils peuvent encapsuler des molécules hydrophobes telles que la caféine en la protégeant des procédés de lyophilisation et de séchage (Gunasekaran *et al.*, 2006). La protection du β -carotène de l'oxydation est améliorée en l'encapsulant par les WPC (López-Rubio *et al.*, 2012).

Les isolâtes ou WPI constituent de véritables matrices d'encapsulation dans l'industrie laitière. En effet, ils permettent de protéger les arômes volatils et d'augmenter leur rétention telle que l'hexanoate d'éthyle (Giroux *et al.*, 2011). Ils protègent aussi les lipides de l'oxydation tels que l'huile d'orange (Kim *et al.*, 1996), l'huile de lin (Partanen *et al.*, 2008), l'huile d'avocat (Bae *et al.*, 2008) et l'huile essentielle de gingembre (Toure, 2007), l'huile de pépins de grenade (Comunian *et al.*, 2020). L'encapsulation de la curcumine par les WPI via des interactions hydrophobes améliore sa stabilité et protège son activité antioxydante face aux conditions de séchage (Liu *et al.*, 2016).

I.6.3.Lipides

Il existe une grande variété de lipides (graisses, huiles, glycérides, phospholipides, glycolipides, cires) qui peuvent être utilisés dans la micro-encapsulation en tant que matériaux d'enrobage (Eldem *et al.*, 1991 ; Muller *et al.*, 2002). Les lipides comme les triglycérides, les caroténoïdes et les phytostérols sont capables de créer une barrière de protection pour les molécules lipophiles bioactives, de protéger les composés sensibles contre l'humidité et de transporter des ingrédients en milieu aqueux (McClements *et al.*, 2007).

Les lipides amphiphiles, tels que les glycérides, les phospholipides et les glycolipides ont la possibilité de stabiliser des émulsions et de provoquer l'auto-assemblage des molécules dans les structures supramoléculaires (Augustin *et al.*, 2009).

I.6.4.Levures

La première étude concernant l'application potentielle de levure comme matrice d'encapsulation de petits composants lipophiles date des années 70 (Shank, 1976). Depuis, de nombreuses recherches ont montré qu'il est possible d'utiliser les levures comme capsules afin de stabiliser les molécules bioactives pendant le stockage sous une humidité relative élevée ou

dans des conditions de température élevée (Bishop *et al.*, 1998 ; Pedrini *et al.*, 2014). *Saccharomyces cerevisiae* est la levure la plus utilisée pour l'encapsulation de bioactifs surtout dans le domaine alimentaire. La structure de cette matrice permet l'encapsulation des biomolécules (Pham-Hoang *et al.*, 2013). Cependant, les levures subissent l'autolyse pour être vidées de leur contenu puis les bioactifs sont incorporés (Bishop *et al.*, 1998).

En outre plusieurs études ont été réalisées (Bishop *et al.*, 1998 ; Shi *et al.*, 2007 ; Shi *et al.*, 2008) sur l'encapsulation des antioxydants hydrophiles, des acides chlorogéniques, du resvératrol, afin d'améliorer leur stabilité face aux conditions de température et de pression importantes.

Récemment, d'après (Fábio *et al.*, 2019) la curcumine encapsulée par *Saccharomyces cerevisiae* a conservé plus de 80% de l'activité antioxydante après un traitement thermique (150 ° C) et plus de 70% après une exposition de 50 jours à la lumière artificielle.

I.7. La matière active

La matière active est la partie qui détermine l'utilisation suivante des microparticules produites. La nature des substances actives utilisées dans la micro-encapsulation alimentaire est très variable. Parmi les ingrédients que l'on peut protéger et isoler se trouvent :

- Des arômes, des huiles essentielles et des substances aromatisantes volatiles (Given., 2009 ; Marcuzzo *et al.*, 2010) ;
- Des vitamines, comme l'acide ascorbique (vitamine C) (Pierucci *et al.*, 2006 ; Wilson *et al.*, 2007) le β -carotène (vitamine A) (Junyaprasert *et al.*, 2001 ; Priamo *et al.*, 2010), l' α -tocophérol (vitamine E) (Yoo *et al.*, 2006 ; Somchue *et al.*, 2009) ;
- Des lipides sensibles à l'oxydation tels que des acides gras polyinsaturés (Kapusniak *et al.*, 2006) ;
- Des acides et bases alimentaires (acide citrique, bicarbonate de sodium) (Abbasi *et al.*, 2009) ;
- Des additifs alimentaires (colorants, conservateurs) (Rascon *et al.*, 2011) ;
- Des bactéries et des enzymes (Anjani *et al.*, 2007) ;
- Des minéraux (sels du calcium ou du fer) (Abbasi *et al.*, 2011).

I.8. Additifs

En plus du matériau enrobant et la matière active, certains additifs peuvent également être ajoutés dans le système avant la micro-encapsulation. Parmi les additifs les plus souvent utilisés en micro-encapsulation on trouve les agents tensioactifs (Salaüna *et al.*, 2011 ; Theron *et al.*, 2012), les agents antimicrobiens (Wang *et al.*, 2011 ; Gharsallaoui *et al.*, 2012) ou encore les agents réticulants (Ezpeleta *et al.*, 1996 ; Lazko *et al.*, 2004).

Dans le cas de l'utilisation d'un principe actif hydrophobe, la stabilisation de l'émulsion, avant l'étape de micro-encapsulation, peut se faire en présence d'un agent tensioactif. Les surfactants utilisés pour stabiliser la phase huileuse de l'émulsion sont les oléates de sorbitane (Saihi *et al.*, 2006 ; Gan *et al.*, 2008), les polysorbates (Krishnan *et al.*, 2005 ; Theron *et al.*, 2012), le polyricinoléate de polyglycérole (Augustin *et al.*, 2009) et les copolymères à blocs (Hildebrand *et al.*, 2000). Ces tensioactifs sont ajoutés dans les préparations liquides en faible quantité.

Selon (Wang *et al.*, 2011 ; Gharsallaoui *et al.*, 2012) pour prévenir la multiplication des microorganismes dans le système et de le stabiliser efficacement, des agents antimicrobiens, notamment l'azoture de sodium, peuvent être utilisés. Les agents de réticulation sont parfois utilisés après l'étape de micro-encapsulation pour consolider l'enrobage polymérique et lui apporter de meilleures propriétés mécaniques dans le but de protéger les particules formées contre la coalescence et la libération préalable de la matière active. (Lasko *et al.*, 2004).

Avant l'utilisation d'un additif il est nécessaire de connaître ses propriétés, notamment la compatibilité avec l'application visée. Par exemple, les additifs comme l'azoture de sodium et le glutaraldéhyde présentent une toxicité élevée et leur utilisation dans les produits destinés à la consommation humaine est limitée (Leung, 2001 ; Faqi *et al.*, 2008).

I.9. Libération contrôlée des molécules encapsulées

La libération contrôlée peut être définie comme une méthode par laquelle un ou plusieurs principes actifs ou ingrédients se rendent disponibles sur un site à un moment désiré avec une teneur spécifique (Pothakamury et Barbosa-Canovas, 1995).

Au niveau de la capsule, le principe actif est libéré soit brutalement : libération déclenchée, soit progressivement : libération prolongée (Figure 5).

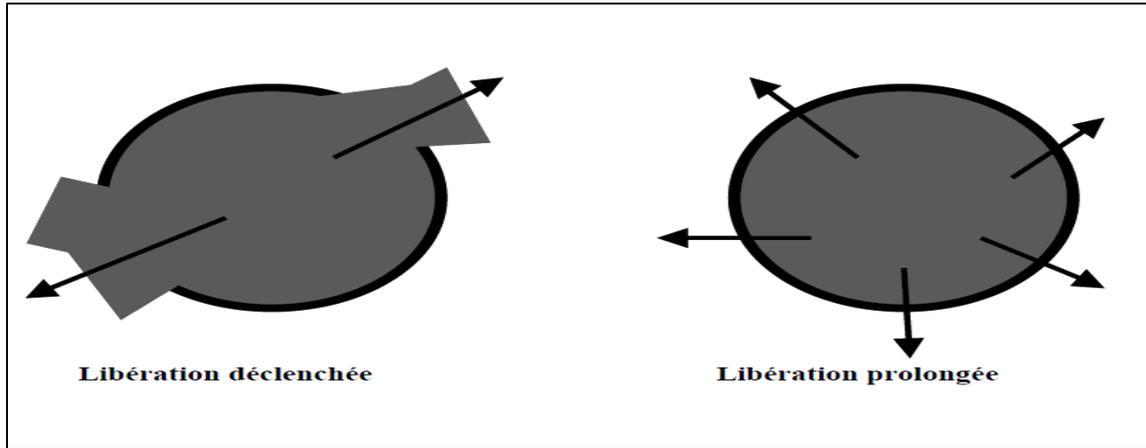


Figure 5 : Principaux types de libération du principe actif (Madene, 2006).

I.9.1. Les systèmes à libération déclenchée

Ils sont constitués d'une membrane imperméable qui peut subir une rupture sous l'effet d'une pression (osmotique ou mécanique) ou par fusion sous l'effet d'une modification de pH ou de température (Madene, 2006).

I.9.2. Les systèmes à libération prolongée

Ces systèmes se distinguent les uns des autres par les mécanismes de libération mis en jeu (diffusion passive, dégradation/dissolution du matériau enrobant) et par leur structure (microcapsules ou microsphère) qui va directement influencer la cinétique de libération résultante. Les microparticules à libération prolongée sont très largement utilisées dans les domaines alimentaires et pharmaceutiques (Madene, 2006).

La cinétique de libération peut être d'ordre 0 ou 1. Elle dépend principalement de l'épaisseur de la membrane, de sa porosité, de sa composition chimique et des propriétés de la substance active (Greenblatt *et al.*, 1993 ; De ross, 2000).

I.10. Les techniques de caractérisations des microparticules

I.10.1. Taille, morphologie des microcapsules

La taille des particules est souvent la caractéristique la plus importante des capsules, et a été mesurée par différents types de microscopie ou de diffusion de la lumière.

a. Microscopie

Les microscopies optiques et électroniques sont utilisées pour mesurer la taille des capsules, la surface topographie, l'épaisseur de la membrane et, parfois, la perméabilité des capsules membrane.

- **Microscopie optique conventionnelle**

Ce microscope permet de caractériser les structures de capsules $\geq 0,2 \mu\text{m}$ fixés par la longueur d'onde de la lumière visible et la taille des capsules peuvent être mesurées (Zuidam *et al.*, 2010)

- **Microscopie confocale à balayage laser (CLSM)**

CLSM produisent des images nettes d'un échantillon fluorescent par coupe optique. Il fournit une meilleure image tridimensionnelle 3D spatiale que la microscopie électronique et fournit des informations telles que la localisation tridimensionnelle et la quantification du contenu encapsulé phase. CLSM peut permettre aussi de définir le taux d'encapsulation sans avoir besoin de destruction, extraction et analyses chimiques (Lamprecht *et al.*, 2000).

- **Microscopie électronique en transmission (MET)**

MET est capable de résoudre une structure avec une dimension plus petite que la microscopie optique et pour mesurer les structures de très fines des échantillons en passant des électrons à travers eux.

D'après (Jilai *et al.*, 2019) les nanoparticules de lysozyme ont été caractérisées par la technique de microscopie électronique à transmission.

- **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

MEB fournit des informations sur les caractéristiques de surface, telles que la composition, la forme et la taille. (Heloiza *et al.*, 2009 ; Pradeep *et al.*, 2019) ont pu confirmer par les micrographies MEB la forme l'encapsulât lyophilisé.

- **Microscopie à force atomique**

La microscopie à force atomique est utilisée pour observer la structure de surface des particules. Il sert à obtenu une résolution de l'ordre du nanomètre et en trois dimensions. Les échantillons subissent des procédures de préparation relativement douces qui réduisent le risque d'endommager ou d'altérer les propriétés de l'échantillon avant la mesure (Burey *et al.*, 2008).

(Burgain *et al.*, 2011) ont utilisés la microscopie à force atomique pour identifier les interactions spécifiques entre les bactéries et les protéines de lactosérum, des mesures de force

et des images de topographie ont été réalisées à température ambiante et à différents pH. Les nanoparticules de lysozyme ont été caractérisées par cette technique. (Jilai *et al.*, 2019).

b. Diffusion de la lumière laser

La diffusion de la lumière laser mesure également la taille des microcapsules dans la plage de taille comprise entre 0,02 et 2000 μm .

- **Détection optique à particule unique**

Il est basé sur l'amplitude de l'impulsion générée par des particules uniques traversant une petite zone photo, éclairée par la lumière d'une ampoule laser, qui peut être corrélée avec la taille des particules. La détection optique à particule unique est utilisée pour mesurer la distribution granulométrique (Dodds, 2013).

- **Mesure de la réflectance du faisceau focalisé**

Le mesure de la réflectance du faisceau focalisé fournit la caractérisation in situ / en ligne des particules non sphériques en mesurant la corde longueurs de particules (Li *et al.*, 2005).

I.10.2. Composition des microcapsules, état physique et libération

Pour déterminer la composition des particules et la distribution des ingrédients actifs dans les particules, plusieurs techniques ont été explorées.

- **Spectroscopie FTIR**

La spectroscopie FTIR donne des informations sur les structures chimiques et les interactions entre la matrice et le composé actif (ou bactérie).

(Dadkhodazade *et al.*, 2018) ont confirmés par cette technique la présence de cholécalciférol (vitamine D3) dans les microcapsules de levure et (Pradeep *et al.*, 2019) ont analysés par spectroscopie FTIR l'encapsulat et l'alginate qu'a décrit des caractéristiques similaires du composé par rapport à celles du colorant C-phycoyanine native, (Tambade *et al.*, 2020) ont également confirmé par les spectres infrarouges de transformée de Fourier l'encapsulation de l'huile de lin par des matériaux de revêtement sélectionnés.

- **Spectroscopie photo électronique par rayons X**

La spectroscopie photo électronique aux rayons X a été utilisée pour l'analyse chimique de la surface des particules, tandis que l'analyse élémentaire a été utilisée pour étudier la composition globale des particules et évaluer si un certain composé était encapsulé dans les particules. (Yasser, 2005 ; Konstantinos *et al.*, 2018 ; Jansen-Alves *et al.*, 2018) ont utilisé les rayons X pour déterminer la composition, la taille et la forme des particules.

- **Calorimétrie différentielle à balayage**

La calorimétrie différentielle à balayage est utilisée pour détecter les changements thermiques dans l'échantillon pendant le chauffage ou le refroidissement pour montrer la présence d'une organisation particulière sous forme de cristaux ou de détecter les interactions entre les biopolymères particules. (Michelle *et al.*, 2017 ; Jansen-Alves *et al.*, 2018 ; Fábio *et al.*, 2019 ; Faieta *et al.*, 2020) ont confirmés par calorimétrie à balayage différentiel la protection des composés d'intérêt et la température de transition.

- **Spectrophotomètre**

Le spectrophotomètre est utilisé pour mesurer la quantité relative de composé actif libéré par rapport à temps. Par exemple d'après (Leick *et al.*, 2010) à des intervalles de temps programmés, la quantité libérée a été déterminée à partir de l'absorbance de la solution à une longueur d'onde de 500 nm. A la fin des expériences, pour déterminer la masse totale initialement encapsulée et la quantité restante, les capsules sont déstructurées par sonication.

Chapitre II : Techniques d'encapsulation

Dans l'industrie alimentaire, l'encapsulation est un moyen idéal en vue de masquer les goûts de certaines substances. Elle peut permettre aussi d'éviter les interactions entre les différents composants d'un complexe alimentaire et de protéger les principes actifs vis-à-vis de l'oxydation (protection des arômes) ou encore de l'humidité (Protection du sel et du sucre). L'utilisation de microcapsules est même envisagée afin de réduire le volume gras et créer de nouveaux produits allégés (Félicie, 2009). Le tableau en (Annexe I) représente quelques exemples de certains composés et leur intérêt d'encapsulation dans le domaine alimentaire.

II.1. Les différents procédés de micro-encapsulation

La micro-encapsulation peut être réalisée par différents procédés physiques ou chimiques donnant lieu à la formation de capsules de grandeurs et de formes variées suivant la technologie mise en œuvre (Vandamme *et al.*, 2007). Toutefois, il n'existe pas une méthode d'encapsulation adaptée à toutes les molécules à encapsuler ou au produit d'application (Wilson et Shah, 2007). Le choix de la méthode d'encapsulation est fortement lié à la nature du matériau d'encapsulation et aux caractéristiques désirées du produit fini (Poshadri et Aparna, 2010). Richard et Benoit (2000) proposent quatre manières de classer les méthodes d'encapsulation :

- L'emploi ou non de solvant organique, certaines techniques telles que la coacervation complexe utilisant des fluides supercritiques.
- La nature du milieu dispersant : il peut être liquide (polycondensation interfaciale, coacervation, ...), gazeux (spray drying, enrobage en lit fluidisé, ...), ou encore à l'état supercritique (séparation de phase, ...).
- La famille à laquelle appartient le composé employé pour obtenir la capsule : des polymères préformés (coacervation, ...), des lipides (spray-congealing, ...), ou encore des monomères (polycondensation interfaciale, polymérisation en milieu dispersé, ...).
- Enfin, une dernière classification repose sur la base duquel est réalisée la micro-encapsulation : on distingue les procédés physico-chimiques des procédés chimiques et mécaniques.

II.1.1. Procédés physico-chimiques

a. Coacervation

Le mot coacervation provient du latin « acervus » qui signifie agrégat et du préfixe « co » qui exprime l'association de macromolécules. La coacervation se définit comme un procédé

faisant intervenir une ou plusieurs solutions hydrocolloïdales qui mènent à l'agglomération de particules colloïdales, dans une phase liquide séparée appelée coacervat (Gouin, 2004 ; Madene, 2006).

Ce terme a été introduit par Bungenberg et Kruyt en 1930 désignant un processus dans lequel des solutions aqueuses colloïdales ont été séparées en deux phases liquides, l'une riche en colloïdes (coacervat) et l'autre pauvre en colloïdes (Martins *et al.*, 2009).

Il existe deux types de coacervation : la coacervation simple et la coacervation complexe. Lors de la coacervation simple, un seul type de polymère interagit avec des agents fortement hydrophiles tandis que la coacervation complexe est une séparation de phase liquide-liquide d'une solution aqueuse de deux polymères de charges opposées (Madene *et al.*, 2006).

- **Coacervation complexe**

Principe

La coacervation complexe est une séparation de phase associative qui peut être observée dans un mélange de protéine et polysaccharide en milieux aqueux. Elle donne lieu à la formation de complexes électrostatiques protéine/polysaccharide : les coacervats.

Le procédé de micro-encapsulation par coacervation complexe se déroule de la façon suivante (figure 6) :

- Dans un premier temps, le produit à encapsuler (sous forme liquide ou solide) est dispersé dans une solution aqueuse contenant les deux polymères (1).

- 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 (2). L'attraction électrostatique des deux polyélectrolytes provoque l'apparition d'un coacervat mixte.

- Dans un troisième temps, les gouttelettes de coacervat formé viennent s'adsorber (3) à la surface de la matière active à encapsuler et former un enrobage continu (4). Finalement, cet enrobage est consolidé par réticulation (5) des macromolécules constitutives du coacervat (Richard et Benoit, 2000).

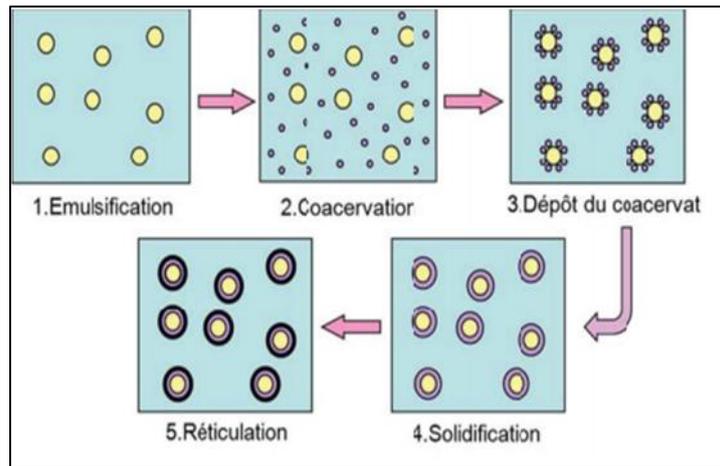


Figure 6 : Schéma représentant le principe du procédé de la coacervation complexe (Richard et Benoit, 2013).

Matériaux de support

Ce procédé est limité par le choix du matériau d'enrobage car seul deux poly-électrolytes de charges opposées peuvent convenir. L'utilisation de gélatine comme poly-cation est devenue pratiquement incontournable, grâce à ses propriétés de gélification, favorisant la solidification de la membrane. Ainsi le choix du deuxième poly-électrolyte à utiliser est limité. Les principaux polymères anioniques associés avec la gélatine sont les suivants :

- Carboxyméthylcellulose (Li *et al.*, 2009 ; Dai *et al.*, 2010).
- Gomme d'acacia (Rabiskova *et al.*, 1998).
- Acide Polyacrylique (Mathieu *et al.*, 2006).
- Gomme arabique (Thies, 1973 ; Kruif *et al.*, 2004).

Application alimentaire

La méthode d'encapsulation par coacervation complexe a été utilisée dans l'encapsulation d'huile de poisson, des microalgues, des graines de lin, des olives, des clous de girofle, de tournesol, de menthe poivrée, d'orange douce, de vétiver, d'huiles de graines de Neem, de lavande (Yang *et al.*, 2014).

- **Coacervation simple**

Principe

La coacervation simple se rapporte aux procédés faisant intervenir la désolvatation d'un seul polymère par l'un des facteurs suivants : abaissement de température, addition d'un solvant, addition d'électrolytes. Ce phénomène peut se dérouler en milieu aqueux ou organique (Richard et Benoit, 2000).

Le principe de la coacervation simple se déroule comme suit :

- Dispersion du principe actif dans la solution de polymère (a) ;
- Formation des gouttelettes de coacervat (b) ;
- Dépôt du coacervat (c) ;
- Fusion des gouttelettes de coacervat et formation d'un enrobage continu (d) ;
- Solidification de l'enveloppe (e) (Legrand *et al.*, 2007).

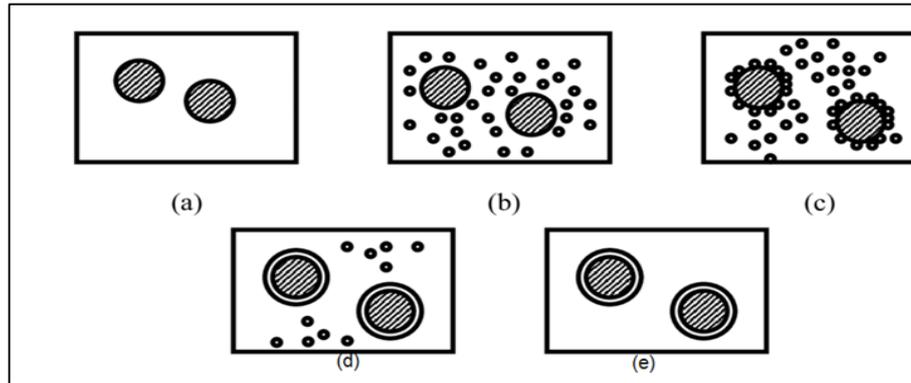


Figure 7 : Représentation schématique du principe de la coacervation simple (Legrand *et al.*, 2007).

Application alimentaire

La méthode d'encapsulation par coacervation simple a été utilisée pour encapsuler certaines huiles comme l'huile de poisson, de basilic, de citronnelle et de théier (Leimann *et al.*, 2009). Comme elle permet l'encapsulation des huiles marines, végétale et essentielles qui sont des substances hydrophobes facilement produites par les microcapsules.

Avantages et inconvénients

- ❖ La coacervation simple offre des avantages importants par rapport à la coacervation complexe et cela grâce à sa technique moins coûteuse et flexible (Sutaphanit et Chitprasert, 2014).
- ❖ La coacervation simple utilise des sels inorganiques bon marché, tandis que la coacervation complexe est plus sensible à même d'un petit changement de pH. De plus, la coacervation complexe utilise relativement des hydrocolloïdes coûteux (Sutaphanit et Chitprasert, 2014).
- ❖ L'avantage majeur de la coacervation complexe sur d'autres méthodes est son taux d'encapsulation (99%) (Xiao *et al.*, 2014).
- ❖ Les microcapsules produites par coacervation possèdent d'excellentes caractéristiques de libération contrôlée et de résistance à la chaleur (Wang *et al.*, 2014).

b. Évaporation / extraction de solvant

Principe

La méthode de micro-encapsulation par évaporation/précipitation de solvant est simple à mettre en œuvre mais est régie par des phénomènes complexes. Cette méthode repose sur le transfert puis l'évaporation de la phase interne d'une pseudo-émulsion sous agitation.

Une émulsion est un mélange hétérogène de deux substances liquides non miscibles, l'une étant dispersée sous forme de petites gouttelettes dans l'autre, le principe consiste à inclure le matériau de base dans l'un des liquides (organique) qui est dispersé en petites gouttelettes sphériques dans l'autre (aqueuse) pour encapsuler les composants bioactifs.

Le déroulement de cette technique se décompose en trois étapes (Figure 8) : (O'Donnell et McGinity, 1997 ; Li *et al.*, 2008).

1. Incorporation de la phase dispersée dans le milieu continue sous une agitation mécanique ce qui induit à la formation d'une pseudo-émulsion. (Étape 2).
2. Évaporation du solvant, où il est diffusé progressivement à travers la membrane de polymère en formation puis il passe dans la phase continue pour finir par s'évaporer à l'interface. (Étape 3).
3. Formation de microcapsules rigides et sphériques contenant la molécule active. (Étape 4).

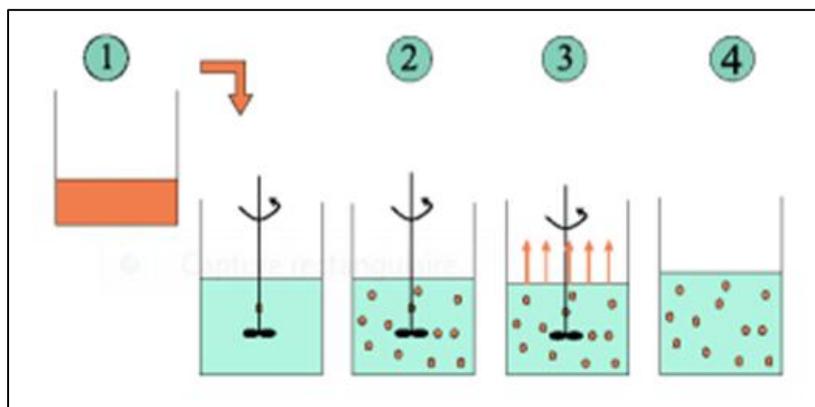


Figure 8 : Schéma du procédé d'encapsulation par précipitation/évaporation de solvant (Sophie, 2009).

Application alimentaire

L'encapsulation par évaporation et extraction de solvant du Tyrosol situé en grandes quantités dans l'huile d'olive et les déchets de moulin, possède des avantages pour la santé en raison de ses propriétés antioxydantes. Son incorporation dans les matrices alimentaires est limitée en raison de son caractère hydrophile. Ainsi, l'encapsulation par double évaporation de

solvant en émulsion apparaît comme une alternative pour sa protection et son incorporation dans des matrices lipophiles, comme certains aliments (Paulo et Santos, 2020).

Avantages et inconvénients

Les principaux avantages de la micro-encapsulation par évaporation/précipitation sont : (Rabeau, 2009)

- ❖ Un rendement d'encapsulation élevé (proche de 100%).
- ❖ La facilité de mise en œuvre.
- ❖ Faible coût de mise en place de l'installation.

Le processus de formation des microsphères est mal contrôlé ce qui entraîne un certain nombre de désavantage (Rabeau, 2009) :

- ❖ Cette méthode donne naissance à des microcapsules de grande polydispersité en taille (apparition de plusieurs populations de tailles), ce qui entraîne plusieurs épaisseurs de membrane des microcapsules. De plus, la taille moyenne et la distribution granulométrique sont en relation directe avec la surface spécifique des microcapsules. Ces paramètres vont influencer sur la cinétique de libération de la matière active dans le milieu environnant.
- ❖ Les microcapsules doivent être purifiées pour éliminer le solvant résiduel, potentiellement toxique. Toutes ces raisons limitent l'application de cette technique à la production industrielle.
- ❖ L'instabilité physique lorsqu'ils sont exposés à la chaleur, la congélation, le séchage, les pH extrêmes et les concentrations élevées de minéraux.

c. Encapsulation dans un liposome

Principe

Le mot liposome vient de deux mots grecs « lipo » = graisse et « soma » = corps. Un liposome est une vésicule lipidique artificielle dont la membrane est constituée d'une ou plusieurs bicouches lipidiques, la plupart des lipides utilisés dans la bicouche des liposomes sont des phospholipides.

Dans l'eau, une suspension de phospholipides forme spontanément des vésicules en raison de la structure amphiphile de ces molécules : les phospholipides possèdent une tête hydrophile et une queue hydrophobe (Figure 9). L'organisation la plus stable est donc une bicouche avec les têtes polaires au contact de l'eau et les queues apolaires au centre de la bicouche.

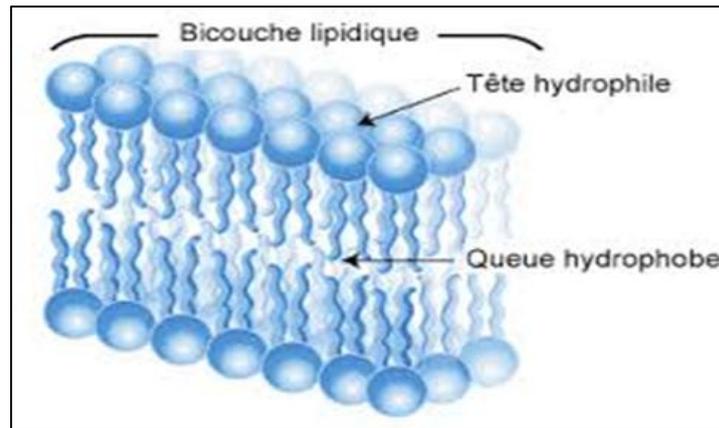


Figure 9 : Représentation de la structure d'un phospholipide (Marie-Laure, 2007).

L'obtention d'un liposome s'effectue par le procédé de sonication c'est-à-dire en agitant la solution par des vibrations ultrasoniques, ces structures se réarrangent pour former des liposomes : des vésicules sphériques fermées et remplies de liquide, dans un espace intravésiculaire, séparé du milieu extérieur. Une fois formés, les liposomes sont des structures stables. Leur diamètre est compris entre des dizaines et des milliers de nm (Anonyme 1, 2001).

La localisation du PA dans le liposome dépend de plusieurs facteurs dont les propriétés physico-chimiques et la nature chimique du PA (taille, charge, hydrophobicité, etc.) ainsi que les caractéristiques du liposome (taille, lamellarité, concentration des phospholipides, composition du liposome, etc.)

Les PA lipophiles sont piégés dans la bicouche lipidique et les PA hydrophiles sont localisés dans le compartiment aqueux de liposomes.

Il existe deux modes d'incorporation du principe actif dans le liposome : (Gubernator, 2011).

- **Encapsulation active**

L'encapsulation active consiste à introduire le PA dans des liposomes préformés. Les PA non chargés (neutres) et lipophiles peuvent diffuser facilement à travers la bicouche lipidique. Il existe plusieurs méthodes d'incorporation active :

- Gradient de pH ;
- Gradient de potentiel ;
- Utilisation de détergent.

- **Encapsulation passive**

Lors de la préparation de liposomes, le PA hydrophile est directement dissous dans la phase aqueuse utilisée pour l'hydratation du film phospholipidique. Le PA lipophile est dissous

dans le solvant organique avec les phospholipides. Après l'élimination du solvant organique, les chaînes carbonées de phospholipides serviront comme un environnement solubilisant pour ce PA lipophile et il restera dans la bicouche phospholipidique de liposome.

Application en alimentaire

Les liposomes étaient appliqués dans la fabrication du fromage. Ils sont utilisés dans la préparation d'émulsions comme la mayonnaise, la margarine et les tartinades (Abd el-kader et Abu Hashish, 2020).

La technologie des nano-liposomes est l'une des plus récentes techniques de nano-encapsulation. Les liposomes ont été largement utilisés dans les secteurs alimentaires à la fois dans la recherche et l'industrie; il est devenu possible d'utiliser des liposomes pour libérer les composants fonctionnels tels que des composés nutraceutiques, des antimicrobiens et des arômes dans les aliments en raison d'un certain nombre d'avantages, par ex. la possibilité de production à grande échelle en utilisant les ingrédients naturels, et le piégeage et libération de matériaux hydrosolubles, liposolubles et amphiphiles ainsi que la capacité de ciblage.

II.1.2. Procédés chimiques

a. Polymérisation interfaciale (in-situ)

Principe

C'est une méthode qui est largement décrite par Morgan et Kwolek (1959) ; Wittbecker et Morgan (1959) ; Deasy (1984). Ce procédé d'encapsulation est basé sur la formation in situ (sur place) du matériau enrobant, qui consiste à faire réagir deux monomères ayant des groupes fonctionnels complémentaires, l'un situé dans la phase dispersée et l'autre dans la phase dispersante. Ses derniers permettent d'obtenir une membrane de polymère à la surface des gouttelettes formées, cette polymérisation est provoquée par la variation du pH (Salaun et Vroman, 2008).

Le fonctionnement de cette méthode se déroule en deux étapes : dans un premier temps une émulsion est préparée et cela dans la phase dispersée contenant l'espèce à encapsuler ainsi qu'un monomère. Puis l'émulsion est diluée afin d'apporter le second monomère en phase continue, c'est ainsi que la réaction démarre à l'interface des gouttelettes. Et en fin de la réaction une membrane est obtenue à l'interface des gouttelettes qui emprisonne l'espèce à encapsuler.

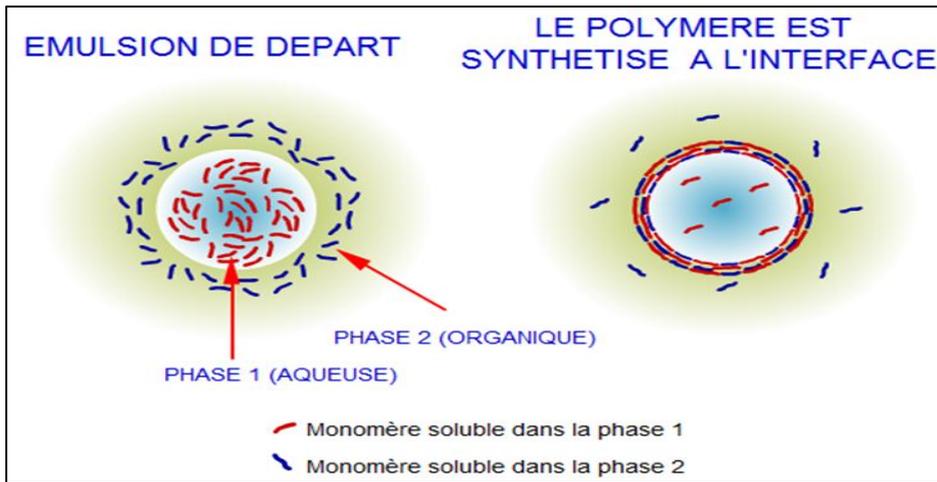


Figure 10 : Présentation schématique du fonctionnement du procédé d'encapsulation par polymérisation interfaciale (Anonyme 2).

Le principe de cette méthode se déroule comme suit : (Figure 11)

- Obtention d'une émulsion avec un monomère A dans les gouttelettes.
- Dilution de l'émulsion avec un monomère B dans la phase continue.
- Réaction de polymérisation entre les monomères A et B et formation d'un polymère qui se dépose autour des gouttelettes.
- Stabilisation de la structure du polymère ce qui conduit à l'encapsulation.

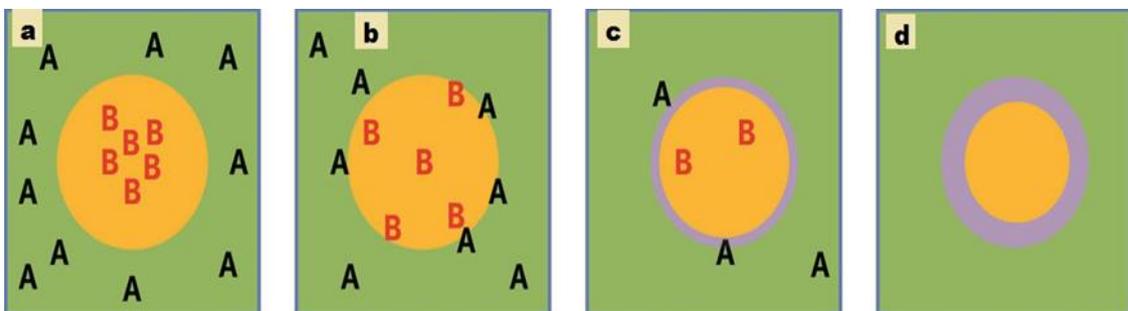


Figure 11 : Représentation schématique du principe de micro-encapsulation par polymérisation interfaciale (Trojanowska *et al.*, 2017).

Principalement quatre groupes de polymères ont été considérés par les chercheurs utilisant cette technique : les polyamides, les polyuréthanes, les polyurées et les polyesters (Raaijmakers et Benes, 2016).

Application alimentaire

Cette technique permet la formation des microcapsules d'huiles de menthe poivrée, de thym et de thier, et cela par le système de résine mélamine-formaldéhyde. Elles sont utilisées pour leur effet insectifuge dans l'emballage alimentaire (Hwang *et al.*, 2006 ; Chung *et al.*, 2013).

Avantages et inconvénients

Les microcapsules d'huile de menthe poivrée ont la capacité de préserver les huiles aromatiques encapsulées pendant une période de temps suffisante, comme aussi elles donnent des morphologies de surface lisse. Tandis que les microcapsules d'huile de thym disposent de bonnes propriétés thermiques et une libération prolongée ainsi que des effets antioxydants (Hwang *et al.*, 2006 ; Chung *et al.*, 2013).

b. Inclusion moléculaire

Principe

Un composé d'inclusion est une forme unique de complexe chimique dans lequel une molécule est enfermée / incluse dans une autre molécule ou agrégation de molécules. Les composés d'inclusion ont été d'abord observés par Mylius en 1886 comme des complexations inhabituelles entre l'hydroquinone et plusieurs composés volatils. Il a proposé que les deux composants interagissent sans liaison chimique ordinaire et suggère qu'une molécule enferme l'autre. Les composés d'inclusion monomoléculaire les plus étudiés sont ceux formés par les cyclodextrines (Frank, 1975).

Les cyclodextrines (CDs) sont une famille d'oligomères cycliques du glucose issu de la dégradation enzymatique de l'amidon (forme amylose) par la Cycloglycosyl Transférase. Ce sont des molécules cages naturelles, Cette molécule se présente sous la forme d'un abat-jour. Tous les groupes polaires (hydroxyles OH) sont localisés à l'extérieur, l'ensemble délimitant une cavité relativement hydrophobe. Ce caractère amphiphile permet aux cyclodextrines d'inclure dans leur cavité des molécules hydrophobes pour former des complexes d'inclusion solubles dans l'eau. Leur caractère biodégradable les prédispose à des applications importantes dans les domaines agro-alimentaires et pharmaceutiques.

L'encapsulation dans les cyclodextrines permet en effet de protéger des molécules fragiles ou d'assurer leur libération lente et contrôlée (Fujiwara *et al.*, 1996). Les complexes d'inclusion se produisent aussi bien en solution qu'à l'état solide, il est résultant d'une multitude d'interactions mettant en jeu la CD (Watson *et al.*, 1987).

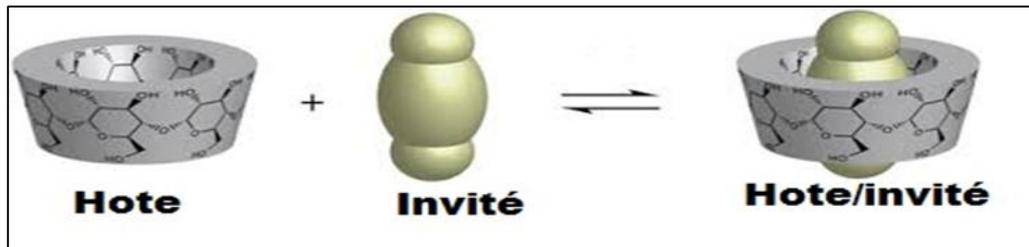


Figure 12 : Schéma général de la formation d'un complexe d'inclusion entre une molécule hôte de cyclodextrine et une molécule invitée (Watson *et al.*, 1987).

La formation du complexe moléculaire (CD/invité) s'effectue comme suit (Umeyama et Morokuma, 1976) :

- Les molécules d'eau sont libérées de la cavité de la CD suite au rapprochement de l'invité de la CD. En conséquence, le degré de liberté des molécules d'eau expulsées augmente du fait de la diminution des interactions et du nombre de liaisons hydrogène avec la cavité.
- L'invité hydrophobe se débarrasse de la couche d'hydratation qui l'enveloppe.
- L'invité pénètre et occupe la cavité de CD formant ainsi un complexe d'inclusion stabilisé par des interactions de Vander Waals, interactions hydrophobes et/ou par des liaisons hydrogène.
- Les molécules d'eau libres se réarrangent et forment des liaisons hydrogène entre elles.
- La structure de l'eau est restaurée autour de l'invité non complexé.

Application alimentaire

L'encapsulation moléculaire des ingrédients alimentaires lipophiles avec la cyclodextrine améliore la stabilité des arômes, vitamines, colorants et des graisses insaturées, etc., tant sur le plan physique que chimique, ce qui conduit à une durée de vie prolongée du produit (Astray *et al.*, 2009).

Les cyclodextrines sont des oligomères cycliques largement utilisés dans l'industrie alimentaires comme additifs, agents protecteurs des ingrédients alimentaires, stabilisateur des arômes, pour protéger contre l'oxydation et les décompositions induites par la lumière, la chaleur. Et pour améliorer la durée de conservation des produits alimentaires, également pour désodoriser et masquer ou réduire les goûts indésirables tels que les composants amers présents dans les aliments ou pour améliorer les caractéristiques nutritionnelles de nombreux produits laitiers tels que le lait, la mayonnaise, le saindoux, et enfin pour éviter les contaminations microbiologiques (Astray *et al.*, 2009).

Avantage

L'application de l'encapsulation moléculaire assistée par CD dans les aliments offre plusieurs avantages (Szente et Szejtli, 2004).

- ❖ Protection des ingrédients actifs contre l'oxydation, la lumière, la décomposition favorisée par la chaleur et la perte par volatilité.
- ❖ Réduction ou masquage des goûts/odeurs indésirables.
- ❖ Élimination des contaminations bactériennes.
- ❖ Avantages technologiques dont un dosage et une manipulation simple, des coûts d'emballage et de stockage réduits et des processus technologiques plus économiques.

II.1.3. Procédés physico-mécaniques

a. Extrusion

Principe

L'extrusion consiste à mélanger le produit à encapsuler et le matériau enrobant (Figure 13), ensuite, ce mélange est passé à travers une extrudeuse dans laquelle il subit un certain nombre d'opérations : mélange, malaxage, mise en pression, échauffement, détente. La séquence de ces opérations est établie de manière à obtenir une transition d'état de la matière (solide/liquide). Après extrusion, la matière obtenue est découpée en microparticules cylindriques, qui sont finalement érodées mécaniquement pour rendre leur forme voisine de celle de microsphères (Bocquel).

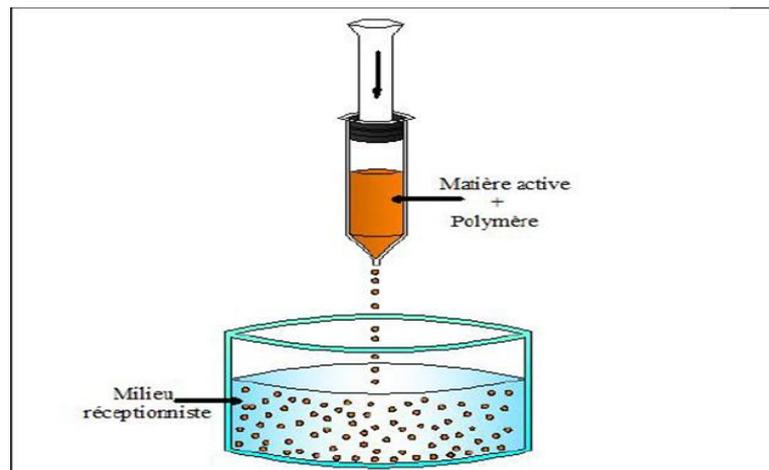


Figure 13 : Schéma du procédé de l'extrusion (Sebaoui, 2018).

Application alimentaire

Cette technique est essentiellement utilisée dans le cas des matières actives et matières enrobantes résistantes à haute température (jusqu'à 200 °C). La taille des microsphères obtenues par la technique est plus importante (supérieure à 200 µm) que pour celles obtenues par les procédés chimiques et physico-chimiques. La proportion de la matière active dans les particules peut atteindre 50 % (Nesterenko, 2012).

Récemment, la technique d'extrusion a été utilisée pour encapsuler des huiles essentielles (Sun-Waterhouse *et al.*, 2011) d'arômes (Yasser, 2005 ; Markus *et al.*, 2015) et même un fusion de saveur (Natalia *et al.*, 2016), et les colorants aussi (Pradeep *et al.*, 2019), tant que ce procédé ne fait pas intervenir de solvants nocifs et peut être effectuée dans des conditions aérobies et anaérobies, permet d'encapsuler les probiotiques (Marluci *et al.*, 2018) dans l'industrie alimentaire.

Matériaux de support

La plupart du temps, les probiotiques sont encapsuler avec l'alginate par extrusion (Hansen *et al.*, 2002 ; Krasaekoopt *et al.*, 2003 ; Marluci *et al.*, 2018). Mais certaines études ont utilisé des polymères différents tels que les isolates de protéines solubles (Doherty *et al.*, 2012).

D'après (Yasser, 2005) l'amidon céréalier (amidon de blé et de maïs) permet l'encapsulation d'arômes par extrusion avec un taux d'encapsulation important.

Avantages et inconvénients

Les principaux avantages de cette méthode sont les suivants :

- ❖ Des coûts de transformation faibles et des rendements élevés et facile à mettre en œuvre
- ❖ Les microparticules obtenues ont une morphologie dense et homogènes et sont peu poreuses ;
- ❖ Les composés actifs sont protégés par la matrice contre l'oxydation grâce à la formation d'une microsphère dense ;
- ❖ Conditions douces assurant la viabilité, la survie, pas de dommages cellulaires des bactéries (probiotiques).

Mais cette technique est difficile à l'exploitation et forme des microparticules de grandes de tailles (Justine, 2017).

b. Nébulisation /Séchage par pulvérisation (Atomisation)

Principe

Le principe d'encapsulation par nébulisation/séchage, également appelé spray drying est basé sur l'atomisation en flux continu et en une étape permettant d'obtenir une poudre à partir d'une solution (la matière active et le matériau enrobant sont solubilisés dans le même solvant), d'une suspension liquide (des particules solides de matière active sont dispersées dans la solution de matière enrobante), ou encore d'une émulsion (la matière active est émulsionnée dans une solution contenant le matériau enrobant). (Figure 14)

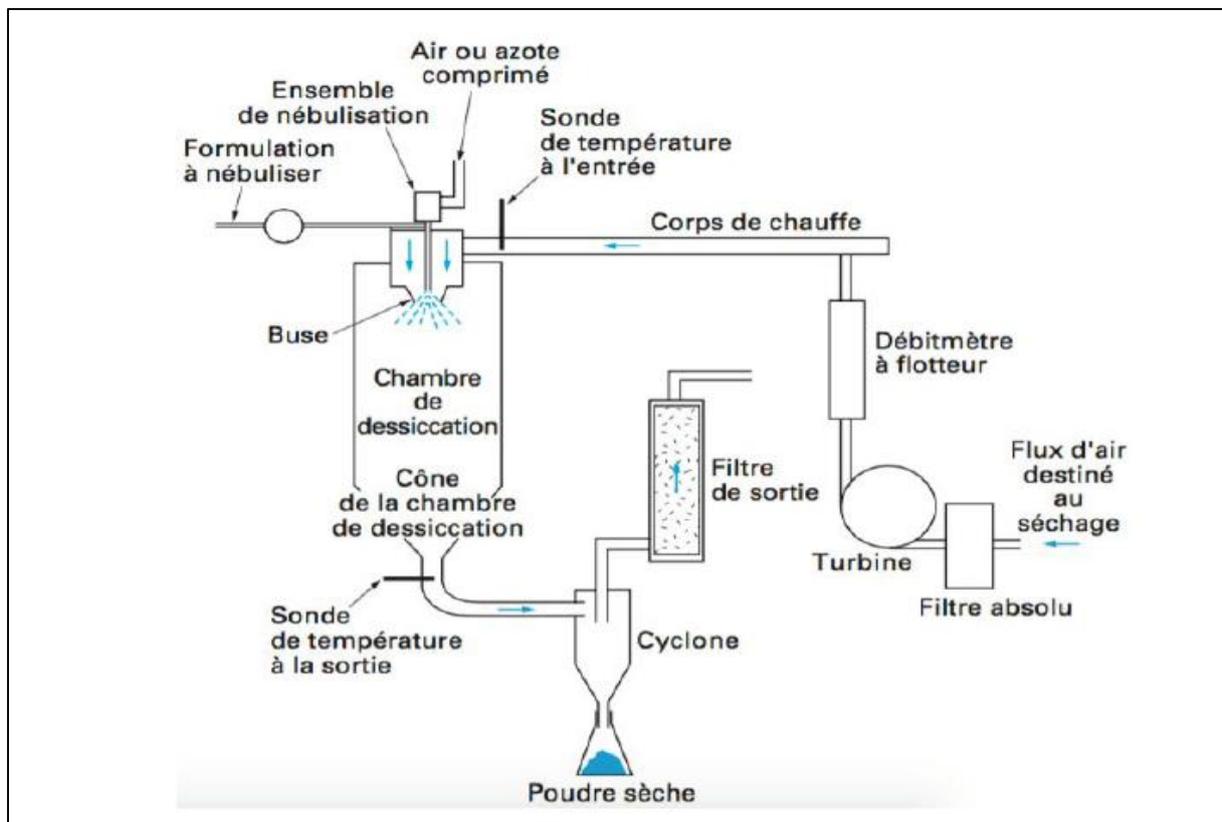


Figure 14 : Représentation schématique d'un appareillage complet de nébulisation/séchage (système à co-courant) (Benoît *et al.*, 2013).

Ce qui consiste à pulvériser la préparation liquide à travers une buse d'atomisation sous forme d'un aérosol de fines gouttelettes de 5 à 500 μm dans une enceinte. Les microgouttelettes formées sont mises en contact avec un flux d'air établi à contre-courant ou co-courant préalablement chauffé (Figure 15). Les microparticules solides sont formées par l'évaporation du liquide dans une surface d'échange importante (Bile, 2015).

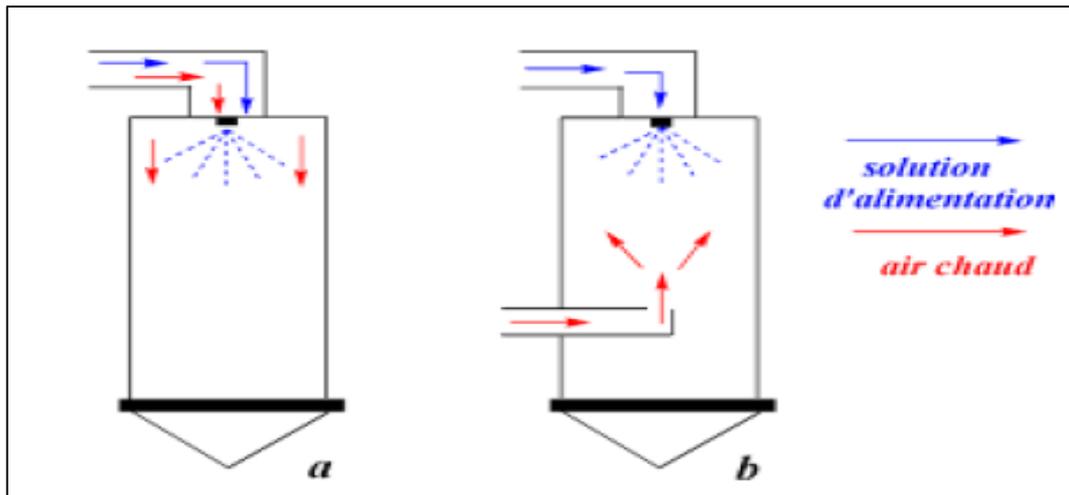


Figure 15 : Schéma de principe d'un appareillage d'atomisation. a) à co-courant et b) à contre-courant (Nesterenko, 2012).

Application alimentaire

Cette technique a été utilisée pour l'encapsulation de plusieurs matières à savoir :

Lycopène (Shu *et al.*, 2006 ; Rocha *et al.*, 2012), les huiles de poissons (Drusch, 2007 ; Drusch *et al.*, 2012), les huiles riches en acides gras (Chang *et al.*, 2018). Les arômes (Murúa-Pagola, 2009), les probiotiques (Liu *et al.*, 2015; Khem *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2017), les vitamines (Soottitantawat *et al.*, 2005 ; Desai *et al.*, 2005a), les extraits d'agrumes (Konstantinos *et al.*, 2018) dans l'industrie agroalimentaire.

Matériaux de support

Les critères de sélection d'un matériau de membrane sont principalement basés sur leurs propriétés physicochimiques (la solubilité, le poids moléculaire, la transition vitrification / fusion, la cristallinité, la diffusibilité, la formation de film et les propriétés émulsifiantes) et la compatibilité avec le produit, une température ou une dissolution appropriée pour une libération contrôlée et la taille appropriée des particules (Brazel, 1999).

Les matières enrobantes utilisées dans le procédé d'atomisation sont les polysaccharides tel que l'amidon (Murúa-Pagola, 2009), maltodextrines (Krishnan *et al.*, 2005), gomme arabique (Shaikh *et al.*, 2006), pectine (Drusch., 2007). De nombreuses études ont été faites en utilisant une matrice composée de protéines de lait (Liu *et al.*, 2015 ; Khem *et al.*, 2016 ; Huang *et al.*, 2017) et même une matrice à base de complexe protéines/polysaccharides (Chedia, 2017).

Avantages et inconvénients

Pour ces différentes raisons, l'atomisation est très largement utilisée dans l'industrie agroalimentaire :

- ❖ Technique simple et facile à mettre en œuvre, économique (faible coût) ;
- ❖ Exploitation facile ;
- ❖ Possibilité d'utilisation d'une grande gamme de matériaux d'encapsulation ;
- ❖ Forte reproductibilité ;
- ❖ Production de grandes quantités de microparticules uniformes et sphériques.

Les facteurs limitant cette méthode peuvent être :

- ❖ Microparticules de petites tailles ;
- ❖ Température de séchage élevée ;
- ❖ Cisaillement ;
- ❖ Déshydratation des bactéries (Justine, 2017).

c. Séchage par lit fluidisé (spray coating)

Principe

L'enrobage en lit fluidisé consiste à faire passer de l'air à travers un lit de particules à enrober pour les mettre en suspension. En parallèle, le produit d'enrobage est pulvérisé de façon à former une membrane autour des particules en suspension. La couche d'enrobage ne se forme par un grand nombre de passages successifs dans la zone de pulvérisation. En même temps, la solidification de la couche d'enrobage se fait soit par séchage dans le cas d'une solution d'enrobage aqueuse, soit par refroidissement dans le cas d'un matériau d'enrobage fondu dans tous les cas, l'échantillon à enrober doit être sous forme de poudre et non liquide (El mafadi et Poncelet, 2007).

L'enrobage peut se faire différemment en fonction du positionnement de la buse de pulvérisation (Figure 16) :

- La pulvérisation par le bas connu sous le nom système de Wurster, est la plus adaptée pour l'enrobage de particules individuelles. En effet, le mouvement ascendant des particules et la direction de la pulvérisation permet un séchage rapide et une diminution du risque d'agglomération et d'éviter de sécher les gouttes avant leur dépôt sur les particules.
- La pulvérisation en haut, la solution d'enrobage est pulvérisée avec l'air contre le courant vers le bas sur le lit fluide, même que les particules solides ou poreuses se déplacent vers la région de l'enrobage, ils deviennent micro encapsulés. Les flux opposés des matériaux de membrane et des particules conduisent à l'augmentation d'efficacité d'encapsulation.

- La pulvérisation tangentielle s'effectue par l'élévation du tambour qui va créer un espace avec le bord de la chambre et la buse tangentielle est placée au-dessus du tambour rotatif à travers lequel le matériau de membrane est libéré. Ensuite, les particules se déplacent via le trou dans la zone de pulvérisation et elles sont encapsulées (Desai *et al.*, 2005b).

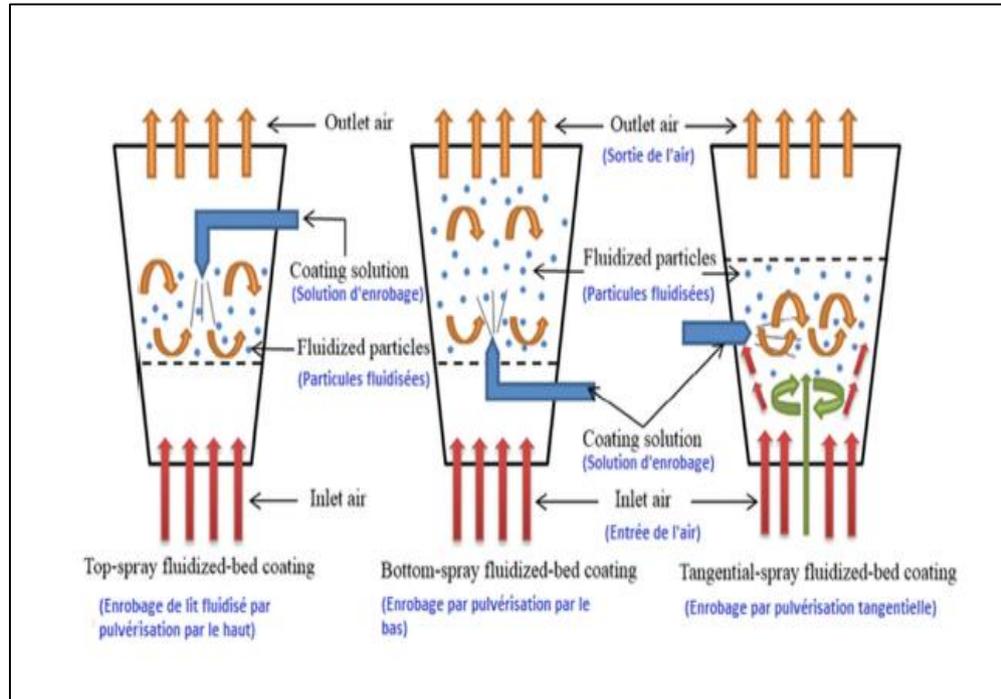


Figure 16 : Représentation schématique de la technique d'enrobage en lit d'air fluidisé (Bakry *et al.*, 2016).

Application alimentaire

D'après les études de (Schell et Beermann, 2014) la micro-encapsulation de *Lactobacillus reuteri* par enrobage en lit fluidisé permet d'améliorer la tolérance à l'acidité et d'augmenter sa survie au cours du transit gastro-intestinal. L'enrobage en lit fluidisé a été utilisé pour encapsuler l'huile de poisson en pulvérisant cette huile dans une chambre en lit fluidisé suivie d'un pelliculage des granulés (Anwar *et al.*, 2011). Les arômes ont été également encapsulés avec cette technique (Buffo *et al.*, 2002).

Matériaux de support

Les matériaux utilisés pour l'enrobage par lit fluidisé sont les polysaccharides (amidon et polysaccharides soluble de soja) (Anwar *et al.*, 2011).

Avantages et inconvénients

Cette technique regroupe plusieurs avantages :

- ❖ Utilisation de faibles températures ;

- ❖ Extrapolation aisée ;
- ❖ Bon contact air-particule, par conséquent on aura une optimisation des transferts de chaleur et de masse ;
- ❖ Faible coût ;
- ❖ Facilité d'utilisation ;
- ❖ Bonnes propriétés d'écoulement et de mouillabilité des capsules produites ;
- ❖ Peu coûteuse.

Mais elle regroupe aussi des handicaps :

- ❖ Taille parfois très grande ;
- ❖ Produit à encapsuler sous forme solide et non liquide (Madene, 2006).

d. Technologie des fluides supercritiques

Principe

D'un point de vue physique, le phénomène supercritique peut être expliqué de la manière suivante : lorsque deux molécules d'un fluide se rapprochent à une température telle que leur vitesse relative est faible, les forces d'attraction agissent pour créer une association temporaire de ces molécules (Clifford, 1989).

Les propriétés de beaucoup de fluides supercritiques ont été étudiées. Parmi eux, le CO₂ est le fluide supercritique présentant les propriétés les plus satisfaisantes : il est peu coûteux et disponible à une pureté élevée, sa pression (74 bar) et sa température (31°C) critiques sont relativement faciles à atteindre, il est inerte, non inflammable et non-toxique, et en dehors des applications radioactives il est chimiquement stable (Wang *et al.*, 2006).

À l'état supercritique, le fluide a des propriétés intermédiaires entre un gaz et un liquide. D'après la technique d'encapsulation par les fluides supercritiques, le principe actif est dispersé dans une solution de matière enrobante dans le fluide supercritique et l'élimination du dioxyde de carbone permet alors de précipiter les polymères de leur solution et donc de créer un enrobage continu (Augustin *et al.*, 2009).

Cet appareil fonctionne en mode discontinu et consiste en une cuve d'imprégnation en acier inoxydable à haute pression, un bain à une température contrôlée, une plaque d'agitation magnétique, un transducteur de pression et une pompe à liquide de dioxyde de carbone. La cellule d'imprégnation est alimentée avec une quantité fixe de principe actif au fond. Les matériaux de membrane sont placés dans une maille inoxydable élevée du fond par un support. (Figure 17)

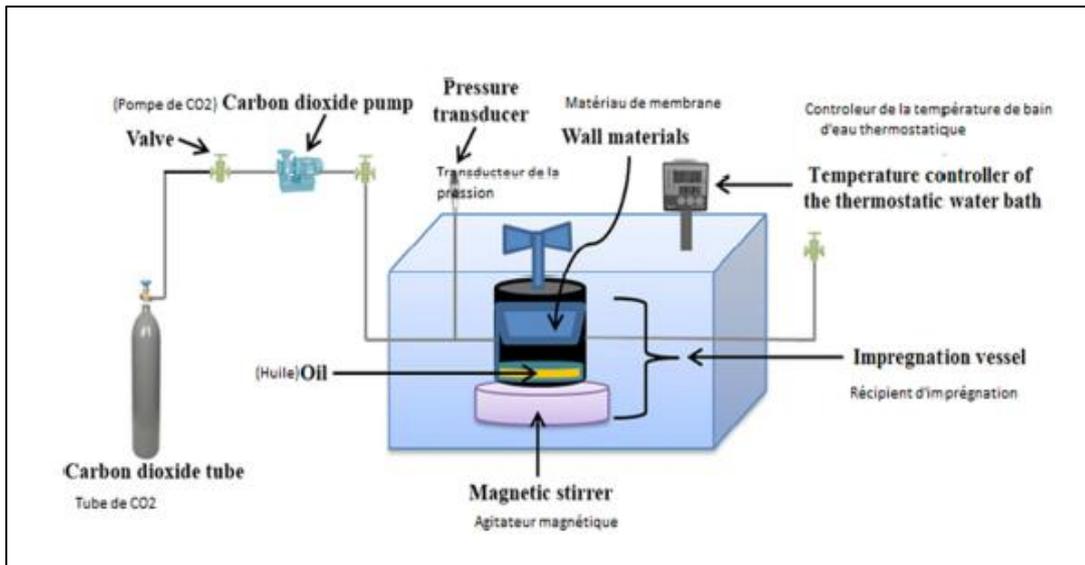


Figure 17 : Représentation schématique de la technique des fluides supercritiques (Bakry *et al.*, 2016).

Application alimentaire

(Zhong *et al.*, 2009) ont pu encapsuler avec succès lysozyme de l'œuf avec la zéine de maïs par la méthode basée sur le CO₂ supercritique, (Almeida *et al.*, 2013) ont démontré que l'encapsulation d'huile essentielle d'origan par cette technique permet de préserver son activité antioxydante et d'éviter sa dégradation. Récemment ils ont même pu encapsuler les huiles récupérées du grain usé du brasseur par des particules issues de la technique des solutions saturées de gaz en utilisant du dioxyde de carbone supercritique (Ndayishimiye *et al.*, 2020).

Cette technique a donné la possibilité de fabriquer des poudres probiotiques encapsulées avec une stabilité accrue à température ambiante (Thantsha *et al.*, 2014).

Matériaux de support

Plusieurs catégories différentes d'amidon ont été utilisées pour l'encapsulation via cette méthode (Almeida *et al.*, 2013), la paraffine de cire et le polyéthylène glycol sont utilisés pour l'encapsulation de l'agent actif (Jackson *et al.*, 1991).

Avantages et inconvénients

Elle présente plusieurs avantages inhérents :

- La non toxicité, non-inflammable et facilement recyclable ;
- Un procédé flexible dans lequel il est possible de contrôler le pouvoir solvant et donc la sélectivité du fluide supercritique en modifiant les conditions de température et de pression ;
- L'utilisation d'une grande variété de matériaux ;

- La production des particules de tailles et de morphologies contrôlées.

Cette technique est limitée par :

- La solubilité de la matière enrobante dans le CO₂ fluidifié ;
- Coûteuse ;
- Consomme beaucoup d'énergie (Penchev., 2010).

e. Lyophilisation (Freeze-drying)

Principe

La lyophilisation ou la cryodésiccation, est un processus simple utilisé pour la déshydratation à basse température des matériaux, les composés bioactifs thermosensibles et instables dans les solutions aqueuses. Consiste à éliminer par sublimation, la majeure partie de l'eau contenue dans un produit initialement congelé. Ainsi, l'eau incluse dans le produit passe directement de l'état solide à l'état gazeux. Ces différentes phases de l'état de l'eau lors du procédé de lyophilisation sont représentées dans l'annexe II.

Le processus de lyophilisation comporte généralement trois étapes : la congélation, l'étape de séchage primaire et l'étape de séchage secondaire. Dans les trois étapes, le procédé comprend cinq opérations principales : congélation, sublimation, désorption, pompage sous vide et condensation de vapeur comme le représente la figure 18 (Krasaekoopt, 2013).

Deux phases peuvent être identifiées lors de la lyophilisation ; une phase de sublimation ou de dessiccation primaire qui permet l'élimination de 85 à 90 % de l'eau d'un produit, une autre de désorption ou dessiccation secondaire qui permet l'élimination des 10 % d'eau liée restants, en fin de processus, l'obtention d'un produit faible en teneur en eau (Madene, 2006).

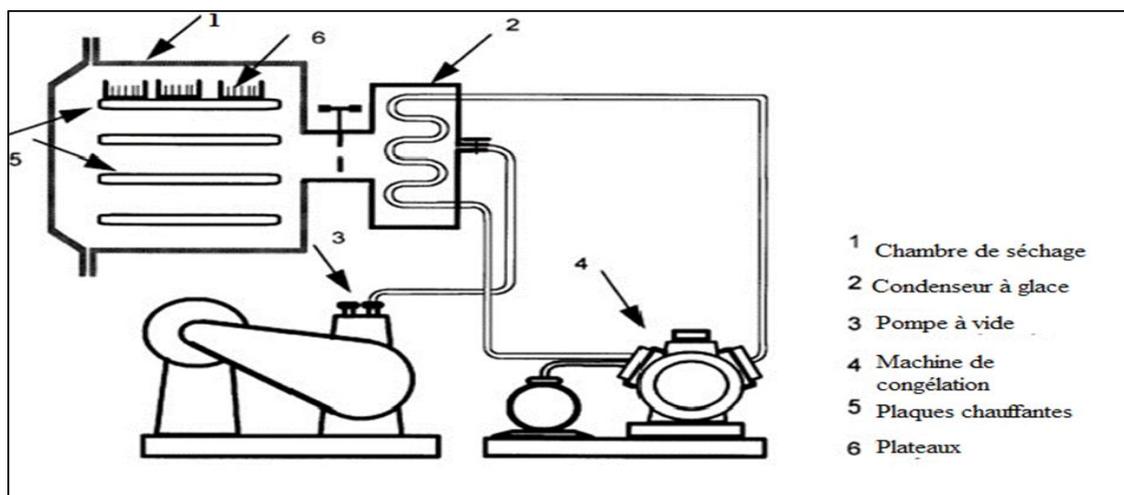


Figure 18 : Schéma de la technique de la lyophilisation (Salzer, 2007).

Application alimentaire

Cette technique de séchage est utilisée dans plusieurs industries. Dans le domaine alimentaire, le café, les herbes et aromates, des plats cuisinés, ou encore les ingrédients pour les soupes déshydratées instantanées et les céréales pour petits déjeuners ont été lyophilisés.

Certaines huiles telles l'huile de poisson, de la graine de lin, de la noix et d'olive ont été encapsulées avec succès et avec un rendement d'encapsulation élevé (Calvo *et al.*, 2010).

On trouve dans la littérature plusieurs études d'après (Buffo *et al.*, 2001) ont pu encapsuler des huiles essentielles d'orange de Valencia, (Michelle *et al.*, 2017) ont encapsulés les caroténoïdes, (Konstantinos *et al.*, 2018) les extraits d'agrumes, (Lauryna *et al.*, 2020) un extrait éthanolique d'*Elsholtzia ciliata* en utilisant cette technique.

Matériaux de support

La gomme arabique et l'amidon modifié ont été une excellente matrice d'encapsulation (Buffo *et al.*, 2001) et la lécithine (Calvo *et al.*, 2010).

Récemment, (Konstantinos *et al.*, 2018) ont utilisés la carraghénane et les protéines de soja, maltodextrine pour encapsuler les extraits d'agrumes et (Lauryna *et al.*, 2020) ont adoptés d'autres matériaux lait écrémé, de caséinate de sodium, de gomme arabique, de bêta-maltodextrine et de maltodextrine.

Avantages et inconvénients

En raison de ses particularités, la lyophilisation occupe une place originale au regard des techniques de séchage :

- ❖ Une conservation à long terme grâce à l'abaissement de l'activité de l'eau du produit ;
- ❖ Les produits encapsulés par lyophilisation de haute qualité ;
- ❖ La forme et l'aspect des produits sont bien conservés ;
- ❖ Leur qualité aromatique est bien supérieure à celle des produits séchés par d'autres technologies ;
- ❖ La capacité du produit lyophilisé à se réhydrater instantanément.
- ❖ Elle est moins attrayante par rapport aux autres méthodes d'encapsulation à cause :
- ❖ Des frais d'investissement et de fonctionnement qui sont très élevés ;
- ❖ Durées de traitement important dû au mode de fonctionnement sous vide, le plus souvent discontinu ;
- ❖ Stockage et au transport des particules produites après lyophilisation qui sont extrêmement chers ;

- ❖ Elle ne s'applique que pour des produits ayant une forte valeur ajoutée (Madene, 2006).

f. Système electrospray coaxial

Principe

Ce système consiste à injecter une solution du polymère et du noyau (ingrédient actif) à travers une tête de pulvérisation concentrique qui peut accueillir les deux solutions. Ces dernières sont coaxiales et simultanément pulvérisées par les deux canaux d'alimentation séparés dans cette buse. Il est composé de deux pompes à seringue ; La pompe à seringue numéro (2) contient le liquide de la membrane et le liquide de base a été injecté en utilisant la pompe à seringue numéro (1), une buse en acier inoxydable contenant une aiguille et un générateur à haute tension. (Figure 19)

Sous l'effet des mouvements des charges, et la tension de surface, la gouttelette se déforme jusqu'à prendre la forme d'un cône (nommé cône de Taylor). Le composé du cône de Taylor a une structure cœur-membrane, puisque la solution externe du polymère encapsule l'intérieur du liquide. Ensuite les petites gouttelettes chargées sont formées lorsque le liquide encapsulé est cassé par des répulsions coulombiennes. Dès que ces pulsions coulombiennes entre charges positives du champ dépassent la tension de surface du liquide, un jet de gouttes chargées est émis à partir de la pointe du cône (Koo *et al.*, 2014).

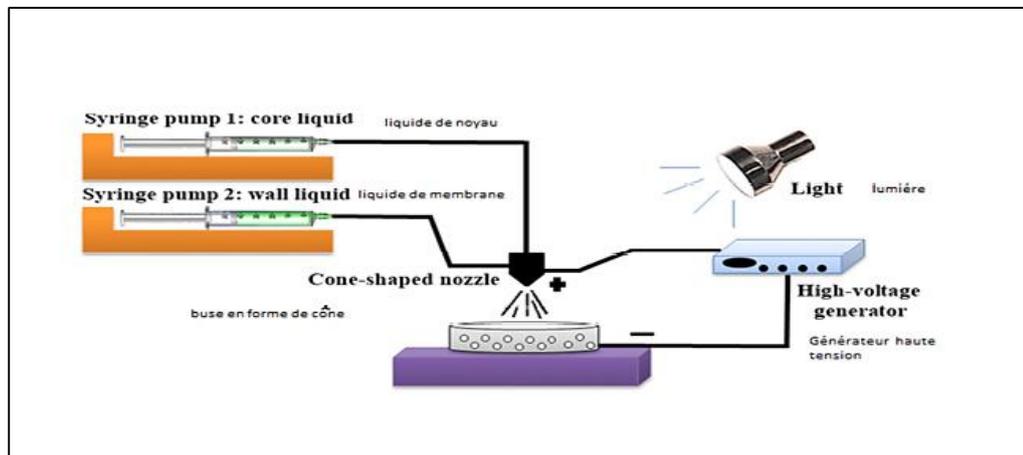


Figure 19 : Schéma d'une technique d'électrospray coaxial (Bakry *et al.*, 2016)

Application alimentaire

Selon la littérature le système électrospray coaxial est une nouvelle technique pour encapsuler les huiles dans l'industrie alimentaire, tel que l'huile de menthe poivrée (Song *et al.*, 2013), d'huile de graines de cynorrhodon (Zhi-Cheng *et al.*, 2016), l'huile d'olive (Gupta *et al.*,

2020) .Et aussi pur encapsuler le β -carotène (López-Rubio *et al.*, 2012), la curcumine (Gómez-Estaca *et al.*, 2015).

Matériaux de support

Plusieurs matériaux sont adoptés pour encapsuler via cette technique d'après (Zhi-Cheng *et al.*, 2016) les films de zéine fibreuse sont efficaces pour les huiles, chitosane (Robert *et al.*, 2016), alginate et pectine (Song *et al.*, 2013), protéines de lactosérum (López-Rubio *et al.*, 2012), gélatine (Gómez-Estaca *et al.*, 2015).

Avantages et Inconvénients

Cette technique regroupe plusieurs avantages

- ❖ La distribution uniforme de la taille ;
- ❖ La protection efficace des composants bioactives ;
- ❖ La facilite, rapidité, et efficacité d'encapsulation ;
- ❖ La stabilité des microcapsules (Abdallaoui, 2018).

Mais :

- ❖ Le contrôle du processus d'électro spray est difficile dans une certaine mesure (Abdallaoui, 2018).

Conclusion

Dans cette recherche effectuée sur la micro-encapsulation, un aperçu des principaux processus d'encapsulation en alimentaire a été présenté et qui est considéré comme l'objectif clé de ce travail.

Au niveau du premier chapitre on a constaté que cette méthode de micro-encapsulation repose sur une large gamme de procédés et trouve de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que l'industrie pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, textile ou phytosanitaire. Elle offre des solutions technologiques industrielles lorsque l'on a pour objectif de protéger la matière active, améliorer sa présentation ou maîtriser son profil de libération.

Les différentes techniques d'encapsulation en alimentaire étaient présentées dans le deuxième chapitre, à ce niveau-là on a compris que les procédés d'encapsulation consistent à construire une barrière fonctionnelle entre le noyau (principe actif) et le matériau d'enrobage dans le but d'éviter les réactions chimiques et physiques ainsi que de maintenir les propriétés biologiques, fonctionnelles et physicochimiques des composés encapsulés. Chaque procédé est notamment dépendant de plusieurs facteurs dont les natures chimiques du principe actif et du polymère enrobant, la viscosité de la phase organique, le ratio principe actif/polymère, la vitesse d'agitation, la cinétique d'évaporation du solvant et l'utilisation d'agents stabilisants.

On a constaté que ce phénomène d'encapsulation est un procédé utile dans n'importe quelle industrie, mais beaucoup plus au niveau des industries alimentaires, comme exemple la nutrition humaine est généralement basée sur des produits chimiquement préparés, donc elles ont un impact néfaste sur la santé du consommateur ainsi que l'environnement. En résumé on peut dire que la micro-encapsulation représente une approche réalisable et efficace pour corriger ses problèmes en utilisant des composés naturels qui seront par la suite incorporé dans des produits alimentaires. Ainsi la micro-encapsulation permet de contrôler les difficultés liées à la libération, la stabilité physique, la protection contre les réactions d'oxydation avec l'environnement, la volatilité, la bio activité, tout sa lors du transfert du matériels. Malgré certains inconvénients que les techniques d'encapsulation représentent, il est préférable de développé ce phénomène dans nos jours.

Notre objectif visé dans cette recherche est la compréhension des différents procédés d'encapsulation à l'échelle alimentaire mais ses recherches effectuées n'ont pas été suffisantes pour atteindre notre objectif. C'est pour cela qu'on aurait aimées réaliser une partie pratique où on utilisera l'une des techniques d'encapsulation.

Références bibliographiques

1. Abbasi S. and Azari S., (2011). Efficiency of novel iron micro-encapsulation techniques: fortification of milk. *Int J Food Sci Techn*, 46, 1927-1933.
2. Abbasi S., Rahimi S. and Azizi M.H., (2009) Influence of microwave-microencapsulated citric acid on some sensory properties of chewing gum. *J Microencapsul*, 26, 90-96.
3. Abd el-kader A, Abu Hashish H, 2020. Encapsulation techniques of food bio product. Article in *Egyptian Journal of Chemistry*.
4. Abdallaoui Rachid. (2018). La micro-encapsulation des huiles meilleure approche pour la valorisation des produits alimentaires. Doctorat En Pharmacie. Faculté de médecine et de pharmacie- Rabat. Université Mohammed V de Rabat.
5. Akdim L. (2017). Comparaison de méthodes d'absorption et d'encapsulation de l'huile essentielle de *Copaifera officinalis L*, en vue d'une application en cosmétique. Diplôme master bioingénieur en sciences agronomiques. Université de Gembloux, faculté Gembloux Agro-Bio Tech, 12p.
6. Akintayo, E. T., Oshodi, A. A. & Esuoso, K. O. (1999). Effects of NaCl, ionic strength and pH on the foaming and gelation of pigeon pea (*Cajanus cajan*) protein concentrates. *Food Chemistry*, 66, 51-56.
7. Almeida AP, Rodriguez-Rojo S, Serra AT, Vila-Real H, Simplicio AL, Delgadillo I, Beirao da Costa S, Beirao da Costa L, Nogueira ID, Duarte CMM. (2013). Micro-encapsulation of oregano essential oil in starch-based materials using supercritical fluid technology. *Innov Food Sci Emerg Technol* 20:140–5.
8. Anal, A. K., Tobiassen, A., Flanagan, J. & Singh, H. (2008). Preparation and characterization of nanoparticles formed by chitosan–caseinate interactions. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 64, 104–110.
9. Andrews N., 2011. Advantages & Disadvantages of Spray Drying.
10. Anjani K., Kailasapathy K. and Phillips M., (2007). Micro-encapsulation of enzymes for potential application in acceleration of cheese ripening. *Int Dairy J*, 17, 79-86.
11. Anonyme 1, 2001-2020. Futura science. Liposome. Site web : <https://www.futura-sciences.com/sante/definitions/medecine-liposome-185/>. Consulté le 06 aout 2020.
12. Anonyme 2, TPE textiles intelligents. Principes à la base des textiles intelligents, microencapsulation. Site web : <http://tpe-textiles-intelligents.e-monsite.com/>. Consulté le 02 aout 2020.
13. Anwar S.H. et Kunz B., 2011. The influence of drying methods on the stabilization of fish oil microcapsules: Comparison of spray granulation, spray drying, and freeze-drying. *Journal of Food Engineering*, 105 (2), 367-378.
14. Apintanapong, M. & Noomhorm, A. (2003). The use of spray drying to microencapsulate.

15. ASTRAY, G., GONZALEZ-BARREIRO, C., MEJUTO, J. C., et al. A review on the use of cyclodextrins in foods. *Food Hydrocolloids*, 2009, vol. 23, no 7, p. 1631-1640
16. Augustin M.A. and Hemar Y., (2009), Nano- and micro-structured assemblies for encapsulation of food ingredients. *Chem Soc Rev*, 38, 902-912.
17. Augustin M.A., Sanguansri L., Margetts C., Young B., 2001. Microencapsulation of food ingredients, *Food Australia*, 53, 220-223.
18. Avramenko, N. A., Chang, C., Low, N. H. & Nickerson, M. T. (2016). Encapsulation of flaxseed oil within native and modified lentil protein-based microcapsules. *Food Research International*, 81, 17-24.
19. Bae, E. K. & Lee, S. J. (2008). Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. *J. Microencapsul.* 25, 549–560.
20. Bakry, A. M., Abbas, S., Ali, B., Majeed, H., Abouelwafa, M. Y., Mousa, A. and Liang, L. (2016), Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15: 143–182. Doi: 10.1111/1541-4337.12179.
21. Baranauskienė, R., Venskutonis, P. R., Dewettinck, K. & Verhé, R. (2006). Properties of oregano (*Origanum vulgare* L.), citronella (*Cymbopogon nardus* G.) and marjoram (*Majorana hortensis* L.) flavors encapsulated into milk protein-based matrices. *Food Res.Int.* 39, 413–425.
22. Bayram, O. A., Bayram, M. & Tekin, A. R. (2008). Whey powder as a carrier in spray drying of sumac concentrate. *J. Food Process Eng.* 31, 105–119.
23. Benoît J.P., Briançon S, E. Fattal, H. Fessi, P. Legrand et C. Passirani., 2007. SPHEROIDES ET FORMES VECTORISEES, chapitre 7, 6p.
24. Benoît J.-P. , Richard J. M.-C. Venier-Julienne, 2013, Tech. l'ingénieur Principes Formul.base docum.
25. Benyahia H ; Hadbi F. (2006), Microencapsulation de la poudre de l'écorce de grenade (PEG) par coacervation complexe (pectine/caséine) : Essai d'incorporation dans le yaourt. Diplôme de master en Sciences et biotransformation du lait. Université M'hamed Bougara Boumerdes, département Technologie Alimentaire, filière génie des procédés, 11p.
26. Bietz, J. A. (1970). Comparison of peptides from wheat gliadin and glutenin. *Cereal chemistry*, v. 47, pp. 381-392-1970 v.47 no.4.
27. Bile J. (2015) Micro-encapsulation d'agent antimicrobien pour le développement de conditionnements primaires fonctionnalisés. Chimie théorique et/ou physique. Université Claude Bernard -Lyon I. Français. NNT: 2015LYO10182. Tel-01267568.
28. Bishop, J. R. P., Nelson, G. & Lamb, J. (1998). Microencapsulation in yeast cells. *J.Microencapsul.* 15, 761–773.
29. BocquellD.,Microencapsulationd'arômespar extrusion.<http://itv.hevs.ch/switzerland/microencapsulation-aromes-extrusion.html>.
30. Boukhouya I. (2019), Elaboration de microparticules chargées d'Amoxicilline et de Théophylline à partir de polymères biodégradables ; Etude cinétique de leur libération.

- Thèse de doctorat en polymères et environnement. Université Djilali Liabes de Sidi bel-Abbes, faculté des sciences exactes, département de chimie, 26p.
31. Bourassa, P., Bariyanga, J. & Tajmir-Riahi, H. A. (2013). Binding Sites of Resveratrol, Genistein, and Curcumin with Milk alpha- and beta-Caseins. *J. Phys. Chem. B* 117, 1287–1295.
 32. Boutboul, A., Giampaoli, P., Feigenbaum, A. & Ducruet, V. (2002). Influence of the nature and treatment of starch on aroma retention. *Carbohydrate Polymers*, 47, 73-82.
 33. Brazel CS. 1999. Microencapsulation: offering solutions for the food industry. *Cereal Foods World* 44:388–90.
 34. Buffo, R.A. & Reineccius, G.A. (2001). Comparison among assorted drying processes for the encapsulation of flavors. *Perfumer and Flavorist*, 26, 58–67.
 35. Buffo, R.A., Probst, K., Zehentbauer, G., Luo, Z. & Reineccius, G.A. (2002). Effects of agglomeration on the properties of spray-dried encapsulated flavours. *Flavour and Fragrance Journal*, 17, 292–299.
 36. Burey, P., Bhandari, B. R., Howes, T., & Gidley, M. J. (2008). Hydrocolloid gel particles: formation, characterization, and application. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48(5), 361–377.
 37. Burgain, J., Gaiani, C., Linder, M., & Scher, J. (2011). Encapsulation of probiotic living cells: From laboratory scale to industrial applications. *Journal of Food Engineering*, 104(4), 467–483.
 38. Calvo P, Hernandez T, Lozano M, Gonzalez-Gomez D. (2010). Microencapsulation of extra-virgin olive oil by spray drying influence of wall material and olive quality. *Eur J Lipid Sci Technol* 112:852–8.
 39. Can Karaca, A., Low, N. H. & Nickerson, M. T. (2015). Potential use of plant proteins in the microencapsulation of lipophilic materials in foods. *Trends in Food Science & Technology*, 42, 5-12.
 40. Can Karaca, A., Nickerson, M. T. & Low, N. H. (2011). Lentil and chickpea protein-stabilized emulsions: Optimization of emulsion formulation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59, 13203-13211.
 41. Chabanon, G., Chevalot, I., Framboisier, X., Chenu, S. & Marc, I. (2007). Hydrolysis of rapeseed protein isolates: Kinetics, characterization and functional properties of hydrolysates. *Process Biochemistry*, 42, 1419-1428.
 42. Champagne, C. P. & P. Fustier 2007. Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods. *Current opinion in biotechnology* 18(2): 184-190.
 43. Chang, C., Nickerson, MT. (2018). Encapsulation of oils rich in omega 3-6-9 fatty acids using protein emulsions with spray drying. *J Food Sci Technol* 55, 2850-2861. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3257-0>.
 44. Chávarri M., Marañón I., Ares R., Ibáñez F.C., Marzo F., Villarán M.D.C., 2010. *Int. J. Food Microbiol* 142, 185–189.
 45. Chedia Ben Amara. (2017). Étude des interactions polysaccharides – biomolécules antimicrobiennes de nature protéique : application à l'élaboration de microcapsules et de films actifs pour la conservation des aliments. *Biochimie, Biologie Moléculaire*. Université de Lyon. Français. NNT : LYSE1247. tel-01736221.

46. CHENG, C. J. & JONES, O. G. (2017). Stabilizing zein nanoparticle dispersions with ι-carrageenan. *Food Hydrocolloids*, 69, 28-35.
47. Cheow, W. S. & Hadinoto, K. (2013). Biofilm-Like *Lactobacillus rhamnosus* Probiotics Encapsulated in Alginate and Carrageenan Microcapsules Exhibiting Enhanced Thermotolerance and Freeze-Drying Resistance. *Biomacromolecules* 14, 3214–3222.
48. Chung SK, Seo JY, Lim JH, Park HH, Yea MJ, Park H. 2013. Microencapsulation of essential oil for insect repellent in food packaging system. *J Food Sci* 78: E709–14.
49. Ciriminna R., Pagliaro M, 2013. Sol–gel microencapsulation of odorants and flavors: opening the route to sustainable fragrances and aromas, *Chem. Soc. Rev.* 42: 9243–9250.
50. Comunian T.A., Thomazini M., Gouvea Alves A.J., de Matos Junior F.E., de Carvalho Balieiro J.C., Favaro Trindade C.S., 2013. Microencapsulation of ascorbic acid by complex coacervation: Protection and controlled release. *Food Research International*, 52 : 373-379.
51. Comunian, T.A., da Silva Anthero, A.G., Bezerra, E.O. et al. (2020). Encapsulation of Pomegranate Seed Oil by Emulsification Followed by Spray Drying Evaluation of Different Biopolymers and Their Effect on Particle Properties. *Food Bioprocess Technol* 13, 53–66. <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02380-1>
52. Considine, T., Flanagan, J. & Loveday, S. M. (2014). Interactions between Milk Proteins and Micronutrients. *Food Science and Technology-International Series* 421–449.
53. Crittenden, R., Weerakkody, R., Sanguansri, L. & Augustin, M. (2006). Synbiotic Microcapsules That Enhance Microbial Viability during Nonrefrigerated Storage and Gastrointestinal Transit. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 2280–2282.
54. Cuheval, A. S. B. (2009). investigations sur le comportement des systèmes pectine/micelle de caséine et leurs analogues. Thèse de Doctorat, Institut des sciences fondamentales, université de Massey, New Zélande.
55. Dadkhodazade, E., Mohammadi, A., Shojaee-Aliabadi, S. et al. (2018). Microcapsules of yeast cells as a novel carrier for the encapsulation of cholecalciferol: development, characterization and release properties. *Food Biophysics* 13, 404–411 <https://doi.org/10.1007/s11483-018-9546-3>.
56. Dai R., Wu G., Li W., Zhou Q., Li X., Chen H., 2010, Gelatin/carboxymethylcellulose/dioctyl sulfosuccinate sodium microcapsule by complex coacervation and its application for electrophoretic display, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 362, p. 84–89
57. DAVIDOV-PARDO, G., JOYE, I. J. & MCCLEMENTS, D. J. (2015). Chapter Nine-Food-Grade Protein-Based Nanoparticles and Microparticles for Bioactive Delivery: Fabrication, Characterization, and Utilization. *Advances in protein chemistry and structural biology*, 98, 293-325.
58. Day, L., Xu, M., Hoobin, P., Burgar, I. & Augustin, M. (2007). Characterisation of fish oil emulsions stabilised by sodium caseinate. *Food Chem.* 105, 469–479

59. De Kruif C.G., Weinbrecka F., De Vries R., 2004, Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9, p. 340-349
60. De Roos, K.B. (2000). Physicochemical models of flavour release from foods. In: *Flavour Release* (edited by D.D. Roberts & A.J. Taylor). Pp. 126–141. Washington, DC: American Chemical Society.
61. Desai K.G.H. & Park H.J. (2005b). Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technol.* 23:1361–94.
62. Desai K.G.H., Park H.J., (2005a). Encapsulation of olyuri C in tripolyphosphate cross-linked chitosan microspheres by spray drying, *J. Microencapsul.*, 22, 179–192.
63. Dille, M. J., Hattrem, M. N. & Draget, K. I. Bioactively filled gelatin gels; challenges and opportunities. *Food Hydrocoll.* (2016). Doi:10.1016/j.foodhyd.2016.12.028.
64. Dima M, (2014). Eco-Extraction des huiles essentielles et des arômes alimentaires en vue d'une application comme agents antioxydants et antimicrobiens. Thèse de doctorat en science. Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, spécialité chimie, 2p.
65. Dodds, J. (2013). 13 - Techniques to analyse particle size of food powders. In B. Bhandari, N. Bansal, M. Zhang, & P. Schuck (Eds.), *Handbook of Food Powders* (pp. 309–338). Woodhead Publishing. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857095138500133>
66. Doherty, S.B., Auty, M.A., Stanton, C., Ross, R.P., Fitzgerald, G.F. & Brodkorb, A. (2012) Survival of entrapped *Lactobacillus rhamnosus* GG in whey protein micro-beads during simulated ex vivo gastro-intestinal transit. *International Dairy Journal*, 22, 31–43.
67. DONG, X.-Y., GUO, L.-L., WEI, F., LI, J.-F., JIANG, M.-L., LI, G.-M., ZHAO, Y.-D. & CHEN, H. (2011). Some characteristics and functional properties of rapeseed protein prepared by ultrasonication, ultrafiltration and isoelectric precipitation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91, 1488-1498.
68. Donsì, F., Annunziata, M., Sessa, M. & Ferrari, G., 2011. Nanoencapsulation of essential oils to enhance their antimicrobial activity in foods. *LWT - Food Sci. Technol.* 44, 1908–1914.
69. Donsì, F., Senatore, B., Huang, Q. & Ferrari, G., (2010). Development of Novel Pea Protein-Based Nanoemulsions for Delivery of Nutraceuticals. *J. Agric. Food Chem.* 58, 10653–10660.
70. Draget, K. I. & Taylor, C. (2011). Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. *Food Hydrocoll.* 25, 251–256.
71. Drusch S., Serfert Y., Berger A., Shaikh M.Q., Rätzke K. et al., (2012). New insights into the microencapsulation properties of sodium caseinate and hydrolyzed casein. *Food Hydrocolloid*, 27, 332-338.
72. Drusch S., (2007) Sugar beet pectin: A novel emulsifying wall component for microencapsulation of lipophilic food ingredients by spray-drying. *Food Hydrocolloid*, 21, 1223-1228.
73. Dubernet C., Rouland J.C., Benoit J.P., 1991. *Pharm Sci.*, 80, 1029–1033.

74. DUCÉL, V., RICHARD, J., POPINEAU, Y. & BOURY, F. (2005). Rheological Interfacial Properties of Plant Protein–Arabic Gum Coacervates at the Oil–Water Interface. *Biomacromolecules*, 6, 790-796.
75. DUCÉL, V., RICHARD, J., SAULNIER, P., POPINEAU, Y. & BOURY, F. (2004). Evidence and characterization of complex coacervates containing plant proteins: application to the microencapsulation of oil droplets. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 232, 239-247.
76. Duquenne, B. et al. (2016). Stabilising frozen dairy mousses by low molecular weight gelatin peptides. *Food Hydrocoll.* 60, 317–323.
77. El Mafadi, S. & Poncelet, D. (2007) L'enrobage en lit fluidisé pour la production de microcapsules. Pp. 131–147 in: *Microencapsulation. Des Sciences Aux Technologies.* Lavoisier.
78. Eldem T., Speiser P. and Hincal A.,(1991) .Optimization of spray-dried and -congealed lipid micropellets and characterization of their surface morphology by scanning electron microscopy. *Pharm Res*, 8, 47-54.
79. Ezpeleta I., Irache J.M., Stainmesse S., Chabenat C., Gueguen J. et al., (1996) Preparation of lectin-vicilin nanoparticle conjugates using the carbodiimide coupling technique. *Int J Pharm.*, 142, 227-233.
80. Fábio Gonçalves Macêdo de Medeiros, Sébastien Dupont, Laurent Beney, Gaëlle Roudaut, Roberta Targino Hoskin & Márcia Regina da Silva Pedrini. 2019. Stabilisation efficace de la curcumine microencapsulée dans des cellules de levure par osmoporation. *Microbiologie appliquée et biotechnologie* le volume 103, 9659 – 9672p.
81. Faieta, M., Corradini, M.G., Di Michele, A. et al. (2020). Effect of Encapsulation Process on Technological Functionality and Stability of *Spirulina Platensis* Extract. *Food Biophysics* 15, 50–63. <https://doi.org/10.1007/s11483-019-09602-1>
82. FAO & OMS. (1995). *Codex alimentarius, Normes alimentaires internationales.*
83. Faqi A.S., Richards D., Hauswirth J.W. and Schroeder R., (2008). Maternal and developmental toxicity study of sodium azide in rats. *Regul Toxicol Pharm.*, 52, 158-162.
84. Félicie. T, 2009. Conception et mise en œuvre d'un procédé intensifié continu de micro encapsulation par polycondensation interfaciale, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
85. Field, S.Q (2011). Page consulter le 29/06/2020.([http : // scitoys .com/ ingrédients / pectin. html](http://scitoys.com/ingrédients/pectin.html)).
86. Forrest, S. A., Yada, R. Y. & Rousseau, D. (2005). Interactions of Vitamin D 3 with Bovine β -Lactoglobulin A and β -Casein. *J. Agric. Food Chem.* 53, 8003–8009.
87. FRANK, Sylvan G, 1975. Inclusion compounds. *Journal of pharmaceutical sciences*, vol. 64, no 10, p. 1585-1604.
88. Fuchs M., Turchiuli C., Bohin M., Cuvelier M.E., Ordonnaud C., PeyratMaillard M.N., J., 2006. *Food Eng.*, 75, 27–35.
89. Fujiwara, T. ; Tanaka, N. ; Kobayashi, S. 1990. *Chem. Lett*, 739- 742.

90. Gan C.Y., Cheng L.H. and Easa A.M. (2008), Evaluation of microbial transglutaminase and ribose cross-linked soy protein isolate-based microcapsules containing fish oil. *Innov Food Sci Emerg Tech*9, 563-569.
91. Gharsallaoui A., Roudaut G., Beney L., Chambin O., Voilley A. et al., (2012) Properties of spray-dried food flavours microencapsulation with two-layered membranes: Roles of interfacial interactions and water. *Food Chem*, , 132, 1713-1720.
92. GHARSALLAOUI, A., ROUDAUT, G., CHAMBIN, O., VOILLEY, A. & SAUREL, R. (2007). Applications of spray drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, 40, 1107-1121.
93. Giraud S, (2002). Micro-encapsulation d'un d'isocyanate et d'un phosphate d'ammonium - Application : élaboration d'un système polyuréthane monocomposant à propriété retardatrice de flamme pour l'enduction textile, Thèse, Université Lille 1, p. 233.
94. Giroux, H. J. & Britten, M. (2011). Encapsulation of hydrophobic aroma in whey protein nanoparticles. *J. Microencapsul.* 28, 337–343.
95. Given P.S., (2009), Encapsulation of flavors in emulsions for beverages. *Cur Opin Colloid Interface Sci*, 14, 43-47.
96. Goh, C. H., Heng, P. W. S. & Chan, L. W. (2012) Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications. *Carbohydr. Polym.* 88, 1–12.
97. Gómez-Estaca J, Pilar Hernández-Muñoz, Rafael Gavara. (2015). Encapsulation of curcumin in electrosprayed gelatin microspheres enhances its bioaccessibility and widens its uses in food applications. *Innovative Food Science & Emerging technologies*.29:302-307. DOI: 10.1016/j.ifset.2015.03.004 AGR: IND605438021.
98. Gouin S, 2004. Microencapsulation industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science and Technolgy.* 15 (7-8): 330-347.
99. Graveland-Bikker, J. F. & de Kruif, C. G. (2006). Unique milk protein based nanotubes: Food and nanotechnology meet. *Trends Food Sci. Technol.* 17, 196–203.
100. Green B K; Scheicher L, 1955. Pressure Sensitive Record Materials. US Patent no. 2 217 507 Ncr C.
101. Greenblatt H.C., Dombroski, M. Klishevich W., Kirkpatrick J., Bajwa I., Garrison W. & Redding B.K. (1993). Encapsulation and controlled release of flavours and fragrances. In : *Encapsulation and Controlled Release* (edited by Karda & Stephenson), Pp.148-162. Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park Cambridge.
102. Gubernator, Jerzy 2009. Active methods of drug loading into liposomes: Recent strategies for stable drug entrapment increased in vivo activity. 5, University de Wroclaw: s.n Expert Opinion on Drug Delivery, Vol. 8. ISSN 1742-5247.
103. Gunasekaran, S., Xiao, L. & Ould Eleya, M. M. (2006). Whey protein concentrate hydrogels as bioactive carriers. *J. Appl. Polym. Sci.* 99, 2470–2476.
104. Gupta K.C., Ravi Kumar M.N.V., 2001. pH dependent hydrolysis and drug release behavior of chitosan/poly(ethylene glycol) polymer network microspheres, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 12, 753–759.

105. Gupta, A., Panigrahi, P.K. (2020). Alternating current coaxial electrospray for micro-encapsulation. *Exp Fluids* 61, 29p. <https://doi.org/10.1007/s00348-019-2851-x>
106. Ha, H.-K., Kim, J. W., Lee, M.-R. & Lee, W.-J. (2013). Formation and characterization of quercetin-loaded chitosan oligosaccharide/ β -lactoglobulin nanoparticle. *Food Res. Int.* 52, 82–90.
107. Hansen, L.T., Allan-Wojtas, P.M., Jin, Y.-L. & Paulson, A.T. (2002) Survival of Ca-alginate microencapsulated *Bifidobacterium* spp. in milk and simulated gastrointestinal conditions. *Food Microbiology*, 19, 35–45.
108. Heinzen C, 2002. Microencapsulation solve time dependent problems for foodmakers, *Eur. Food and Drink Rev.*, 3, 27-30.
109. Heloiza Vieira Rodrigues Pereira, Karina Peixoto Saraiva, Lucia Maria Jaeger Carvalho, Leonardo Rodrigues Andrade, Cristiana Pedrosa, Anna Paola Trindade Rocha Pierucci. (2009). Isolats de protéines de graines de légumineuses dans la production de microparticules d'acide ascorbique. *Food Research International*. DOI : 10.1016 / j.foodres.2008.10.008.
110. Hildebrand G.E. and Tack J.W., (2000). Microencapsulation of peptides and proteins. *Int J Pharm*, 196, 173-176.
111. Himed L, (2018). Évaluation des activités biologiques des huiles essentielles du citron (*Citrus limon*) : encapsulation et application comme agent conservateur à la margarine allégée. Thèse de doctorat en science alimentaire. Université frères mentouri Constantine 1, institut de la nutrition, de l'alimentation et des technologies agro-alimentaires i.n.a.t.a.a, 17p.
112. Hong, D. Y., Lee, J.-S. & Lee, H. G. (2016). Chitosan/poly- γ -glutamic acid nanoparticles improve the solubility of lutein. *Int. J. Biol. Macromol.* 85, 9–15
113. HUANG, G.-Q., SUN, Y.-T., XIAO, J.-X. & YANG, J.(2012). Complex coacervation of soybean protein isolate and chitosan. *Food Chemistry*, 135, 534-539.
114. Huang, S., Méjean, S., Rabah, H., Dolivet, A., Le Loir, Y., Chen, X.D., Jan, G., Jeantet, R. & Schuck, P. (2017) Double use of concentrated sweet whey for growth and spray drying of probiotics: Towards maximal viability in pilot scale spray dryer. *Journal of Food Engineering*, 196, 11–17.
115. Hwang JS, Kim JN, Wee YJ, Yun JS, Jang HG, Kim SH, Ryu HW., 2006. Preparation and characterization of melamine-formaldehyde resin microcapsules containing fragrant oil. *Biotechnol Bioproc E* 11:332–6.
116. Jackson, L.S and Lee, K. (1991), Microencapsulation and the food industry. *Lebensmittel-Wissenschaft Techonologie*. *Ret on Cont Rel* 5:199-205.
117. Jankowski, T., M. Zielinska & A. Wusakowska., 1997. Encapsulation of lactic acid bacteria with alginate/starch capsules. *Biotechnology techniques* 11(1) : 31-34.
118. Jansen-Alves, C., Fernandes, KF, Crizel-Cardozo, MM et al. (2018). Microencapsulation de propolis dans une matrice protéique à l'aide d'un séchage par atomisation pour une application dans des systèmes alimentaires. *Food Bioprocess Technol* 11, 1422–1436. <https://doi.org/10.1007/s11947-018-2115-4>.

119. Jeong J.C., Lee J., Cho K., 2003. Effects of crystalline microstructure on drug release behavior of poly (ϵ -caprolactone) microspheres, *J.Control. Rel.*, 92, 249–258.
120. Jilai Cui, Jie Zhou, Lu Huang, Junxiang Jing, Ningze Wang, Luyuan Wang. (2019). Encapsulation et protection de la curcumine à base de nanoparticules de lysozyme. [\(https://doi.org/10.1002/fsn3.1129\)](https://doi.org/10.1002/fsn3.1129).(7), numéro 8. 2702-2707p
121. Johnston-Banks, F. A. Gelatine. In *Food Gels* (ed. Harris, P.) 233–289 (Springer Netherlands, (1990). Doi: 10.1007/978-94-009-0755-3-7.
122. JOSHI, M., ADHIKARI, B., ALDRED, P., PANOZZO, J. F., KASAPIS, S. & BARROW, C. J. (2012). Interfacial and emulsifying properties of lentil protein isolate. *Food Chemistry*, 134, 1343-1353.
123. Junyaprasert V.B., Mitrevej A., Sinchaipanid N., Broome P. and Wurster D.E., (2001), Effect of process variables on the microencapsulation of vitamin A palmitate by gelatin-acacia coacervation. *Drug Dev Ind Pharm*, 27, 561-566.
124. Justine Guerin.(2017).Influence de l’ajout d’ingrédients fonctionnels laitiers sur l’encapsulation de L rhanous GG.Alimentation Nutrition . Universite de Lorraine.Francais.
125. Jyothi N.V.N., Prasanna P.M., Prabha K.S., Ramaiah P.S., Srawan G.Y., Sakarkar S.N., 2010, Microencapsulation techniques - factors influencing encapsulation efficiency, *Journal of Microencapsulation*, vol. 27 (3), p. 187.
126. Kailaku, S. I., Mulyawanti, I. & Alamsyah, A. N. (2014). Formulation of Nanoencapsulated Catechin with Chitosan as Encapsulation Material. *Procedia Chem.* 9, 235–241.
127. Kapusniak J. and Tomasik P., Lipid microencapsulation in starch. (2006), *J Microencapsul*, 23, 341-348.
128. KARACA, A. C., NICKERSON, M. & LOW, N. H.(2013). Microcapsule production employing chickpea or lentil protein isolates and maltodextrin: Physicochemical properties and oxidative protection of encapsulated flaxseed oil. *Food chemistry*, 139, 448-457.
129. Kenyon, M.M. (1995). Modified starch, maltodextrin, and corn syrup solids as wall materials for food encapsulation. In: *Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients* (edited by S.J. Risch & G.A.Reineccius). Pp. 43–50. ASC Symposium Series 590. Washington, DC: American Chemical Society.
130. Khem, S., Bansal, V., Small, D.M. & May, B.K. (2016) Comparative influence of pH and heat on whey protein isolate in protecting *Lactobacillus plantarum* A17 during spray drying. *Food Hydrocolloids*, 54, Part A, 162–169.
131. Khosravi Zanjani, M. A., Ghiassi Tarzi, B., Sharifan, A. & Mohammadi, N. (2014). Microencapsulation of Probiotics by Calcium Alginate-gelatinized Starch with Chitosan Coating and Evaluation of Survival in Simulated Human Gastro-intestinal Condition. *Iran.J. Pharm. Res. IJPR* 13, 843–852
132. Kim, Y. D. & Morr, C. V. (1996). Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: spray-dried orange oil emulsion particles. *J. Agric. Food Chem.* 44, 1314–1320.

133. Klinkesorn U., Sophanodora P., Chinachoti P., Decker E.A., McClements D.J., 2006. Characterization of spray dried tuna oil emulsified in two layered interfacial membranes prepared using electrostatic layer-by-layer deposition. *Food Research International*, 39: 449-457.
134. Konstantinos Papoutsis, John B. Golding, Quan Vuong, Penta Pristijono, Costas E. Stathopoulos, Christopher J. Scarlett, Michael Bowyer (2018). Encapsulation of Citrus By-Product Extracts by Spray-Drying and Freeze-Drying Using Combinations of Maltodextrin with Soybean Protein and ι -Carrageenan *Food Sci.* 7(7): 115. Published online 19 Jul 2018. Doi: 10.3390/foods7070115.
135. Koo SY, Cha KH, Song DG, Chung D, Pan CH. 2014. Microencapsulation of peppermint oil in an alginate-pectin matrix using a coaxial electrospray system. *Int J. Food Sci Technol* 49:733–9.
136. Kosaraju, S. L., Weerakkody, R. & Augustin, M. A. (2009). In-vitro evaluation of hydrocolloid-based encapsulated fish oil. *Food Hydrocoll.* 23, 1413–1419
137. Krasaekoopt W. (2013). Microencapsulation of probiotics in hydrocolloid gel matrices: A Review. *Agro Food Industry Hi Tech.* 24, 76-82.
138. Krasaekoopt, W., Bhandari, B. & Deeth, H. (2004). The influence of coating materials on some properties of alginate beads and survivability of microencapsulated probiotic bacteria. *Int. Dairy J.* 14, 737–743.
139. Krasaekoopt, W., Bhandari, B. & Deeth, H. C. (2006) Survival of probiotics encapsulated in chitosan-coated alginate beads in yoghurt from UHT- and conventionally treated milk during storage. *LWT - Food Sci. Technol.* 39, 177–183.
140. Krasaekoopt, W., Bhandari, B., Deeth, H. (2003). Evaluation of encapsulation techniques of probiotics for yoghurt. *International Dairy Journal* 13 (1), 3–13.
141. Krishnan S., Bhosale R. and Singhal R.S., (2005), Microencapsulation of cardamom oleoresin: Evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials. *Carbohyd Polym*, 61, 95-102.
142. Lamprecht A., Schäfer U. et Lehr C.M., 2001 Influences of process parameters on preparation of Microparticle used as a carrier system for 3 unsaturated fatty acid ethyl esters used in Supplementary nutrition. *Journal of Microencapsulation*, 18 (3): 347- 357.
143. Lamprecht, A., Schäfer, U. F., & Lehr, C.-M. (2000). Characterization of microcapsules by confocal laser scanning microscopy: structure, capsule wall composition and encapsulation rate. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 49(1), 1–9. [http://doi.org/10.1016/S0939-6411\(99\)00063-6](http://doi.org/10.1016/S0939-6411(99)00063-6).
144. Lauryna Pudziuvelyte, Mindaugas Marksa, Katarzyna Sosnowska, Katarzyna Winnicka, Ramune Morkuniene, Jurga Bernatoniene. (2020). Freeze-Drying Technique for Microencapsulation of *Elsholtzia ciliata* Ethanolic Extract Using Different Coating Materials. Doi: 10.3390/molecules25092237.
145. Lazko J., Popineau Y., Renard D. and Legrand J., (2004) Microcapsules based on glycinin-sodium dodecyl sulfate complex coacervation. *J Microencapsul*, 21, 59-70.

146. Leclercq S., Milo C., Reineccius G.A., 2009. Effects of cross-linking, capsule wall thickness and compound hydrophobicity on aroma release from complex coacervate microcapsules. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 : 1426- 1432.
147. Leick, S., Henning, S., Degen, P., Suter, D., & Rehage, H. (2010). Deformation of liquid filled calcium alginate capsules in a spinning drop apparatus. *Physical Chemistry Chemical Physics* : PCCP, 12(12), 2950–2958. <http://doi.org/10.1039/b921116k>.
148. Leimann FV, Goncalves OH, Machado RAF, Bolzan A. 2009. Antimicrobial activity of microencapsulated lemongrass essential oil and the effect of experimental parameters on microcapsules size and morphology. *Mater Sci Eng C-Biomimetic Supramol Syst* 29 :430–6.
149. Leung H.W., (2001) Ecotoxicology of glutaraldehyde: review of environmental fate and effects studies. *Ecotox Environ Safe*, 49, 26-39.
150. Li M., Rouaud O., Poncelet D., 2008. Microencapsulation by solvent evaporation: State of the art for process engineering approaches, *Int. J. Pharm.*, 363, 26–39.
151. Li W., Wu G., Chen H., Wang M., 2009, Preparation and characterization of gelatin/SDS/NaCMC microcapsules with compact wall structure by complex coacervation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 333, p. 133–137
152. Li, M., Wilkinson, D., & Patchigolla, K. (2005). Determination of non-spherical particle size distribution from chord length measurements. Part 2: Experimental validation. *Chemical Engineering Science*, 60(18), 4992–5003. <http://doi.org/10.1016/j.ces.2005.04.019>.
153. Liang, L. & Subirade, M. (2010). β -Lactoglobulin/Folic Acid Complexes : Formation, Characterization, and Biological Implication. *J. Phys. Chem. B* 114, 6707–6712.
154. Liang, L., Tajmir-Riahi, H. A. & Subirade, M. (2008). Interaction of β -Lactoglobulin with Resveratrol and its Biological Implications. *Biomacromolecules* 9, 50–56.
155. Liang, L., Tremblay-Hébert, V. & Subirade, M. (2011). Characterisation of the β -lactoglobulin/ α -tocopherol complex and its impact on α -tocopherol stability. *Food Chem.* 126, 821–826.
156. LIAO, L., LUO, Y., ZHAO, M. & WANG, Q. (2012). Preparation and characterization of succinic acid deamidated wheat gluten microspheres for encapsulation of fish oil. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92, 305-314
157. LIU, F., CHEN, Z. & TANG, C.-H. (2014). Microencapsulation properties of protein isolates from three selected Phaseolus legumes in comparison with soy protein isolate. *LWT-Food Science and Technology*, 55, 74-82.
158. Liu, H., Gong, J., Chabot, D., Miller, S.S., Cui, S.W., Ma, J., Zhong, F. & Wang, Q. (2015) Protection of heat-sensitive probiotic bacteria during spray-drying by sodium caseinate stabilized fat particles. *Food Hydrocolloids*, 51, 459–467.

159. Liu, W., Chen, X. D., Cheng, Z. & Selomulya, C. (2016). On enhancing the solubility of curcumin by microencapsulation in whey protein, isolate via spray drying. *J. Food Eng.* 169, 189–195.
160. Loch, J. I. et al. (2013). Binding of 18-carbon unsaturated fatty acids to bovine β -lactoglobulin—Structural and thermodynamic studies. *Int. J. Biol. Macromol.* 57, 226–231.
161. Lopez Córdoba, A., Deladino, L. & Martino, M. (2013). Effect of starch filler on calciumalginate hydrogels loaded with yerba mate antioxidants. *Carbohydr. Polym.* 95, 315–323.
162. López-Rubio, A. & Lagaron, J. M. (2012). Whey protein capsules obtained through electrospraying for the encapsulation of bioactives. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 13,200–206.
163. MA, Y. & COOMBES, A. G. A. (2014). Designing colon-specific delivery systems for anticancer drug-loaded nanoparticles: An evaluation of alginate carriers. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 102, 3167-3176.
164. Madene A; M. Jacquot, J. Scher and S. Desobry; 2006. Flavour encapsulation and controlled release- A review. *International journal of food Science and technology* 41 (1): 1-21.
165. Madene, A. (2006). Etude des transferts d'arômes encapsulés dans une matrice alimentaire type Génoise. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
166. Marcela, M., Baracat, A. M., Nakagawa, R. C. Sandra, R., Georgetti, W.A., Verri Jr., and Osvaldo F.(2012). Préparation et caractérisation des microcapsules basées sur des polymères biodégradable : complexe pectine /caséine pour les systèmes de libération contrôlée des médicaments. *AAPS Pharm. Sci. Tech.* Vol.13.No.2
167. Marcuzzo E., Sensidoni A., Debeaufort F. and Voilley A., (2010), Encapsulation of aroma compounds in biopolymeric emulsion based edible films to control flavour release. *Carbohydr Polym* 80, 984-988.
168. Marie-Laure Hisette (2007). Etalement de vésicules bio adhésives sur des tapis d'ADN. Thèse de doctoaat, discipline physique. Université Louis Pasteur Strasbourg I, 3p.
169. Markus W Tackenberg,Ralph Krauss,Heike P Schuchmann ,Peter Kleinebudde.(2015). Encapsulation des terpènes orange étudiant un procédé extrusion de plastification. DOI: 10.3109.
170. Marluci P. Silva, Fabrício L. Tulini, Evandro Martins, Manfred Penning, Carmen S. Fávaro-Trindade, Denis Poncelet (2018), Comparaison des techniques d'encapsulation par extrusion et co-extrusion pour protéger *Lactobacillus acidophilus* LA3 dans des fluides gastro-intestinaux simulés.
171. Martins, I. M., S. N. Rodrigues, F. Barreiro & A. E. Rodrigues (2009). Microencapsulation of thyme ail by coacervation." *Journal of Microencapsulation* 26(8) : 667-675.

172. Mathieu F., Ugazio S., Carnelle G., Ducin J., Legrand J., 2006, Complex Coacervation of the Gelatin–Poly (acrylic acid) system, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101, p. 708-714
173. McClements D.J., Decker E.A. and Weiss J., Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components. *J Food Sci*, 2007, 72, 109-124.
174. Mendanha, D. V., Ortiz, S. E. M., Favaro-Trindade, C. S., Mauri, A., Monterrey-Quintro, E. S. & Thomazini, M. (2009). Microencapsulation of casein hydrolysate by complex coacervation with SPI/pectin. *Food Research International*, 42, 1099-1104.
175. Michelle Barboza Nogueira, Caroline Furtado Prestes, Janaina Fernandes de Medeiros Burkert.(2017). Microencapsulation by lyophilization of carotenoids produced by *Phaffa rhodozyma* with soy protein as the encapsulating agent. *Food Sci. Technol, Campinas*, 37 (numéro spécial): 1-4.
176. Muller R.H., Radtke M. and Wissing S.A., Nanostructured lipid matrices for improved microencapsulation of drugs. *Int J Pharm*, 2002, 242, 121-128.
177. Murúa-Pagola B., Beristain-Guevara C.I. and Martínez-Bustos F.,(2009) Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying. *J Food Eng*, 91, 380-386.
178. Muzzarelli, R. A. A. Chitin. (Elsevier, 2013).
179. Nag, A., Han, K.-S. & Singh, H. (2011).Microencapsulation of probiotic bacteria using pH induced gelation of sodium caseinate and gellan gum. *Int. Dairy J.* 21, 247–253.
180. Natalia Castro, Vanessa Durrieu, Christine Raynaud, Antoine Rouilly, Luc Rigal & Christian Quellet (2016) Melt Extrusion Encapsulation of Flavors: A Review, *Polymer Reviews*, 56:1, 137-186, DOI: 10.1080/15583724.2015.109177.
181. Ndayishimiye, J., Ferrentino, G., Nabil, H. et al. (2020). Encapsulation of Oils Recovered from brewer’s Spent Grain by Particles from Gas Saturated Solutions Technique. *Food Bioprocess Technol* 13, 256–264p. <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02392-x>
182. Nelson G., 2002. Application of microencapsulation in textiles, *Int. J. Pharm.*, 242, 55-62
183. Nesterenko, A. (2012). Étude et fonctionnalisation de protéines végétales en vue de leur application en micro-encapsulation. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse).
184. 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.
185. NESTERENKO, A., ALRIC, I., SILVESTRE, F. & DURRIEU, V.(2014a). Comparative study of encapsulation of vitamins with native and modified soy protein. *Food Hydrocolloids*, 38, 172-179.
186. NESTERENKO, A., ALRIC, I., VIOLLEAU, F., SILVESTRE, F. & DURRIEU, V. (2014b). The effect of vegetable protein modifications on the microencapsulation process. *Food Hydrocolloids*, 41, 95-102.

187. Nguyen-Ngoc H. et Tran-Minh C., 2007. Sol-gel process for vegetal cell encapsulation, *Mater. Sci. Eng C – Biomimetic Supramol. Syst.* 27 : 607–611.
188. Nielsen, N. S. & Jacobsen, C. (2009). Methods for reducing lipid oxidation in fish-oil-enriched energy bars. *Int. J. Food Sci. Technol.* 44, 1536–1546.
189. NORI, M. P., FAVARO-TRINDADE, C. S., MATIAS DE ALENCAR, S., THOMAZINI, M., DE CAMARGO BALIEIRO, J. C. & CONTRERAS CASTILLO, C. J. (2011). Microencapsulation of propolis extract by complex coacervation. *LWT - Food Science and Technology*, 44, 429-435.
190. Normand, V., Dardelle, G., Bouquerand, P.-E., Nicolas, L. & Johnston, D. J. (2005) Flavor Encapsulation in Yeasts: Limonene Used as a Model System for Characterization of the Release Mechanism. *J. Agric. Food Chem.* 53, 7532–7543.
191. O'zgül, A. B. & Mustafa, B. A. R. T. (2005). Spray drying of sumac flavour using sodium chloride, sucrose, glucose and starch as carriers. *Journal of Food Engineering*, 69, 253–260.
192. O'Donnell P.B., McGinity J.W., 1997. Preparation of microspheres by the solvent evaporation technique, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 28, 25–42.
193. Oliveira, A. C. et al. (2007). Microencapsulation of *B. lactis* (BI 01) and *L. acidophilus* (LAC 4) by Complex Coacervation Followed by Spouted-Bed Drying. *Dry. Technol.* 25, 1687–1693.
194. Partanen, R. et al. (2008). Effect of Relative Humidity on Oxidation of Flaxseed Oil in Spray Dried Whey Protein Emulsions. *J. Agric. Food Chem.* 56, 5717–5722.
195. PASTOR-CAVADA, E., JUAN, R., PASTOR, J. E., ALAIZ, M. & VIOQUE, J. (2010). Protein isolates from two Mediterranean legumes: *Lathyrus clymenum* and *Lathyrus annuus*. Chemical composition, functional properties and protein characterisation. *Food Chemistry*, 122, 533-538.
196. Paulo F, Santos L, 2020. Encapsulation of the Antioxidant Tyrosol and Characterization of Loaded Microparticles: An Integrative Approach on the Study of the Polymer-Carriers and Loading Contents. *Food and bioprocess technology.* 13, 764, 785.
197. Pedrini, M. R. da S., Dupont, S., Câmara, A. de A., Beney, L. & Gervais, P. (2014). Osmoporation: a simple way to internalize hydrophilic molecules into yeast. *Appl Microbiol. Biotechnol.* 98, 1271–1280
198. Penchev Petko Ivanov. (2010). Étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions. Thèse de doctorat. Génie des Procédés et de l'Environnement. Université de Toulouse.
199. Pérez-Limiñana M.A., Paya Nohales F.J., Aran Ais F., Orgilés Barcelo C., 2014. Effect of the shell forming polymer ratio on the encapsulation of tea tree oil by
200. Pham-Hoang, B. N., Romero-Guido, C., Phan-Thi, H. & Waché, Y. (2013). Encapsulation in a natural, preformed, multi-component and complex capsule: yeast cells. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97, 6635–6645

201. Pierucci A.P.T.R., Andrade L.R., Baptista E.B., Volpato N.M. and Rocha-Leao M.H.M., (2006), new microencapsulation system for ascorbic acid using pea protein concentrate as coat protector. *J Microencapsul*, 23, 654-662.
202. Pillai, C. K. S., Paul, W. & Sharma, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Prog. Polym. Sci.* 34, 641–678 (2009).
203. Pisani E, Tsapis N, J. Paris, V. Nicolas, L. Cattel, et E. Fattal., 2006. “Polymeric nano/microcapsules of liquid perfluorocarbons for ultrasonic imaging: physical characterization,” *Langmuir*, vol. 22, no. 9, pp. 4397–4402.
204. Poe S.L, 2000. Kobaslija M., McQuade T., *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 9216–9221.
205. Poshadri, A. et Kuna, A. 2010 « Technologie de microencapsulation : article de synthèse ». Centre de Recherche et de Poste Graduation, ANGER Université d’Agriculture, Hyderabad.
206. Pothakamury, U.R. & Barbosa-Canovas, G.V. (1995). Fundamental aspects of controlled release in foods. *Trends in Food Science and Technology*, 6, 397–406.
207. Pradeep, HN, Nayak, CA. (2019). Stabilité améliorée du colorant C-phycocyanine par encapsulation par extrusion. *J Food Sci Technol* 56, 4526–4534 <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03955-8>.
208. Priamo W.L., Cezaro A.M., Ferreira S.R.S. and Oliveira J.V., (2010). Precipitation and encapsulation of β -carotene in PHBV using carbon dioxide as anti-solvent. *J Supercrit Fluid*, 54, 103-109.
209. Qv X-Y, Zeng Z-P, Jiang J-G, *Food Hydrocolloids*, 25, 1596-1603, (2011).
210. Raaijmakers MJT, Benes NE, 2016. Current trends in interfacial polymerization chemistry. *Prog Polym Sci.* ;63 :86–142.
211. Rabiskova M., Valaskova J, 1998, the influence of HLB on the encapsulation of oils by complex coacervation, *J. Microencapsulation*, vol. 15 (6), p. 747-751.
212. Rascon M.P., Beristain C.I., Garcie H.S. and Salgado M.A., (2011), Carotenoid retention and storage stability of spray-dried paprika oleoresin using gum arabic and soy protein isolate as wall materials. *Food.Sci Technol*, 44, 549-557.
213. RAYMUNDO, A., GOUVEIA, L., BATISTA, A. P., EMPIS, J. & SOUSA, I. (2005). Fat mimetic capacity of *Chlorella vulgaris* biomass in oil-in-water food emulsions stabilized by pea protein. *Food Research International*, 38, 961-965.
214. Reineccius, G.A. (1991). Carbohydrates for flavor encapsulation. *Food Technology*, 45, 144–147.
215. Relkin, P. & Shukat, R. (2012). Food protein aggregates as vitamin-matrix carriers: Impact of processing conditions. *Food Chem.* 134, 2141–2148.
216. RENARD, D. & REDDY, T. (2007). Polymères d’origine biologique pour la microencapsulation, Lavoisier : Paris, France.
217. Richard j et j.p benoit, 2000. Micro encapsulation. *Technique de l’ingénieur*. J2210.

218. Ridley, B.L., O'Neill, M.A., Mohen, D. (2001). Pectine : structure, biosynthèse et signalement relié aux oligogalacturonides. *Phytochemistry*, 57, 929-967.
219. Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* 31, 603–632.
220. Robert Tylingo, Szymon Mania, Jakub Szwacki. (2016). A novel method for drop in drop edible oils encapsulation with chitosan using a coaxial technique. doi.org/10.1016 (100). 64-72p.
221. Robin A. (2012). Conception d'étiquettes autoadhésives par microencapsulation d'adhésif. Thèse de doctorat. Université de Grenoble, Spécialité : Mécanique des fluides, procédés, énergétique, 33 p.
222. Rocha G.A., Favaro-Trindade C.S. et Grosso C.R.F., (2012). Microencapsulation of lycopene by spray drying characterization, stability and application of microcapsules. *Food and Bioprocess Technology*, 90 (1): 37-42.
223. RODRIGUES, I. M., COELHO, J. F. & CARVALHO, M. G. V. (2012). Isolation and valorisation of vegetable proteins from oilseed plants: Methods, limitations and potential. *Journal of Food Engineering*, 109, 337-346.
224. Sabaghi, M., Maghsoudlou, Y., Khomeiri, M. & Ziaifar, A. M. (2015). Active edible coating from chitosan incorporating green tea extract as an antioxidant and antifungal on fresh walnut kernel. *Postharvest Biol. Technol.* 110, 224–228.
225. Saihi D., Vroman I., Giraud S. and Bourbigot S.,(2006). Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell. Part II. Interfacial polymerization technique. *React Funct Polym*, 66, 1118-1125.
226. Salaun F., Vroman I., 2008, Influence of core materials on thermal properties of mélamine- formaldéhyde microcapsules, *European Polymer Journal*, 44, p. 849-860
227. Salaun F., Bedeka G., Devaux D., Dupont D. and Gengembre L., (2011). Microencapsulation of a cooling agent by interfacial polymerization: Influence of the parameters of encapsulation on poly (urethane–urea) micro particles characteristics. *J Membrane Sci*, 370, 23-33.
228. Salzer U.J., (2007) *Spray Drying and Other Methods for Encapsulation of Flavourings*. Ed. Flavouring by Herta Ziegler p.97-108.
229. Schell, D. & Beermann, C. (2014) Fluidized bed microencapsulation of *Lactobacillus reuteri* with sweet whey and shellac for improved acid resistance and in-vitro gastro-intestinal survival. *Food Research International*, 62, 308–314.
230. Semo, E., Kesselman, E., Danino, D. & Livney, Y. (2007). Casein micelle as a natural nanocapsular vehicle for nutraceuticals. *Food Hydrocoll.* 21, 936–942
231. Shaikh J., Bhosale R. and Singhal R.,(2006) Microencapsulation of black pepper oleoresin. *Food Chem*, , 94, 105-110.
232. Shank, J. L. (1976). Encapsulating eg dyes drugs, chemicals, adhesives etc—using microorganisms eg fungi, yeasts by forming large fat globules within cell wall.
233. Sharif, H. R., Williams, P. A., Sharif, M. K., Abbas, S., Majeed, H., Masamba, K. G., Safdar, W. & Zhong, F. (2017). Current progress in the utilization of native and modified legume proteins as emulsifiers and encapsulants – A review. *Food Hydrocolloids*, in press.

234. Shi, G. et al. (2007). Yeast-cell-based microencapsulation of chlorogenic acid as a water-soluble antioxidant. *J. Food Eng.* 80, 1060–1067.
235. Shi, G. et al. (2008). Stabilization and encapsulation of photosensitive resveratrol within yeast cell. *Int. J. Pharm.* 349, 83–93.
236. Shiga, H., Yoshii, H., Nishiyama, T. (2001). Flavor encapsulation and release characteristics of spraydried powder by the blended encapsulant of cyclodextrin and gum arabic. *Drying Technology*, 19, 1385–1395.
237. Shu B., Yu W., Zhao Y. and Liu X., (2006). Study on microencapsulation of lycopene by spray-drying. *J Food Eng*, 76, 664-669.
238. Shukla, R. & Cheryan, M. (2001). Zein: the industrial protein from corn. *Industrial Crops and Products*, 13, 171-192.
239. Siow L.F. et Ong C.S., 2013. Effect of pH on Garlic Oil Encapsulation by Complex Coacervation. *Food Processing & Technology*, 4 (1).
240. Sneharani, A. H., Karakkat, J. V., Singh, S. A. & Rao, A. G. A. (2010). Interaction of Curcumin with β -Lactoglobulin—Stability, Spectroscopic Analysis, and Molecular Modeling of the Complex. *J. Agric. Food Chem.* 58, 11130–11139.
241. Sneharani, A. H., Singh, S. A. & Appu Rao, A. G. (2009). Interaction of α S1 - Casein with Curcumin and Its Biological Implications. *J. Agric. Food Chem.* 57, 10386–10391.
242. Somchue W., Sermsri W., Shiowatana J. and Siripinyanond A., (2009). Encapsulation of α -tocopherol in protein-based delivery particles. *Food Res Int*, 42, 909-914.
243. Song Yi Koo, Kwang Hyun Cha, Dae-Geun Song, Donghwa Chung, Cheol-Ho Pan. (2013). Microencapsulation of peppermint oil in an alginate–pectin matrix using a coaxial electrospray system. *Institute of Food Science & Technology*. (49). doi.org/10.1111/ijfs.12358. 733-739p.
244. Song, S., Wang, Z., Qian, Y., Zhang, L. & Luo, E. (2012). The Release Rate of Curcumin from Calcium Alginate Beads Regulated by Food Emulsifiers. *J. Agric. Food Chem.* 60, 4388–4395.
245. Soottitawat A., Takayama K., Okamura K., Muranaka D., Yoshii H., Furuta T., Ohkawara M., Linko P., (2005). Microencapsulation of lmenthol by spray drying and its release characteristics, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 6, 163–170.
246. Sophie Rabeau, 2009. Étude d'un procédé continu de micro-encapsulation basé sur un micro-mélangeur. *Institut National Polytechnique de Lorraine*, 30-31p
247. Specos, J.J. Garcia, J. Tornesello, P. Marinao, Vecchia M.D., Tesoriero M.V.D., Hermida L.G., *Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg.*, 104, 653–658. (2010)
248. Stevanović M., Savić J., Jordović B., Uskoković D., 2007. *Biointerfaces*, 59, 215– 223.
249. Sun, S., Song, Y. & Zheng, Q. (2009). Rheological behavior of heat-induced wheat gliadin gel. *Food Hydrocolloids*, 23, 1054-1056.

250. Sun-Waterhouse D, Zhou J, Miskelly GM, Wibisono R, Wadhwa SS. (2011). Stability of encapsulated olive oil in the presence of caffeic acid. *Food Chem* 126:1049–56).
251. Sutaphanit P, Chitprasert P. 2014. Optimisation of microencapsulation of holy basil essential oil in gelatin by response surface methodology. *Food Chem* 150 :313–20.
252. Szente, Lajos et Szejtli, Jozsef. Cyclodextrins as food ingredients. *Trends in Food Science & Technology*, 2004, vol. 15, no 3, p. 137-142.
253. Tambade, PB, Sharma, M., Singh, AK et al. (2020). Linseed oil microcapsules prepared using soy protein isolate and modified starch: process optimization, characterization and release behavior in vitro *Agric Res* .<https://doi.org/10.1007/s40003-020-00461-8>
254. Tamer, C. E. & Çopur, Ö. U. 14 - Bioavailability and delivery of nutraceuticals by nanoparticles. In *Nutraceuticals* (ed. Grumezescu, A. M.) 535–591 (Academic Press, 2016). doi:10.1016/B978-0-12-804305-9.00014-2.
255. Tamm, F., Herbst, S., Brodkorb, A. & Drusch, S. (2016). Functional properties of pea protein hydrolysates in emulsions and spray-dried microcapsules. *Food Hydrocolloids*, 58, 204-214.
256. Tang, C.-H. & Li, X.-R. (2013). Microencapsulation properties of soy protein isolate and storage stability of the correspondingly spray-dried emulsions. *Food Research International*, 52, 419-428.
257. Thantsha, M.S., Labuschagne, P.W. & Mamvura, C.I. (2014). Supercritical CO₂ interpolymer complex encapsulation improves heat stability of probiotic bifidobacteria. *World J Microbiol Biotechnol* 30, 479–486p. <https://doi.org/10.1007/s11274-013-1465-3>.
258. Theron F., Anxionnaz-Minvielle Z., Le Sauze N. and Cabassud M., (2012) Transposition from a batch to a continuous process for microencapsulation by interfacial polycondensation. *Chem Engineer Proces*, 54, 42-54.
259. Thies C, 1973, The Reaction of Gelatin/Gum Arabic Coacervate Gels with Glutaraldehyde, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 44 (1), p. 133-141
260. Thompson, L.U. (2003). Flaxseed in human nutrition.
261. Tony Clifford, *Fundamentals of Supercritical Fluids*; Oxford University Press, New York (1989).
262. Toure, A. (2007). Microencapsulation and oxidative stability of ginger essential oil In maltodextrin/Whey protein isolate (MD/WPI). *International Journal of Dairy Science* 2387–392 .
263. Trifkovic K.T., Milasinovic N.Z., Djordjevic V.B., Kalagasidis Krusic M.T., Knezevic Jugovic Z.D., Nedovic V.A., Bugarski B.M., 2014. Chitosan microbeads for encapsulation of thyme (*Thymus serpyllum* L.) polyphenols. *Carbohydrate Polymers*, 111 : 901-907.

264. Trojanowska A; Nogalska A; Garcia R Valls¹; Giamberini M; Tylkowski B., 2017. Technological solutions for encapsulation. *Physical Sciences Reviews* volume: 2. Issue: 9, 3p.
265. Umeyama, H.; Morokuma. K. *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4400.
266. Vandamme, T., Denis Poncelet, Pascale Subra-Paternault. 2007. *La microencapsulation : des sciences aux technologies*. Edition Lavoisier. 348p.
267. Verica Đorđević, Adamantini Paraskevopoulou, Fani Mantzouridou, Sofia Lalou, Milena Pantić, Branko Bugarski, Viktor Nedović. (2016). *Encapsulation Technologies for Food Industry. Emerging and Traditional Technologies for Safe, Healthy and Quality Food*. Food Engineering Series. Springer, Cham. 329-382p.
268. Vimala Bharathi SK, Moses JA, Anandharamakrishnan C. (2018). Nano and Microencapsulation Using Food Grade Polymers. Dans: Gutiérrez T. (eds) *Polymers for Food Applications*. Springer, Cham. 357-400p.
269. Wang B., Adhikari B. et Barrow C.J., 2014. Optimisation of the microencapsulation of tuna oil in gelatin sodium hexametaphosphate using complex coacervation. *Food Chemistry*, 158: 358-365.
270. Wang L and C. L. Waller. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, *Trends in Food Science & Technology*, 17.300 – 312p.
271. Wang R., Tian Z. and Chen L., (2011). A novel process for microencapsulation of fish oil with barley protein. *Food Res Int*, 44, 2735-2741.
272. WANG, Z., JU, X., HE, R., YUAN, J. & ALUKO, R. E. (2015). Effect of high-pressure treatment on rapeseed protein micro-particle properties and gastrointestinal release behavior of the encapsulated peptides. *Food Research International*, 77, 549-555.
273. Watson, J.; Hopkins, N.; Roberts, J.; Steitz, J.; Weiner, A., 1987. *Molecular Biology of the Gene*, Benjamin Cummings, Menlo Park. 4, 189.
274. Whelehan M., Marison I.W., 2011, Microencapsulation using vibrating technology, *Journal of Microencapsulation*, vol. 28 (8), p. 669-688 40.
275. Wilson, N. et Shah, N.P. 2007. Micro-encapsulation des vitamines. Article de synthèse, *Ecole des sciences moléculaires, Université de Victoria, Australie*.
276. Xiao ZB, Liu WL, Zhu GY, Zhou RJ, Niu YW. 2014. Production and characterization of multinuclear microcapsules encapsulating lavender oil by complex coacervation. *Flavor Fragrance J* 29 :166–72.
277. XU, H. & ZHANG, G. (2014). Slow digestion property of microencapsulated normal cornstarch. *Journal of Cereal Science*, 60, 99-104.
278. XUE, F., LI, C., LIU, Y., ZHU, X., PAN, S. & WANG, L. (2013). Encapsulation of tomato oleoresin with zein prepared from corn gluten meal. *Journal of Food Engineering*, 119, 439-445.
279. Yang Y.Y., Chung T.S., Ng N.P., 2001. Morphology, drug distribution and in vitro release profiles of biodegradable polymeric microspheres containing protein

- fabricated by double emulsion solvent extraction/evaporation method, *Biomaterials*, 22, 231–241.
280. Yang ZM, Peng Z, Li JH, Li SD, Kong LX, Li PW, Wang QH. 2014. Development and evaluation of novel flavor microcapsules containing vanilla oil using complex coacervation approach. *Food Chem* 145:272–7.
281. Yasser Kerhaili. (2005), Encapsulation par extrusion de composé d'arôme dans des matrices solides à base d'amidon céréalier, Thèse de doctorat en Agroalimentaire. Génie des procédés.
282. Yeo Y., Bellas E., Firestone W., Langer R., Kohane D.S., 2005. Complex coacervates for thermally sensitive controlled release of flavor compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 : 7518 7525
283. Yong, Y. H. & Foegeding, E. A. (2010). Caseins: Utilizing Molecular Chaperone Properties to Control Protein Aggregation in Foods. *J. Agric. Food Chem.* 58, 685–693.
284. Yoo S.H., Song Y.B., Chang P.S. and Lee H.G., (2006), Microencapsulation of a-tocopherol using sodium alginate and its controlled release properties. *Int J Biol Macromol*, 38, 25-30.
285. Zhang K., Zhang H., Hu X., Bao S. et Huang H., 2012. Synthesis and release studies of microalgal oil containing microcapsules prepared by complex coacervation. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 89 : 61-66.
286. Zhi-Cheng Yao, Ming-Wei Chang, Zeeshan Ahmad, Jing-Song Li. (2016). Encapsulation of rose hip seed oil into fibrous zein films for ambient and on demand food preservation via coaxial electrospinning. Elsevier. (191) .doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.07.012. 115-123p.
287. Zhong Q., Jin M., Davidson P.M. and Zivanovic S.,(2009), Sustained release of lysozyme from zein microcapsules produced by a supercritical anti-solvent process. *Food Chem* 115, 697-700.
288. Zhu Y., 2007. Immobilized, S.T. Yang (Ed.), *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources*, Elsevier B.V., 373–396.
289. Zorilla, R., Liang, L., Remondetto, G. & Subirade, M. (2011). Interaction of epigallocatechin-3-gallate with β -lactoglobulin: molecular characterization and biological implication. *Dairy Sci. Technol.* 91, 629.
290. Zou, Q. et al. (2011). Microencapsulation of *Bifidobacterium bifidum* F-35 in reinforced alginate microspheres prepared by emulsification/internal gelation. *Int. J. Food Sci. Technol.* 46, 1672–1678.
291. Zuidam, N. J. & Heinrich, E. (2010). Encapsulation of Aroma. In *Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing* (eds. Zuidam, N. J. & Nedovic, V.) 127–160. Springer New York. Doi: 10.1007/978-1-4419-1008-0-5.

Annexes

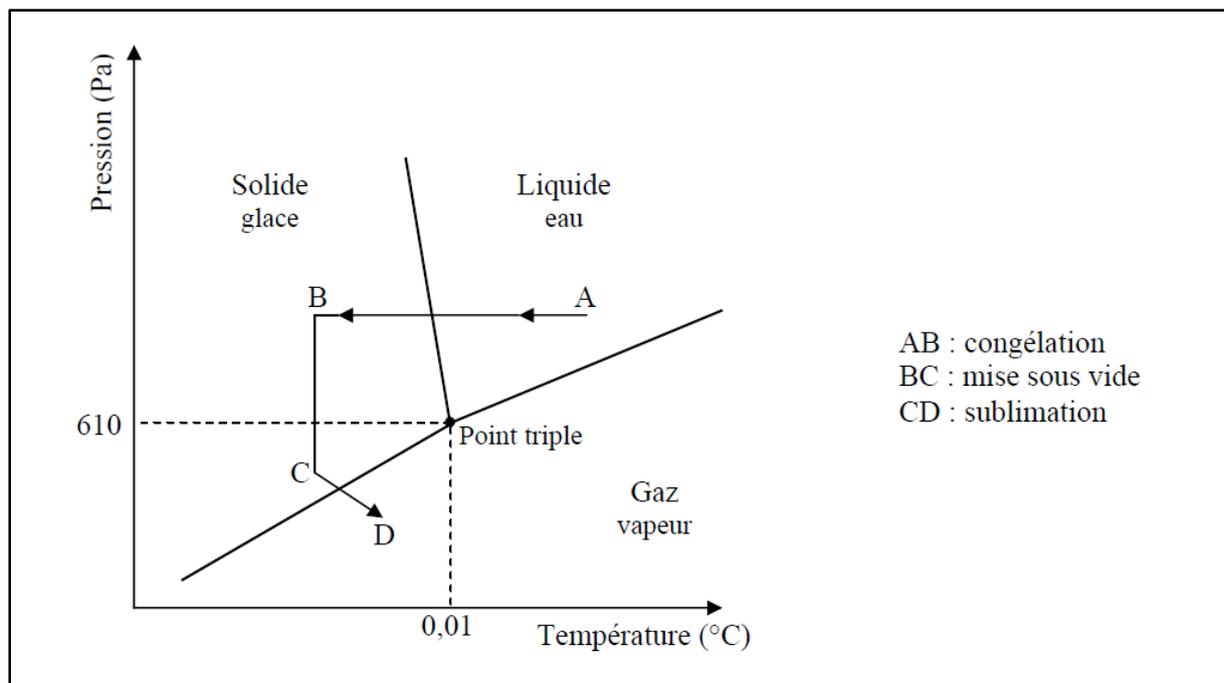
Annexe I : : Quelques exemples de composés encapsulés dans le domaine alimentaire avec les techniques utilisées. (Himed, 2018).

	Matériaux d'encapsulations	Matières actives	Techniques d'encapsulations	Intérêts d'encapsulations	Références
Acide gras – oméga 3	Polysaccharides solubles en soja /Amidon	L'huile de poisson	Granulation par pulvérisation	- Masquer le goût	Anwar et al 2011
	Lécithine /Chitosane	L'huile de thon	Séchage par pulvérisation	- Améliorer la dispersion en milieu aqueux.	Klinkesorn et al 2006
	Gélatine/ gomme arabique	L'huile de microalgue	Coacervation complexe	- Retarder et minimiser les dégradations oxydatives.	Zhang et al et al 2012
	Gélatine /gomme arabique	Acide gras	Coacervation complexe	- Permettre une libération contrôlée	Lamprecht et al 2001
	Hexametaphosphate gélatine / sodium	L'huile de thon	Coacervation complexe		Wang et al 2014

Antimicrobiennes	Gélatine / carboxmethcellulose	L'huile d'arbre à thé (huile théier)	Coacervation complexe	Masquer le goût - Améliorer la dispersion en milieu aqueux. - Retarder et minimiser les dégradations oxydatives. - Permettre une libération contrôlée	Perz lininana et al 2014
	Gelatine	La curcumine	Electrospray coaxial.		Gómez-Estaca et al., 2015).
Antioxydants	Gélatine / gomme arabique	L'huile de l'ail	Coacervation complexe	Permettre une libération prolongée - Diminuer l'évaporation - Réduire l'oxydation - Masquer l'odeur	Siow et Ong, 2013
	Microbilles de chitosane	Polyphénols de thym	Réticuline en émulsion		Trifkovic et al 2014
	Gélatine / gomme arabique	Huile	Coacervation complexe		Comunian et al 2013
	Lysozyme	Curcumine	Evaporation de solvant		Jilai et al 2019
Arômes	Gélatine / gomme arabique	L'huile aromatique	Coacervation complexe	-Transformer un liquide en solide - Protéger de l'oxydation et de l'évaporation - Permettre une libération contrôlée - Résister à la congélation	Yéo et al 2005
	Gélatine / gomme arabique	L'huile aromatique	Coacervation complexe		Leclercq et al 2009
Caroténoïdes	Amidon	Lycopene	Séchage par atomisation	Améliorer la stabilité envers l'oxygène, la lumière et la température - Permettre une dispersion en milieu aqueux	Rocha et al., 2012
	Protéines de lactosérum	Le β -carotène	Electrospray coaxial.		(López-Rubio et al., 2012),

Probiotiques	la poudre de lactosérum doux et de la gomme laque	<i>Lactobacillus reuteri</i>	Granulation en lit fluidisé	Améliorer la viabilité au cours des procédés de fabrication des produits alimentaires	Schell et Beermann., 2014
	Lactosérum doux	<i>Lactobacillus reuteri</i>	Séchage par atomisation	-Améliorer la survie dans le tractus gastro-intestinal	Huang et al., 2017
Colorants	Alginate	C-phycocyanine	Extrusion	Protéger de l'oxydation et de l'évaporation - Permettre une libération contrôlée	Pradeep et al., 2019

Annexe II : Les différentes phases de l'état de l'eau lors du procédé de lyophilisation.
(Madene, 2006).



Résumé

L'encapsulation trouve ses applications dans de nombreux domaines techniques, et en particulier le domaine alimentaire où elle incorpore les ingrédients alimentaires dans de petites capsules par la combinaison de deux disciplines de manière intime : la formulation et le génie des procédés. Les microcapsules offrent aux robots culinaires un moyen de protéger les composants alimentaires sensibles, de garantir contre la perte nutritionnelle, d'utiliser des ingrédients autrement sensibles, d'incorporer des mécanismes inhabituels ou à libération prolongée dans la formulation, de masquer ou de préserver les saveurs et les arômes, et de transformer les liquides en ingrédients solides faciles à manipuler. .

Le développement d'un procédé d'encapsulation requiert une démarche complexe qui consiste à choisir un type de procédé, définir les matières premières utilisables (matériaux centraux, matériaux d'encapsulations), étudier leur formulation et le procédé d'encapsulation.

Mots clés : Encapsulation, domaine alimentaire, procédés d'encapsulation, matériaux d'encapsulations, matériaux centraux.

Abstract

Encapsulation finds its applications in many technical fields and in particular the food field where it incorporates food ingredients in small capsules by the combination of two disciplines in an intimate way: formulation and process engineering. Microcapsules offer food processors a way to protect sensitive food components to ensure against nutritional loss, to use otherwise sensitive ingredients, to incorporate unusual or sustained release mechanisms into the formulation, to mask or preserve flavors and aromas, and to turn liquids into solid ingredients that are easy to handle manipulate.

The development of an encapsulation process requires a complex approach which consists in choosing a type of process, defining the usable raw materials (central materials, encapsulation materials), studying their formulation and the encapsulation process.

Key words: Encapsulation, food industry, encapsulation process, encapsulation materials, central materials.